

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID - TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL**

Thèse de Doctorat

SPECIALITE : GEOTECHNIQUE ENVIRONNEMENTALE

Présenté par :

Abd El Illah BEZZAR

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

Sujet de thèse:

**ETUDE DE LA DIFFUSION ET L'ADSORPTION DE CONTAMINANTS
DANS LES SOLS FINS : APPLICATION AUX SITES DE DECHARGES
DE LA REGION DE TLEMCEN**

Soutenu le **02 mai 2009** devant le jury composé de

M ^r A. KHELIDJ	Pr.	Univ. Nantes	Président
M ^r F. GHOMARI	Dr.	Univ. Tlemcen	Encadreur
M ^r H. MISSOUM	Dr.	Univ. Mostaganem	Examineur
M ^r M. FEHAM	Pr.	Univ. Tlemcen	Examineur
M ^r Y. HAREK	Dr.	Univ. Tlemcen	Examineur

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à mes parents. Je pense que me savoir au bout de mes peines vous fait plaisir, vous qui m'avez vu pousser, qui m'avez orienté et tout fait pour m'aider.

A ma femme Meryem.

A ma sœur Soumeyya et son mari Chawqi et ces enfants Chérifa Farihane, Yacine Abdellah et Imad Eddine smâin.

A mes frères Djelloul, Fethi, Hicham, Sidi Mohamed.

A mes tantes, mes oncles, mes cousines et mes cousins.

A tous mes amis

Abdelillah

REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord remercier mon directeur de thèse **Dr. GHOMARI Fouad** de l'Université de Tlemcen, qui a su encadrer et orienter mes travaux de recherche en me laissant suffisamment d'autonomie pour réaliser mes projets. Sa disponibilité, ses avis et ses longues discussions m'ont été d'une aide précieuse pour l'élaboration de ce travail. J'ai beaucoup appris avec lui.

Je tiens aussi à remercier et exprimer ma sincère et profonde gratitude au **Pr. KHELIDJ Abdelhafid** de l'Université de Nantes, pour son aide très précieuse qui m'a permis d'élaborer une grande partie de ce travail, d'avoir accepté de le juger et présider le jury de soutenance.

Que Messieurs les examinateurs **Pr. FEHAM Mohamed** de l'Université de Tlemcen, **Dr. MISSOUM Hanafi** de l'Université de Mostaghanem et **Dr. HAREK Yahia** de l'Université de Tlemcen, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir pris de leur temps en vue d'examiner mon mémoire de thèse et participer au jury de soutenance.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Denis FRANÇOIS** responsable de recherche à la division Eau et Environnement du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, de m'avoir accueilli pour effectuer mes essais d'adsorption. Je n'oublie pas de remercier aussi Messieurs **Gille DORMALE** et **Dominique DEMARRE** techniciens de laboratoire au sein du LCPC Nantes.

Un grand merci à l'équipe du laboratoire Mécanique Physique et Géosciences de l'Université du Havre, plus particulièrement à Monsieur **Pr. Hua Qing WANG** de m'avoir accueilli et Monsieur **Dr. TAÏBI Saïd** de m'avoir permis d'effectuer des essais de perméabilité dans son laboratoire.

Résumé

Durant les dix dernières années, avec l'avènement de nouvelles lois régissant la gestion des déchets en Algérie, l'enfouissement de ces derniers dans les CET est la solution arrêtée par le gouvernement.

Les pratiques, utilisées dans la conception des barrières étanches des CET, restent la minimisation de la conductivité hydraulique afin de réduire le flux d'écoulement. Cette approche est insuffisante car elle ne prend pas en considération l'effet de la diffusion moléculaire.

Les méthodes utilisées pour caractériser la diffusion des polluants dans les sols sont essentiellement des méthodes directes nécessitant la mesure de l'évolution des concentrations des contaminants en réalisant des analyses chimiques au droit de plusieurs points choisis dans le profil du corps d'épreuve ; ce qui demande de nombreux échantillons dont l'homogénéité reste de mise. Les méthodes non destructives récemment développées, permettent en revanche le suivi du profil de concentrations des contaminants dans l'espace et dans le temps sur un même corps d'épreuve, ce qui présente un gain en temps et en argent.

Le but de notre travail de recherche est d'étudier, dans un premier temps, la capacité d'adsorption des différents polluants présents dans les lixiviats de décharges par quelques matériaux de la région de Tlemcen utilisés comme barrière étanche. Nous développons, dans un deuxième temps, une méthode non destructive permettant la mesure de la diffusion dans ces matériaux, et ce en utilisant la relation entre la conductivité électrique mesurée au sein de matériaux chargés en diverses espèces chimiques et la concentration de ces espèces. L'effet de la saturation du sol support, de la concentration en différents polluants, de la fréquence du courant électrique et les dimensions des cellules de diffusion sur la mesure sont aussi examinés.

Mots clef : Décharge, diffusion, Conductivité électrique, transport, polluants, méthode non destructive.

Abstract

Over the last decade, waste disposal has become a particularly sensitive issue in Algeria. New legislation concerning landfill liner design has been adopted.

The design of landfill barrier system is generally based on perspective with a low hydraulic conductivity for minimizing flow of fluid through the bottom clay liner. This approach is not sufficient to assure minimisation of environmental impacts which substantial quantities of dangerous chemicals are moving by diffusion through clay landfill liners.

Traditional methods of landfill liner characterization involve soil sampling and chemical analysis, which are costly, destructive and time-consuming. New techniques are currently being investigated that aim to provide nondestructive liner characterisation.

This paper detail, in first, the sorption capacity of heavy metal by soil of Tlemcen landfill liners. We develop in second technical aspects associated with electrical conductivity measurements within landfill liners and presents experimental work to show the direct application of electrical techniques to track ionic movement through a liner under chemically induced flow. The relationship between the soil electrical conductivity and electrolyte concentration in interstitial pore fluid was determined. The conductivity measurements were used to quantify the pore fluid concentration and effective diffusion on liners. The effects of frequency, electrolyte concentration, saturation and shapes of cells on the conductivity measurement were explored.

Key words: landfill, diffusion, electrical conductivity, transport, pollutant, non-destructive test.

ملخص

لقد عرفت الجزائر في السنوات العشر الماضية تقدما ملحوظا في ميدان تسيير النفايات الصلبة . اختارت الحكومة الجزائرية تقنية تكديس هذه النفايات في مراكز التكديس التقني . نعتبر دوما في انجاز الطبقات العازلة في مراكز التكديس التقنية إن خفض نفاذية هذه الطبقات كافية لتقليل التدفق المياه الملوثة المنتجة في هذه المراكز . لكن هذه الطريقة غير كافية لأنها لا تأخذ بعين الاعتبار تأثير انتشار الجزيئية للأيونات الموجودة في المياه الملوثة .

إن المناهج المستعملة لتأهيل الانتشار الجزيئي في الطبقات العازلة هي مباشرة وتتميز بتعيين تركيز الجزيئات في هذه الطبقات بتحليلات كيميائية واستعمال عينات كثيرة من التربة . المناهج الغير مباشرة و الغير التدميرية المطورة حديثا تمكننا من متابعة تركيز الأيونات في عينة واحدة وذلك يساعدنا في اختصار الوقت و المال .

الهدف من هذة الأطروحة اولا دراسة قدرة تثبيت الجزيئات الموجودة في المياه الملوثة من طرف صلصالان محليان بامكانهما ان يستعملا كطبقات عازلة في مراكز التكديس التقنية بمنطقة تلمسان . و ثانيا قد طورنا طريقة تمكن من قياس انتشار الأيونات في الطبقات العازلة و ذلك باستعمال التواصل الكهربائي المقاس في التربة و التركيز الكيميائي للأيونات المذابة في السائل الموجود في التربة و قد درسنا ايضا تأثير اشباع التربة , تركيز الأيونات , التردد الكهربائي و كذلك الاشكال الهندسية وقياساتها لخلايا التي تحدد الانتشار الأيوني.

الكلمات المفتاحية : مراكز التكديس، الانتشار الجزيئي، التوصيل الكهربائي، الملوثات و الطرق الغير مدمرة.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1 :	
INTERACTIONS SOL-EAU-ELECTROLYTES	3

1.1 INTRODUCTION	4
1.2 PROPRIETES INDICE DES SOLS EN VUE DE LEUR SELECTION POUR LA CONSTRUCTION DES BARRIERES D'ETANCHEITE MINERALES	5
1.2.1 Granulométrie	5
1.2.1.1 Pourcentage de la fraction argileuse	6
1.2.1.2 Pourcentage d'éléments fins	7
1.2.1.3 Pourcentage d'éléments grossiers	7
1.2.2 Plasticité.....	9
1.2.2.1 Effet hydraulique	9
1.2.2.2 Effet géochimique.....	14
1.3 LES PROPRIETES DES ARGILES	16
1.3.1 Caractéristiques des argiles.....	16
1.3.2. Propriétés électriques	17
1.3.2.1. Origine des charges à la surface des particules argileuses.....	17
1.3.2.2. Conséquence de la présence de la charge à la surface des argiles	19
1. 3. 3. Sorption des polluants par les sols argileux	21
1. 3. 3.1 Introduction.....	22
1. 3. 3.2 Isothermes de sorption	25
1.4 INFLUENCE DES LIXIVIATS SUR LA CAPACITE TAMPON DU SOL	30
1.4.1 Introduction	30
1.4.2 Influence du lixiviat sur la capacité tampon du sol	30
1.5 MOBILITE DE POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES SOLS.....	37
1.5.1 Introduction	37
1.5.2 Sorption des polluants.....	38
1.5.2.1 Polluants anioniques	38
1.5.2.2 Polluants cationiques	41
1.5.2.3 Polluants métaux lourds	43
1.6 CONCLUSION	52

CHAPITRE 2 :

DIFFUSION DES POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES SOLS FINS 54

2. 1. INTRODUCTION	54
2. 2. DIFFUSION DANS LA SOLUTION LIBRE.....	55
2. 2. 1. Modes de diffusion	55
2. 2.1.1. Auto-diffusion	55
2. 2.1.2. Diffusion d'un traceur.....	56
2. 2.1.3. Diffusion d'un sel.....	56
2. 2.1.4. Contre-diffusion ou interdiffusion.....	56
2. 2. 2. Première loi de Fick (régime permanent)	57
2. 2. 3. Bases fondamentales d'autres lois de diffusion (régime permanent)	58
2.2.3.1 Condition idéale.....	58
2.2.3.2 Condition non idéale	61
2. 2. 4. Seconde loi de Fick (régime transitoire).....	67
2. 3. DIFFUSION A TRAVERS LE SOL.....	68
2. 3.1. Première loi de Fick (régime permanent)	69
2. 3.1.1 Effets de la réduction de la section transversale au transport des espèces chimiques	69
2. 3.1.2. Effets de la tortuosité sur le parcours de transport des espèces chimiques	70
2. 3.1.3. Autres effets	72
2.3.2. Seconde loi de Fick (régime transitoire).....	74
2.3.2.1. Diffusion d'espèces non réactives	75
2.3.2.2. Diffusion d'espèces réactives.....	75
2. 4. METHODES DE MESURE EN LABORATOIRE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIVE.....	77
2. 4.1 Introduction	77
2.4.2 Méthodes à régime permanent	77
2.4.2.1 Méthode classique	77
2.4.2.2 Méthode du temps de réponse	79
2. 4 .3 Méthodes à régime transitoire	81
2.4.3.1 Méthodes de la colonne.....	81
2.4.3.2. Méthode de la demi-cellule	85
2.4.3.3. Méthodes des réservoirs.....	86
2.4.4 Synthèse des méthodes de mesure du coefficient de diffusion effective et justification du type d'essai dans le programme expérimentale	91
2. 5. PARAMETRES INFLUENÇANT LES ESSAIS DE DIFFUSION.....	96
2.5.1 Introduction	96

2.5.2 Paramètres influençant les essais de diffusion	96
2.5.2.1 Teneur en eau de compactage	96
2.5.2.2 Méthode de compactage.....	97
2.5.2.3 Hauteur de l'éprouvette et durée d'essai	98
2.5.2.4 Composition chimique du lixiviat	100
2. 6. CONCLUSION ET COMMENTAIRES	101

CHAPITRE 3 :

COMPORTEMENT ELECTRIQUE DES MATERIAUX GRANULAIRES..... 103

3.1 INTRODUCTION.....	103
3.2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE, PERMITTIVITE DIELECTRIQUE	103
3.2.1 Les équations de l'électromagnétisme	103
3.2.1.1 Les équations de Maxwell dans le domaine temporel.....	104
3.2.1.2 Les relations constitutives	104
3.2.2 Paramètres effectifs et paramètres intrinsèques	105
3.2.2.1 La densité totale de courant.....	105
3.2.2.2 Les paramètres effectifs	107
3.2.2.3 Les paramètres électriques mesurés	107
3.2.2.4 Les paramètres microscopiques.....	109
3. 3 CONDUCTION ET POLARISATION : DESCRIPTION PHYSIQUE DES PHENOMENES.....	109
3.3.1 La conduction électrique	109
3.3.2.1 La polarisation électronique	111
3.3.2.2 La polarisation ionique	111
3.3.2.3 La polarisation dipolaire	111
3.3.2.4 La polarisation des charges d'espace.....	112
3.4 CONDUCTION ELECTRIQUE ET POLARISATION DIELECTRIQUE DANS UN MILIEU POREUX SATURE	114
3.4.1 Les grains.....	114
3.4.2 Les pores – Sols saturés	115
3.4.2.1 L'eau dans les pores	116
3.4.2.2 Conduction des solutions	116
3.4.2.3 Polarisation de l'eau libre.....	117
3.4.2.4 Effet du degré de saturation en eau	118
3.5 MESURES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES SUR LES SOLS FINS.....	119
3.5.1. Introduction	119
3.5.2 Milieux peu ou non argileux.....	119
3.5.3 Sables et grès argileux	121
3.5.3.1 Mesures à basses fréquences	121
3.5.3.2 Mesures à très hautes fréquences.....	121
3.5.3.3 Mesures en fonction de la fréquence	123
3.5.3.4 Effet de la saturation en eau	125

3.6. METHODES DE MESURES ELECTRIQUES	126
3.6.1 Introduction	126
3.6.2 Les méthodes de mesures des propriétés électriques en laboratoire	126
3.6.2.1 Les méthodes capacitives	126
3.6.2.2 La propagation libre	131
3.6.2.3 Cavités résonantes	132
3.6.2.4 La propagation guidée	133
3.6.2.5 Time Domain Reflectometry (TDR).....	138
3.6.2.6. CONCLUSION	139
3.7. CONCLUSION ET COMMENTAIRES	140

CHAPITRE 4 :

PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	140
------------------------------------	------------

4.1. INTRODUCTION.....	140
4.2. CARACTERISTIQUES DES SOLS UTILISES.....	142
4.2.1. Bentonite.....	142
4.2.2. Sable de Terga	142
4.2.3. Argile Tlemcen	143
4.3. ESSAI D'ADSORPTION.....	144
4.3.1. la préparation des lixiviats	144
4.3.2. Essais préliminaires.....	150
4.3.3. Essais batch	150
4.4. ESSAIS DE DIFFUSION.....	150
4.4.1. Essais de perméabilité.....	150
4.4.2. Préparation des cellules de diffusion	152
4.4.2.1. Réflexion et approche	152
4.4.4.2. Etapes de montage des cellules de diffusion cylindrique	155
4.5. CONCLUSION	159

CHAPITRE 5 :

RESULTATS ET INTERPRETATIONS	161
---	------------

5.1. INTRODUCTION.....	160
5.2. ESSAIS D'ADSORPTION	161
5.2.1. Introduction	161
5.2.2. Essais préliminaires.....	161
5.2.3. Essais Batch.....	162
5.2.4. Taux de fixation ou relargage des différents ions	163
5.3. ESSAIS DE DIFFUSION	166
5.3.1. Essais de perméabilité.....	166
5.3.2. Essais de diffusion	167
5.3.2.1 Introduction.....	167

5.3.2.2 Influence de la fréquence sur la mesure de la conductivité électrique du sol	167
5.3.2.3 Relation entre Concentration et conductivité électrique	170
5.3.2.4 Essais pour la détermination de la tortuosité	170
5.3.2.4 Ajustement de la cellule de 5 cm : Concentration NaCl 29,25 g/l ...	171
5.3.2.5 Ajustement de la cellule de hauteur 25 cm : Concentration NaCl 29,25 g/l.....	175
5.3.2.6 Ajustement de la cellule hauteur 25 cm : Concentration NaCl 117 g/l	177
5.3.2.7. Discussions des résultats de diffusion.....	179

5.4. CONCLUSION	180
------------------------------	------------

Conclusion générale	181
----------------------------------	------------

BIBLIOGRAPHIE	184
----------------------------	------------

ANNEXES	
----------------	--

Liste des figures

Figure 1.1 – Comparaison entre les dimensions des particules fines et grosses des sols (d'après MITCHELL, 1993).	5
Figure 1.2 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de la fraction argileuse (d'après BENSON <i>et col.</i> , 1994).....	6
Figure 1.3 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de bentonite ajouté à un sable limoneux (d'après DANIEL et KOERNER, 1995).....	6
Figure 1.4 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage d'éléments fins (d'après BENSON <i>et col.</i> , 1994).....	8
Figure 1.5 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de gravier ajouté à la kaolinite et aux rejets de mine (d'après SHELLEY et DANIEL, 1993).....	8
Figure 1.6 – a) Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de sable; b) Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de gravier	9
Figure 1.7 – Variation du volume total du sol en fonction du volume d'eau (d'après McCARTHY, 1998)	10
Figure 1.8 – a) Relation entre la conductivité hydraulique et la limite de liquidité; b) Relation entre la conductivité hydraulique et l'indice de plasticité (d'après BENSON <i>et col.</i> , 1994).....	12
Figure 1.9 – Diagramme de plasticité de Casagrande avec indication des zones où les sols sont acceptables, potentiellement acceptables ou non acceptables pour la construction des barrières d'étanchéité minérales (adaptée de MURRAY <i>et col.</i> , 1996 et CLARK et DAVIES, 1996)	13
Figure 1.10 – a) Relation entre la capacité d'échange cationique et la limite de liquidité; b) Relation entre la capacité d'échange cationique et l'indice de plasticité	15
Figure 1.11 – Représentation de la rétention des polluants par: a) adsorption; b) absorption; (d'après APPELO et POSTMA, 1993)	21
Figure 1.12 – Variation de la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de plusieurs cations métalliques en fonction du potentiel ionique des ions (McBRIDE, 1994)	24
Figure 1.13 – Représentation des trois types généraux des isothermes de sorption.....	26
Figure 1.14 – Représentation de l'isotherme de Langmuir.....	28
Figure 1.15 – Représentation de l'isotherme de Freundlich linéaire	28
Figure 1.16 – Variation théorique du pH du sol en fonction des concentrations d'acide ou de base ajouté (d'aprèsMcBRIDE, 1994).....	32
Figure 1.17 – Variation du pH de quatre sols argileux et d'une solution blanche en fonction de la concentration d'acide ajouté (d'après PHADUNGCHWIT, 1990)	34
Figure 1.18 – Variation de la capacité tampon de quatre sols argileux et d'une solution blanche en fonction de leur pH (d'après PHADUNGCHWIT, 1990)	35
Figure 1.19 – Variations de la rétention du plomb(a), du cuivre (b), du zinc (c) et du cadmium (d) en fonction du pH de quatre sols argileux (d'après PHADUNGCHWIT, 1990)	36
Figure 1.20 – Spéciation géochimique des métaux lourds (d'après BOURG, 1995)	37

Figure 1.21 – Processus contrôlant la solubilité, la disponibilité et la mobilité des polluants dans les sols (d’après McBRIDE, 1994).....	38
Figure 1.22 – Cycle de l’azote illustrant son comportement dans le système sol-lixivié (ANDERSON <i>et col.</i> , 1983).	39
Figure 1.23 – Distribution des espèces ioniques et moléculaires du cadmium en fonction du pH (d’après FULLER, 1977)	45
Figure 1.24 – Tendances de solubilité des métaux lourds en fonction du pH et d’Eh (en absence de matière organique solide et dissoute): a) principaux minéraux contrôlant la solubilité des métaux lourds; b) tendances d’augmentation de la solubilité (BOURG, 1995)	46
Figure 1.25 – Distribution des espèces ioniques et moléculaires du plomb en fonction du pH (d’après FULLER, 1977).....	49
Figure 1.26 – Distribution des espèces ioniques et moléculaires du zinc en fonction du pH (d’après FULLER, 1977)	51
Figure 2.1 - Schéma des principaux modes de diffusion	57
Figure 2.2 - Relation entre le coefficient de diffusion D_i^0 de plusieurs espèces chimiques et le potentiel ionique $ \varphi_i /\rho_i$ dans de l’eau à 25 °C (d’après QUIGLEY <i>et col.</i> , 1987a).....	60
Figure 2.3 – Représentation de l’effet du sol sur la diffusion: a) solution libre; b) milieu poreux (d’après HELFFERICH, 1995).....	68
Figure 2.4 - Représentation du concept de longueur effective dans le sol	70
Figure 2.5 - représentation schématique, illustrant les effets sur la diffusion relatifs à la nature des chemins tortueux dans un sol saturé, (d’après PORTER <i>et col.</i> , 1960).....	72
Figure 2.6 - Schéma de l’essai de diffusion à régime permanent selon la méthode classique.....	78
Figure 2.7 : Schéma de l’essai de diffusion à régime permanent selon la méthode du temps de réponse.....	80
Figure 2.8 – Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec concentration constante	83
Figure 2.9 – Cellule de diffusion à paroi rigide pour les essais réalisés à régime transitoire selon la méthode de la colonne.....	83
Figure 2.10 – Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec diminution de la concentration des espèces chimiques dans le réservoir d’alimentation	84
Figure 2.11 – Cellule de diffusion à paroi rigide pour les essais réalisés à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec diminution de la concentration	84
Figure 2.12 - Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode de la demi cellule	86
Figure 2.13 - Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode des deux réservoirs	87
Figure 2.14 – Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode du réservoir simple avec concentration constante des espèces chimiques dans le réservoir d’alimentation	90

Figure 2.15 – Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode du réservoir simple avec diminution de la concentration.....	90
Figure 2.16 – Cellule de diffusion à paroi rigide pour les essais réalisés à régime transitoire selon la méthode du réservoir simple	91
Figure 2.17 – Influence de la teneur en eau de compactage d’une kaolinite sur les valeurs du coefficient de diffusion effective.....	97
Figure 2.18 – Influence de la durée d’essai de diffusion sur les valeurs du coefficient de diffusion effective du chlorure et du zinc.....	99
Figure 2.19 – Influence de la hauteur des éprouvettes.....	99
Figure 2.20 – Variation des valeurs du coefficient de diffusion effective du lithium et du sodium en fonction de la racine carrée de la concentration chimique de la solution	100
Figure 3.1 - Dispersion diélectrique des différents types de polarisation	113
Figure 3.2 - Polarisation des liaisons OH de l’eau (H ₂ O).....	117
Figure 3.3 - Effet de la saturation sur la partie réelle de la permittivité diélectrique	118
Figure 3.4 - Mesures de permittivité diélectrique complexe sur des calcaires de carrière (origine France), saturés avec un électrolyte à 0,1 M NaCl.	120
Figure 3.5 - Mesures de la conductivité et de la permittivité diélectrique pour un grès Berea pour 4 salinités du fluide saturant les pores à pH=8.....	120
Figure 3.6 : Corrélation entre la conductivité en quadrature ($C_Q=2nf \epsilon$, où f est la fréquence de mesure, 30 Hz, et ϵ la permittivité diélectrique), et du paramètre d’argilosité Qv, pour des grès argileux.D’après Vinegar et Waxman (1984).....	121
Figure 3.7 - Mesures de la constante diélectrique par méthode TDR	122
Figure 3.8 - Partie réelle (figurés pleins) et partie imaginaire (figurés vides) de la constante diélectrique en fonction de la teneur volumique en eau.....	123
Figure 3.9 - Effet du type d’argile et du contenu en argile sur la constante diélectrique mesurée entre 10 kHz et 100 MHz.....	123
Figure 3.10 - Effet du type d’argile et du contenu en argile montmorillonite sur la conductivité électrique	124
Figure 3.11 - Effet du contenu en argile sur la réponse électrique et diélectrique de mélanges argile/sable.....	125
Figure 3.12 - Variation de la conductivité électrique σ en fonction de la fréquence	125
Figure 3.13 - Effet de la saturation en eau S_r , pour un grès argileux sur l’impédance	126
Figure 3.14 - Représentation schématique du dispositif à 2 électrodes et à 4 électrodes	128
Figure 3.15 - Représentation schématique de l’allure de données de résistivité classiques par un dispositif à deux électrodes.....	130
Figure 3.16 - Schéma d’un dispositif RCS (Radar Cross Section).....	132
Figure 3.17 - Schéma d’un arc NRL	132

Figure 3.18 - Schéma d'une cavité résonante.....	133
Figure 3.19 - Photographies d'une cavité résonante	133
Figure 3.20 - Principe de la méthode de mesure par une sonde coaxiale	135
Figure 3.21 - Géométries d'un guide d'onde et d'une ligne coaxiale.....	135
Figure 3.22 - Représentation schématique (en coupe) d'une ligne coaxiale.....	136
Figure 3.23 - Photographie du porte échantillon : conducteurs interne et externe.....	136
Figure 3.24 - Mesure en fonction de la fréquence de la permittivité et de la perméabilité d'un ferri-composite	136
Figure 3.25 - Représentation schématique d'un guide d'onde	137
Figure 3.26 - Photographie d'un guide d'onde	137
Figure 3.27 - Schéma d'un système de mesure de permittivité diélectrique d'un sol par TDR .	138
Figure 3.28 - Différentes sondes	139
Figure 3.29 - Bandes de fréquences et gammes de pertes diélectriques associées aux différentes méthodes de mesure de permittivité diélectrique.....	140
Figure 4.1 - Relation entre la capacité d'échange cationique et la surface spécifique totale de divers types de matériaux (d'après FANG <i>et col.</i> , 1986).....	143
Figure 4.2 - Variation de la concentration chimique de quelques paramètres des lixiviats réels durant les phases aérobies et anaérobies	144
Figure 4.3 - Schéma de l'essai de perméabilité à débit constant	151
Figure 4.4 - Schéma de la cellule cubique $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$	152
Figure 4.5 - Test de diffusion en cellule cubique $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$	153
Figure 5.1 - Évolution du pH en fonction du temps des deux matériaux.....	161
Figure 5.2 : Évolution de la conductivité électrique en fonction du temps des deux matériaux..	162
Figure 5.3 - Influence de la teneur en eau sur la conductivité électrique.....	168
Figure 5.4 - Influence de la concentration sur la conductivité électrique	169
Figure 5.5 - Variation de la conductivité électrique σ en fonction de la fréquence	169
Figure 5.6 - Relation entre concentration et conductivité électrique	170
Figure 5.7 - Variation conductivité électrique apparente du Mélange en fonction de la conductivité électrique de l'eau interstitielle	171
Figure 5.8 - schéma de la cellule cubique de dimensions $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$	172
Figure 5.9 - Ajustement des données avec l'équation analytique et un coefficient de diffusion de l'ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	172

Figure 5.10 - Ajustement des données avec l'équation analytique et un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	172
Figure 5.11 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	174
Figure 5.12 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	175
Figure 5.13 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	175
Figure 5.14 - schéma représentant la cellule de diffusion cylindrique de hauteur 25 cm	175
Figure 5.15 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	176
Figure 5.16 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	177
Figure 5.17 - schéma représentant la cellule de diffusion hauteur 45 cm	178
Figure 5.18 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	178

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Limites d'Atterberg de plusieurs minéraux argileux (d'après MITCHELL, 1993)	11
Tableau 1.2 : Valeurs des limites d'Atterberg et de la capacité d'échange cationique pour la construction de barrières performantes du point de vue hydraulique et géochimique	15
Tableau 1.3 : Classification des réseaux de couches des minéraux argileux	18
Tableau 1.4 : Origine des charges à la surface des différents types d'argiles	20
Tableau 1.5 : Structures de complexes cation-hydroxyde majeurs (d'après DRAGUN, 1988).....	24
Tableau 2.1 : Coefficients d'auto-diffusion et de traceur d'ions représentatifs dans de l'eau infiniment diluée à 25 °C (d'après SHACKELFORD, 1989).....	61
Tableau 2.2 : Coefficients de diffusion maximaux d'électrolytes simples représentatifs dans la solution libre à 25 °C (d'après ROBINSON <i>et col.</i> , 1959).....	64
Tableau 2.3 : Coefficients de diffusion d'électrolytes simples à divers concentrations dans la solution libre à 25 °C (d'après ROBINSON <i>et col.</i> , 1959).....	66
Tableau 2.4 : Définitions du coefficient de diffusion effective D_i^* (adapté de SHACKELFORD et DANIEL, 1991a).....	74
Tableau 2.5 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesure en laboratoire du coefficient de diffusion effective	93
Tableau 3.1 : Ordre de grandeur de la conductivité à basse fréquence et de la permittivité diélectriques à haute fréquence de quelques Matériau et de l'eau	115
Tableau 3.2 : Valeurs de conductivité et de permittivité diélectrique moyennes de certains Minéraux	115
Tableau 3.3 : Principaux types de méthodes de mesure de la permittivité diélectrique ϵ	139
Tableau 4.1 : Caractéristiques des matériaux utilisés.....	143
Tableau 4.2 : Concentration des différents polluants dans les lixiviats de décharges	147
Tableau 4.3 : Caractéristiques du lixiviat préparé.....	148
Tableau 4.4 : Comparaison des concentrations des polluants présent dans le lixiviat préparé et ceux récolté dans les références bibliographiques.....	149
Tableau 4.5 : Caractéristiques des solutions et dilution utilisé pour l'essai batch.....	149
Tableau 5.1 : Ajustements d'adsorption par les modèles Freundlich et Langmuir pour les deux matériaux.....	163
Tableau 5.2 : Paramètres d'adsorption Freundlich et Langmuir selon les références bibliographiques	164
Tableau 5.3 : Taux de fixation ou relargage des différents ions	165
Tableau 5.4 : Tableau récapitulatif des différentes configurations de mesures de perméabilité	167

Introduction générale

Dans le cadre du programme quinquennal de soutien à la croissance Economique 2005-2009, le gouvernement algérien a consacré 36,5 milliards de Dinars (l'équivalent de 425 M€) dont plus de 50% sont alloués aux deux programmes nationaux de Gestion des Déchets Solides Ménagers et déchets Spéciaux (PROGDEM) et (PNAGDES), tant les quantités produites sont estimées respectivement à 7 Mtonnes/ an pour les déchets ménagers et 282 000 tonnes/an pour les déchets spéciaux.

La solution technique, retenue par l'Algérie pour le traitement des déchets ménagers (sujet de notre intérêt) est l'enfouissement ; c'est pourquoi environ 50 centres d'enfouissement technique (CET) ont été réalisés. Cependant, la majorité des CET à peine construits, pose problème. En effet, l'essentiel des problèmes rencontrés se résume en l'infiltration des lixiviats, la contamination des nappes phréatiques et l'inadéquation des méthodes de traitement à la typologie des déchets. La limitation de ces nuisances n'est possible que par l'étanchéisation des fonds et flancs de décharges par des matériaux argileux, ayant des perméabilités inférieures à 10^{-9} m/s, qui réduisent la percolation des lixiviats et piègent de surcroît les contaminants présents dans ces lixiviats, ce qui a pour conséquence la réduction du risque de pollution des eaux souterraines.

Une nouvelle discipline s'appelant la *géotechnique environnementale* a vu le jour depuis plus d'une vingtaine d'années, portant un intérêt particulier aux mécanismes de transfert et aux menaces, que représentent les lixiviats produits dans les (CET), pour l'environnement. Les sols argileux compactés utilisés comme barrière étanche dans les CET présentent néanmoins un inconvénient, ils réduisent le transfert des contaminants sous gradient hydraulique ; en revanche, le mécanisme de transfert des polluants par diffusion moléculaire sous gradient de concentration devient important. Alors, il serait capital de considérer la migration des polluants par diffusion dans le dimensionnement des structures de confinement sur le fond et les flancs des CET.

Les méthodes classiques utilisées pour caractériser la diffusion des polluants dans les sols sont essentiellement des méthodes directes (destructives) nécessitant la mesure de l'évolution des concentrations des contaminants en réalisant plusieurs analyses chimiques dans les sols testés; cette démarche présente néanmoins quelques inconvénients : elle est très coûteuse et fortement consommatrice en temps.

Le problème en ces termes reste posé et c'est à ce titre que nous nous demandons s'il y a une alternative à ces méthodes.

Il est clair que depuis plus d'une décennie, le monde scientifique s'intéresse de plus en plus aux moyens d'investigation non destructifs où plusieurs manifestations scientifiques ont été organisées sur les moyens indirects développés en vue de mesurer les transferts dans les milieux poreux comme le matériau béton par exemple. A ce titre, un certain nombre de tentatives intéressantes ont été réalisées et qui nous ont inspirés.

Alors peut-on faire de même dans les sols argileux et suivre ainsi le transfert des polluants par diffusion en utilisant des méthodes non destructives ? Quelle serait la meilleure technique à utiliser pour la mesure ? Equiper des cellules de diffusion par des électrodes mesurant la conductivité électrique peuvent-elles nous donner des informations sur le mécanisme de transfert des polluants ?

Le travail que nous nous proposons d'élaborer se veut être une modeste contribution dont l'objectif est de tenter d'apporter des débuts de réponses à la majorité des questionnements que nous venons de poser.

Démarche utilisée :

Dans le cadre de cette recherche nous avons suivi la démarche suivante :

L'identification de deux matériaux de la région de Tlemcen, le premier est argileux (Ar) et utilisé déjà dans le centre d'enfouissement technique Saf Saf à Tlemcen (CET, exploité depuis peu de temps) et le deuxième est un mélange de sable de Tergha avec une bentonite industrielle de Maghnia (SB), en vue de choisir le matériau le plus approprié dans l'étanchéification des centres d'enfouissement technique.

L'étude de la capacité d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis des différents polluants présents dans les lixiviats de décharge nous permettra sans doute d'estimer le comportement et la mobilité des différents polluants susceptibles de diffuser à travers les barrières constituées par ces deux matériaux.

La proposition d'une méthode non destructive pour estimer la diffusion des polluants les plus mobiles dans nos matériaux, pouvant simuler correctement le phénomène de diffusion à travers les barrières argileuses des CET, est une idée intéressante qui mérite d'être développée.

Plan du mémoire :

Nous présentons dans le premier chapitre de ce travail, la phénoménologie des interactions sol-eau-électrolyte de façon à comprendre l'importance du système sol-lixiviat. Nous identifions les intervalles de variation de quelques propriétés (indice des sols fins, etc....) recommandés par différents auteurs en vue de leur utilisation pour la construction de barrières à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. L'objet aussi de ce chapitre est de présenter les caractéristiques des matériaux des barrières d'étanchéité utilisés dans les CET, qui influencent le plus leur capacité d'atténuation par rapport aux différents types de polluants anioniques, cationiques ainsi que les métaux lourds.

Le deuxième chapitre décrit les principes fondamentaux de la diffusion des polluants dans une solution libre (matrice poreuse inexistante), puis dans le sol. Nous décrivons les méthodes normalement utilisées au laboratoire pour étudier le transport des polluants par diffusion en présentant leurs avantages et inconvénients respectifs.

Le chapitre trois présente un certain nombre de notions importantes sur la conduction électrique et la polarisation diélectrique dans les matériaux granulaires. Nous commençons par introduire les paramètres qui peuvent être obtenus par les mesures électriques (la conductivité et la permittivité diélectrique), les relations qui les lient aux ondes électromagnétiques, et les phénomènes physiques dont ils sont l'expression. Les principaux mécanismes de la conduction et de la polarisation sont ensuite brièvement expliqués. Un état de l'art relatif aux différentes méthodes non destructives utilisées pour caractériser les propriétés des sols a été dressé.

Le quatrième chapitre décrit le Protocole expérimental adopté dans nos essais d'adsorption et diffusion, allant de la préparation des lixiviats au laboratoire. Ces essais d'adsorption où nous avons plus de 160 analyses chimiques sur les différents polluants étudiés. De plus, nous présentons l'approche méthodologique relative au choix de la forme des échantillons ainsi que les dimensions des cellules et la nature des électrodes équipant les cellules et enfin les essais de perméabilité.

Le chapitre cinq présente l'interprétation des résultats obtenus, relatifs aux taux d'adsorptions pour les deux matériaux étudiés ainsi que l'exploitation des résultats des différentes configurations d'essais de perméabilité. Une étude comparative des différentes formes de cellules a été menée en estimant les paramètres de diffusion.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale de l'ensemble des résultats tout en suggérant de nouvelles perspectives de recherche.

1.1 INTRODUCTION

Les sols fins, contenant un pourcentage significatif de minéraux argileux, sont les plus indiqués pour intégrer les structures de confinement des Centres de Stockage de Déchets (CSD) ayant comme objectif principal la minimisation de la migration des polluants, soit la protection des sols et des ressources en eau potable. On peut concevoir à priori que plus les pourcentages de la fraction fine et principalement des minéraux argileux actifs dans les sols sont élevés et plus le transport des polluants par advection et diffusion est faible et leur atténuation est importante.

Cependant, les mêmes propriétés qui font que les sols fins sont particulièrement adaptés à la construction des barrières d'étanchéité hydro-géochimique performantes, sont celles-là mêmes qui peuvent conférer à ces sols une plus grande sensibilité aux interactions avec les lixiviats produits dans les CSD. L'étude de la compatibilité ou de l'évolution des performances des sols fins à court et long terme vis-à-vis des lixiviats est ainsi de la plus grande importance si l'on veut prévoir le comportement des barrières d'étanchéité minérales, dites barrières passives. Dans la liste des effets potentiellement négatifs des interactions sol-lixiviat, l'augmentation de la conductivité hydraulique de la barrière occupe une place majeure.

L'importance des interactions sol-lixiviat et de leurs conséquences sur la performance des barrières d'étanchéité a conduit au développement de protocoles (BOWDERS et col., 1986; PEIRCE et WITTER, 1986; DANIEL, 1994) dont l'objectif principal est d'estimer la compatibilité sol-lixiviat.

Dans ce contexte, il est utile d'étudier dans le détail la phénoménologie des interactions sol-eau-électrolyte de façon à comprendre l'importance du système sol-lixiviat. Aussi, dans ce chapitre, nous présentons les intervalles de variation de quelques propriétés indice des sols fins recommandés par différents auteurs en vue de leur utilisation pour la construction de barrières à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. Nous abordons plus en détail les caractéristiques des principaux types de minéraux argileux et la nature des forces qui agissent entre leurs particules.

L'objet aussi de ce chapitre est de présenter les caractéristiques des matériaux des barrières d'étanchéité des CSD qui influencent le plus leur capacité d'atténuation par rapport aux différents types de polluants anioniques, cationiques et les métaux lourds.

1.2 PROPRIETES INDICE DES SOLS EN VUE DE LEUR SELECTION POUR LA CONSTRUCTION DES BARRIERES D'ETANCHEITE MINERALES

Dans la sélection des sols en vue de la construction des barrières d'étanchéité minérales, une première étape doit être consacrée à vérifier que leurs granulométrie et plasticité s'inscrivent dans des intervalles de variation recommandés par différents auteurs. Ces critères simples de sélection d'un sol sont utiles dans la phase préliminaire d'une étude. Dans cette section, nous précisons ces intervalles de variation et présentons les corrélations entre la granulométrie et la conductivité hydraulique et entre les limites d'Atterberg et la conductivité hydraulique.

1.2.1 Granulométrie

La mesure de la dimension des particules (grains) est la première des opérations de classification d'un sol. Les sols les plus indiqués pour la construction des barrières d'étanchéité dans les CSD sont ceux constitués d'un pourcentage élevé d'éléments fins, en particulier de fraction argileuse et de minéraux argileux actifs. Grâce à l'expérience acquise, plusieurs auteurs (D'APPOLONIA, 1980; EKLUND, 1985; DANIEL, 1990; SHAKOOR et COOK, 1990; KENNEY et col., 1992; BENSON et col., 1994, DANIEL et KOERNER, 1995) ont présenté le pourcentage minimum ou les gammes de variation les plus indiquées pour la composition granulométrique des sols en vue de leur utilisation dans la construction de structures de confinement des déchets.

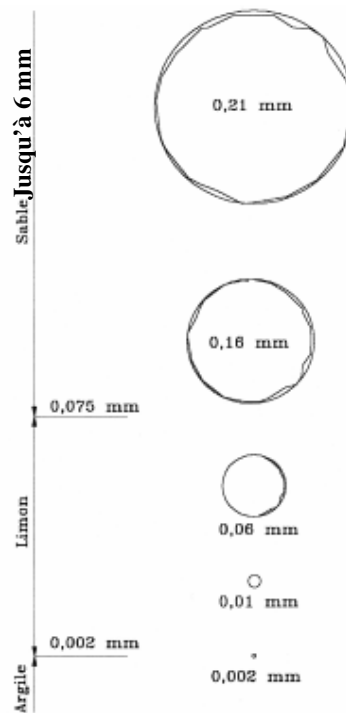


Figure 1.1 – Comparaison entre les dimensions des particules fines et grosses des sols (d'après MITCHELL, 1993).

1.2.1.1 Pourcentage de la fraction argileuse

BENSON *et col.* (1994) ont mis en évidence l'influence du pourcentage de la fraction argileuse (diamètre des particules inférieur ou égal à 0,002 mm,) sur la conductivité hydraulique des sols. La corrélation fraction argileuse-conductivité hydraulique qu'ils ont obtenu suggère que les sols qui permettront, en principe, la construction de barrières à conductivité hydraulique k inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s doivent être constitués d'au moins 10 à 20% de fraction argileuse (Figure 1.2). Pour aboutir au même objectif, EKLUND (1985) a mentionné, en se basant sur l'étude de MATRECON réalisée en 1980, qu'un sol doit être constitué d'au moins 25 à 28% de fraction argileuse.

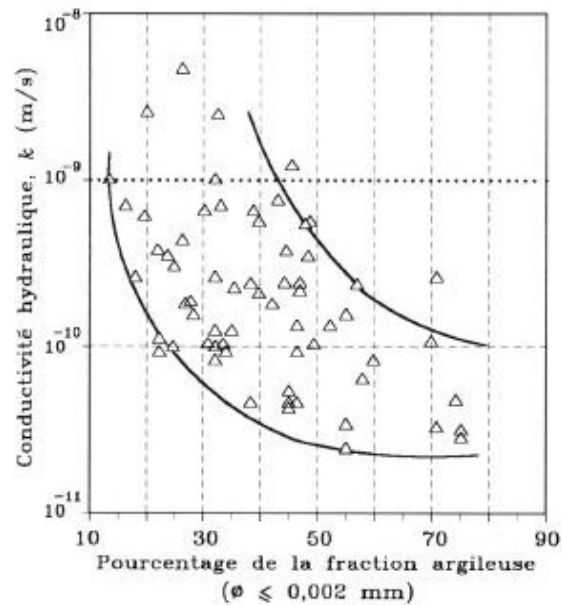


Figure 1.2 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de la fraction argileuse (d'après BENSON *et col.*, 1994).

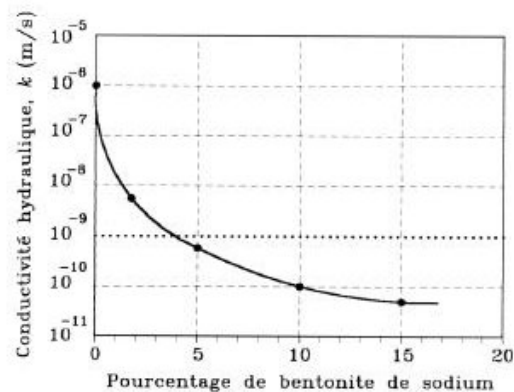


Figure 1.3 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de bentonite ajouté à un sable limoneux (d'après DANIEL et KOERNER, 1995).

DANIEL et KOERNER(1995) a vérifié expérimentalement que l'ajout de bentonite à un sable limoneux a diminué substantiellement la conductivité hydraulique de ce matériau. Ainsi, l'ajout de bentonite jusqu'à 8% (par rapport à la masse totale de sable limoneux) a conduit à la diminution de la conductivité hydraulique du sable limoneux de 1×10^{-6} m/s à 1×10^{-10} m/s (Figure 1.3). Au-delà de ce pourcentage, il n'a pas été observé de réduction de la conductivité hydraulique.

Les résultats obtenus par DANIEL et KOERNER (1995) sont cohérents avec ceux obtenus par KENNEY *et col.* (1992). Ces auteurs ont compacté des mélanges de sable et de bentonite à différentes teneurs en eau w et ont constaté que pour des mélanges compactés à des teneurs en eau supérieures à la teneur en eau optimum Proctor normal w_{OPN} , la conductivité hydraulique diminuait fortement pour de faibles augmentations du pourcentage de bentonite lorsque celui-ci restait inférieur à 12%. Au-delà, la conductivité hydraulique restait insensible à une augmentation de ce pourcentage.

1.2.1.2 Pourcentage d'éléments fins

Le pourcentage d'éléments fins (argile et limon) des sols (diamètre des particules inférieur ou égal à 0,075 mm, selon ASTM D 653) est également un indicateur de la possibilité ou non de construire des barrières d'étanchéité à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s.

BENSON et col. (1994) ont observé qu'un pourcentage d'éléments fins supérieur à 50% peut être suffisant pour la construction de barrières à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s (Figure 1.4) alors que DANIEL (1990) a recommandé un pourcentage d'au moins 30% d'éléments fins. D'APPOLONIA (1980) a constaté que la conductivité hydraulique de mélanges sol-bentonite diminuait quand le pourcentage d'éléments fins du sol augmentait, et ce même lorsque ce pourcentage était déjà élevé (supérieur à 30%).

1.2.1.3 Pourcentage d'éléments grossiers

SHELLEY et DANIEL (1993) ont mis en évidence l'influence du pourcentage de graviers (diamètre des particules inférieur ou égal à 76,2 mm et supérieur à 4,75 mm, selon ASTM D 653) sur les conductivités hydrauliques de la kaolinite et de rejets de mine. Les mélanges gravier-kaolinite et gravier-rejets ont été compactés à plusieurs teneurs en eau: la figure 1.5 montre que, pour les deux types de mélanges, la conductivité hydraulique est inférieure à 1×10^{-9} m/s dès que le pourcentage de gravier reste inférieur à près de 60% mais elle augmente significativement lorsque ces pourcentages dépassent les 60%.

SHAKOOR et COOK (1990) ont compacté des mélangés de sol peu plastique (limite de liquidité w_L inférieure à près de 35%, selon AIGI, 1981) et de gravier en faisant varier le pourcentage de gravier et les teneurs en eau, légèrement inférieures à l'optimum Proctor

normal. Les résultats ont indiqué une légère augmentation de la conductivité hydraulique pour des pourcentages de gravier inférieurs à 50% et une augmentation importante au delà.

Les recherches de SHELLEY et DANIEL (1993) et SHAKOOR et COOK (1990) suggèrent que pour des pourcentages en gravier inférieurs à 50%, les éléments fins remplissent les vides entre les graviers et contrôlent la conductivité hydraulique du mélange.

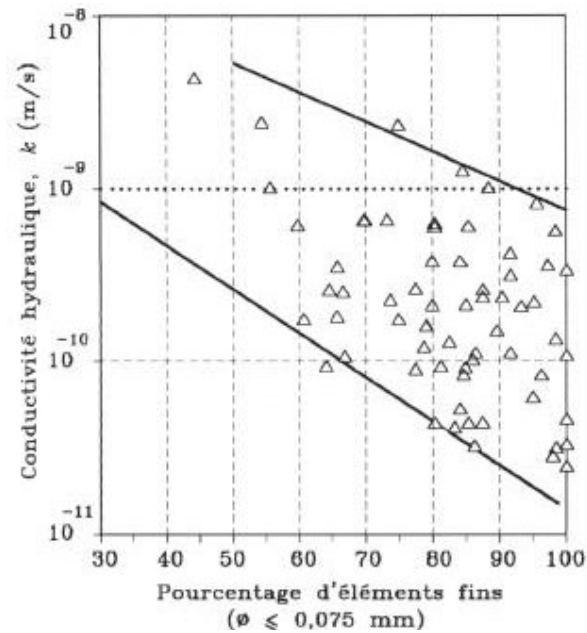


Figure 1.4 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage d'éléments fins (d'après BENSON *et col.*, 1994).

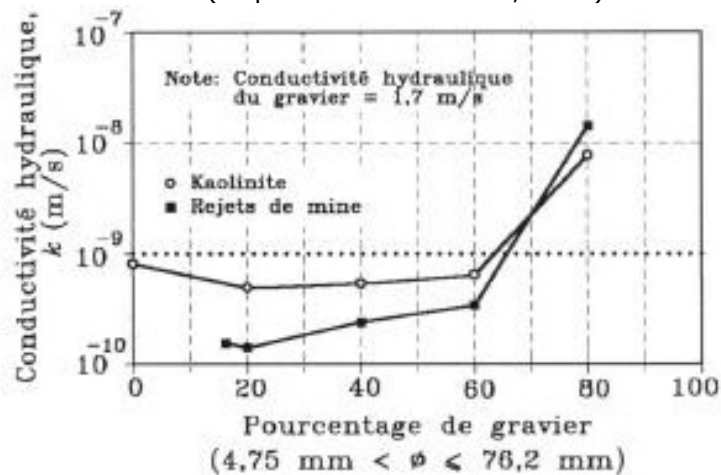


Figure 1.5 – Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de gravier ajouté à la kaolinite et aux rejets de mine (d'après SHELLEY et DANIEL, 1993).

Suite à l'étude d'un grand nombre de barrières d'étanchéité minérales, BENSON *et col.* (1994) ont obtenu des relations entre la conductivité hydraulique et les pourcentages de sable

(diamètre des particules inférieur ou égal à 4,75 mm et supérieur à 0,075 mm, selon ASTM D 653) et gravier (figure 1.6) qui montrent que, lorsque les pourcentages de gravier et de sable augmentaient, la conductivité hydraulique présentait une augmentation moins accentuée que sa diminution observée lorsque les pourcentages de la fraction argileuse (figure 1.2) et des éléments fins (figure 1.4) augmentaient.

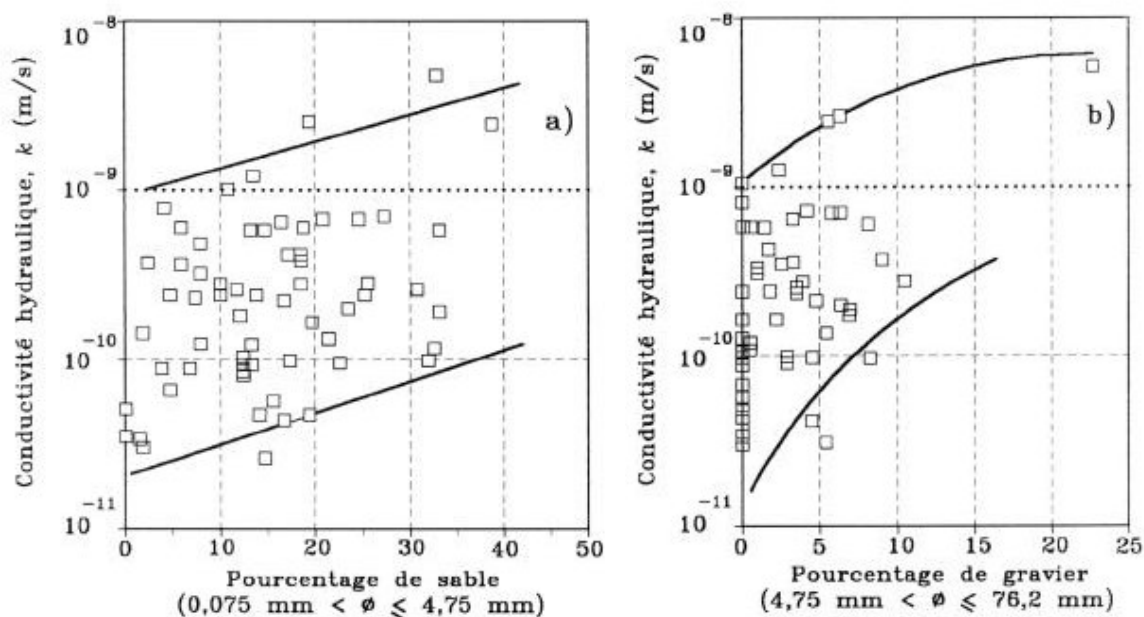


Figure 1.6 – a) Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de sable; b) Relation entre la conductivité hydraulique et le pourcentage de gravier (d'après BENSON *et col.*, 1994).

1.2.2 Plasticité :

1.2.2.1 Effet hydraulique :

Selon sa teneur en eau, un sol se présente suivant des consistances variables pour lesquelles on peut distinguer quatre états: liquide, plastique, solide avec retrait et solide sans retrait (Figure 1.7). En réalité, le sol passe graduellement d'un état à l'autre et les frontières respectives ne sont définies que conventionnellement par les limites d'Atterberg: 1) limite de liquidité w_L ; 2) limite de plasticité w_P ; 3) limite de retrait w_S (Figure 1.7).

L'indice de plasticité $I_P = w_L - w_P$ (Figure 1.7) donne l'étendue, en teneur en eau, de la plage de plasticité du sol et permet d'apprécier son degré de plasticité.

La plasticité des sols dépend fondamentalement du pourcentage et de la nature minéralogique des particules argileuses présentes: les valeurs des limites d'Atterberg informent donc qualitativement sur le pourcentage de la fraction argileuse dans les sols et sur leur composition minéralogique. Pour des sols ayant le même pourcentage de

particules argileuses, la plasticité sera d'autant plus grande que les particules sont plus actives. Les quelques facteurs pouvant influencer la plasticité des sols sont: a) les dimensions des particules; b) leur histoire géologique; c) la nature des cations échangeables; d) la composition chimique de la solution interstitielle.

Le Tableau 1.1 présente les intervalles de valeurs des limites d'Atterberg pour plusieurs minéraux argileux. En général, l'attapulgite et la montmorillonite correspondent aux argiles les plus plastiques, les illites sont moyennement plastiques et les kaolinites sont les moins plastiques. En principe, plus la limite de liquidité et la limite de plasticité des sols sont élevées, plus le gonflement et le retardement des polluants sont élevés et plus le transport des polluants par advection et diffusion sont faibles.

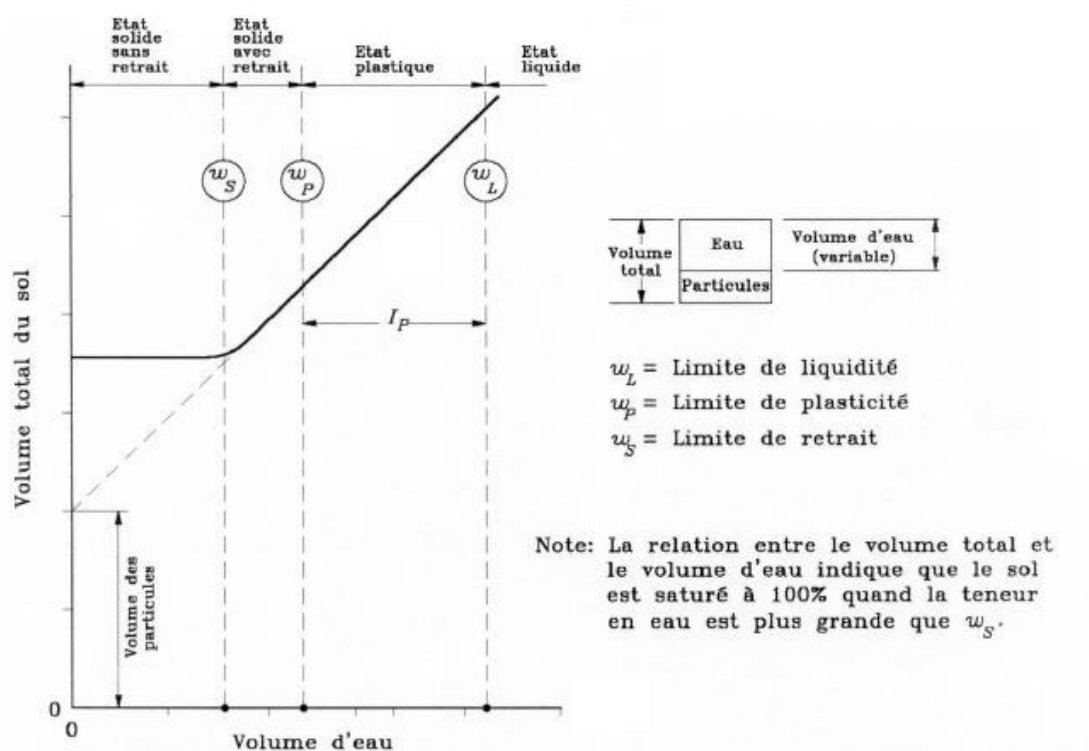


Figure 1.7 – Variation du volume total du sol en fonction du volume d'eau (d'après McCARTHY, 1998).

Plusieurs auteurs (MATRECON, 1980; NRA, 1989; MURRAY *et col.*, 1992; DANIEL, 1990; BENSON *et col.*, 1994; DANIEL et KOERNER, 1995) ont cherché à définir les intervalles de variation des limites d'Atterberg des sols les plus indiqués à la construction de barrières d'étanchéité minérales.

LAMBE (1954) a étudié la conductivité hydraulique de différentes argiles et a constaté l'existence d'une relation directe entre la conductivité hydraulique et la plasticité. Les valeurs obtenues ont montré que pour un indice des vides déterminé, la montmorillonite sodique avait la conductivité hydraulique la plus basse, suivie successivement de la

montmorillonite calcique, de l'attapulgite et de la kaolinite. La plasticité de ces argiles diminue selon l'ordre suivant: montmorillonite sodique > montmorillonite calcique > attapulgite > kaolinite (Tableau 1.1).

MESRI et OLSON (1971) ont déterminé la conductivité hydraulique de trois argiles différentes et ont obtenu la séquence suivante: kaolinite ($k = 1,5 \times 10^{-8}$ m/s) > illite ($k = 2,0 \times 10^{-11}$ m/s) > montmorillonite ($k = 1,0 \times 10^{-13}$ m/s).

DANIEL (1990) a suggéré que les sols dont l'indice de plasticité est supérieur ou égal à 10 permettent, en principe, la construction de barrières d'étanchéité ayant une conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. Cet auteur note, néanmoins, que certains sols ayant un indice de plasticité inférieur à 10 peuvent être également utilisés. Il cite à ce propos qu'ALBRECHT et CARTWRIGHT (1989) ont obtenu des valeurs de conductivité hydraulique *in situ* égales à 8×10^{-10} m/s pour un sol ayant un indice de plasticité égal à 7.

TABLEAU 1.1
Limites d'Atterberg de plusieurs minéraux argileux (d'après MITCHELL, 1993)

Minéral	Limite de liquidité w_L (%)	Limite de plasticité w_P (%)	Limite de retrait w_S (%)
Montmorillonite ⁽¹⁾	100-900	50-100	8,5-15
Nontronite ^{(1), (2)}	37-72	19-27	
Illite ⁽³⁾	60-120	35-60	
Kaolinite ⁽³⁾	30-110	25-40	25-29
Halloysite hydratée (1)	50-70	47-60	
Halloysite déshydratée (3)	35-55	30-45	
Attapulgite (4)	160-230	100-120	
Chlorite (5)	44-47	36-40	
Allophane (non séchée)	200-250	130-140	

(1) Les valeurs les plus élevées correspondent aux ions monovalents et les valeurs les plus basses aux ions divalents et trivalents.

(2) Tous les échantillons ont 10% d'argile et 90% de sable et limon.

(3) Les valeurs les plus élevées correspondent aux ions divalents et trivalents et les valeurs les plus basses aux ions monovalents.

(4) Diverses formes ioniques.

(5) Certaines chlorites ne sont pas plastiques.

BENSON *et col.* (1994) ont mis en évidence les variations de la conductivité hydraulique en fonction de la limite de liquidité et de l'indice de plasticité. La Figure 1.8 montre que la conductivité hydraulique tend à diminuer quand la limite de liquidité et l'indice de plasticité augmentent. En particulier, la conductivité hydraulique diminue d'une façon significative quand la limite de liquidité augmente de 20 à 50% puis atteint une valeur pratiquement constante au-delà (Figure 1.8a). De même, la conductivité hydraulique diminue fortement quand l'indice de plasticité augmente de 10 à 30 puis atteint au-delà une valeur pratiquement constante (Figure 1.8b).

Les auteurs considèrent que les sols ayant une limite de liquidité supérieure ou égale à 20% et un indice de plasticité supérieur ou égal à 7 permettront probablement la construction de barrières d'étanchéité ayant une conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. Néanmoins, la Figure 1.8 indique que ces critères ne conduisent pas nécessairement à une valeur de la conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s.

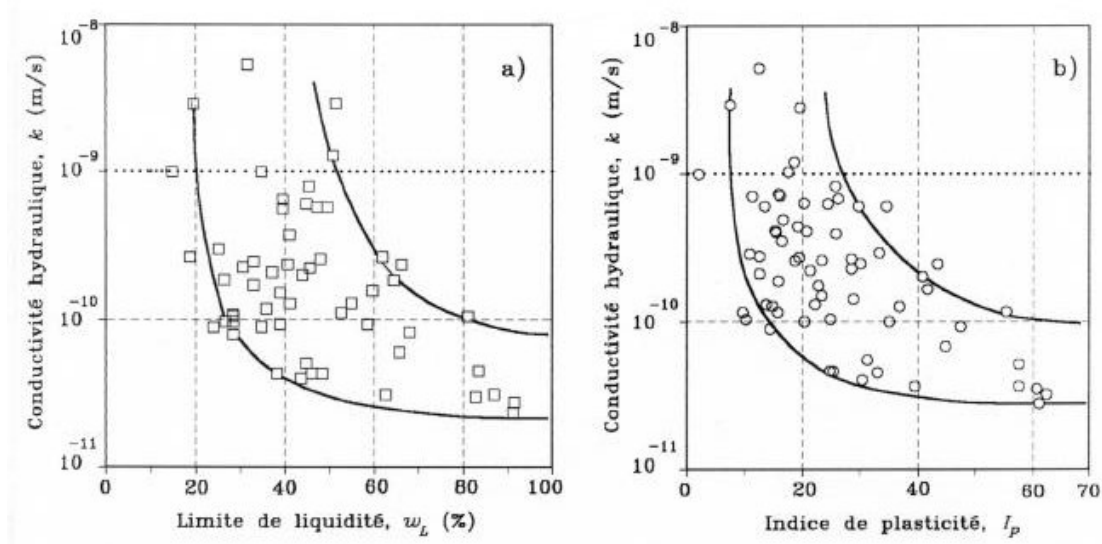


Figure 1.8 – a) Relation entre la conductivité hydraulique et la limite de liquidité; b) Relation entre la conductivité hydraulique et l'indice de plasticité (d'après BENSON et col., 1994).

DANIEL et KOERNER (1995) ont conclu que les sols dont l'indice de plasticité est inférieur à 7-10 ou supérieur à 30-40 ne sont pas indiqués pour la construction de barrières d'étanchéité à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. Les sols ayant un indice de plasticité inférieur à 7-10 contiennent des pourcentages de fraction argileuse et de particules argileuses faibles et sont peu plastiques. La contribution du compactage de couches de sols de cette nature reste marginale pour la construction de dispositifs de confinement à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. Les sols ayant un indice de plasticité supérieur à 30-40 ont tendance à former des mottes rigides quand ils sont secs et des mottes molles quand ils sont humides, ce qui constitue des problèmes de traficabilité des engins de compactage.

Selon MATRECON (1980), les sols les plus indiqués pour la construction de barrières d'étanchéité doivent présenter une limite de liquidité comprise entre 35 et 60% et un indice de plasticité compris entre 15 et 30. NRA (1989) a également publié quelques principes généraux relatifs à la présélection des sols en se basant sur les valeurs des limites d'Atterberg. Pour cet organisme, la limite de liquidité doit être inférieure à 90% et l'indice de plasticité inférieur à 65. Dans cette étude, aucune référence aux valeurs minimales de la limite de liquidité et de l'indice de plasticité n'ont été faites. MURRAY et col. (1992) ont introduit dans la classification développée par NRA le concept de valeur

minimale pour l'indice de plasticité en recommandant que sa valeur doit être supérieure à 12. La Figure 1.9 indique, sur le diagramme de plasticité de Casagrande, les zones où les sols sont acceptables, potentiellement acceptables ou non acceptables pour la construction de barrières d'étanchéité minérales. On constate, d'une part, que la valeur maximale de l'indice de plasticité indiquée par NRA est substantiellement supérieure à celles recommandées par MATRECON (1980) et DANIEL et KOERNER (1995) et que, d'autre part, la valeur maximale de la limite de liquidité indiquée par NRA est substantiellement supérieure à celle recommandée par MATRECON (1980). A l'inverse, on constate que les intervalles de variation de l'indice de plasticité recommandés par MATRECON (1980) et DANIEL et KOERNER (1995) sont pratiquement identiques.

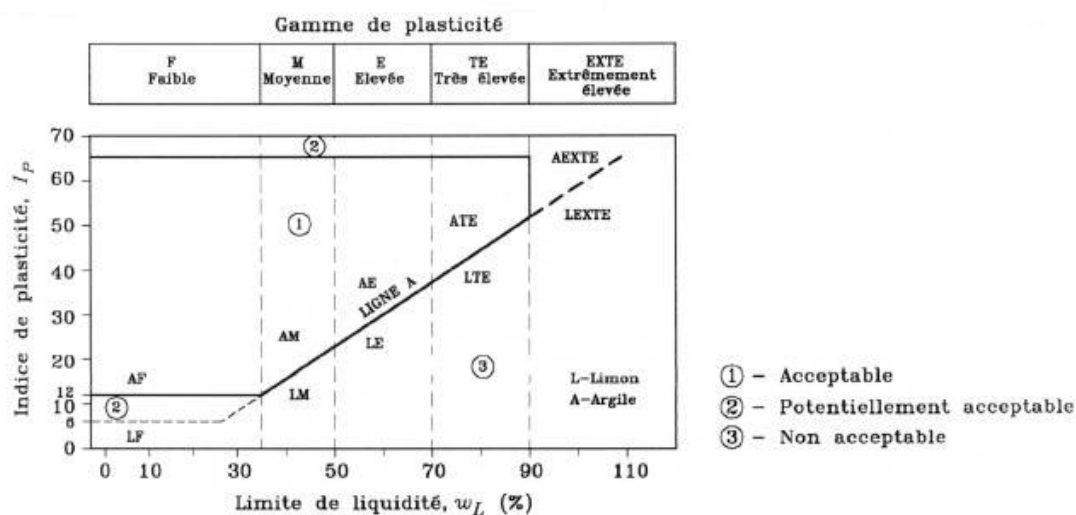


Figure 1.9 – Diagramme de plasticité de Casagrande avec indication des zones où les sols sont acceptables, potentiellement acceptables ou non acceptables pour la construction des barrières d'étanchéité minérales (adaptée de MURRAY *et col.*, 1996 et CLARK et DAVIES, 1996).

Les résultats présentés ont permis d'identifier les intervalles de variation de la granulométrie et des limites d'Atterberg des sols les plus indiqués pour la construction de barrières d'étanchéité à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s. Cependant, la minimisation de la migration de polluants à travers des barrières minérales est déterminée, non seulement par l'étanchéité advective, mais également par l'étanchéité diffusive et le retardement des polluants. Il conviendrait alors de se poser la question suivante: les sols ayant leurs granulométrie et limites d'Atterberg s'inscrivant dans des intervalles de variation recommandés pour être efficaces au niveau de l'étanchéité advective seront-ils également performants pour le retardement des polluants?

1.2.2.2 Effet géochimique :

Dans toute la bibliographie recensée, aucune étude ne définit les caractéristiques des sols à étudier ou ne précise leurs intervalles de variation recommandés pour une présélection des sols permettant la construction de barrières performantes dans le retardement des polluants. Néanmoins, il est reconnu que la capacité d'échange cationique (CEC) peut jouer un rôle très significatif: plus la capacité d'échange cationique est élevée, plus le retardement des polluants est grand. Ainsi, la capacité d'échange cationique est une caractéristique chimique des sols qui pourra, dans la phase préliminaire d'une étude, être utilisée dans la sélection d'un sol en vue de son utilisation pour la construction de barrières d'étanchéité ayant la capacité de minimiser par atténuation la migration des polluants.

CHAMAYOU et LEGROS (1989) ont classé la capacité d'échange cationique des sols comme étant très basse quand celle-ci est inférieure à 10 meq/100g, basse entre 10 et 15 meq/100g, moyenne entre 15 et 20 meq/100g et élevée entre 20 et 25 meq/100g.

En utilisant les droites de régression linéaire obtenues sur une base de données expérimentales publiées par FARRAR et COLEMAN (1967), FANG, 1987 et COKCA et BIRAND (1993) et relatives à la variation de la capacité d'échange cationique en fonction de la limite de liquidité, d'une part, et de l'indice de plasticité, d'autre part (Figure 1.10), on a estimé la capacité d'échange cationique pour une limite de liquidité égale à 20% et un indice de plasticité égale à 7 (valeurs minimales recommandés par BENSON et col., 1994 pour la construction de barrières d'étanchéité à conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s) (Tableau 1.2). La capacité d'échange cationique obtenue pour toutes les régressions linéaires se situe entre 4,2 et 7,3 meq/100g. En considérant la classification de CHAMAYOU et LEGROS (1989), on constate que la capacité d'échange cationique des sols doit être très basse quand la limite de liquidité est égale à 20% et l'indice de plasticité égal à 7. En principe, on peut conclure qu'une barrière construite avec un sol présentant ces propriétés indice ne serait sûrement pas performante dans le retardement des polluants, bien que la conductivité hydraulique respecte les exigences réglementaires de la plupart des pays.

Le Tableau 1.2 indique aussi qu'en principe, il faut un indice de plasticité supérieur à 20-30 et une limite de liquidité supérieure à près de 40% pour que la capacité d'échange cationique soit égale à 15 meq/100g, c'est-à-dire la moyenne selon la classification de CHAMAYOU et LEGROS (1989). De cette façon, une barrière est performante: a) du point de vue de la migration advective et diffusive des polluants quand la limite de liquidité est supérieure à près de 20% et l'indice de plasticité à 7-10; b) du point de vue du retardement des polluants quand la limite de liquidité est supérieure à près de 40% et l'indice de plasticité à 20-30.

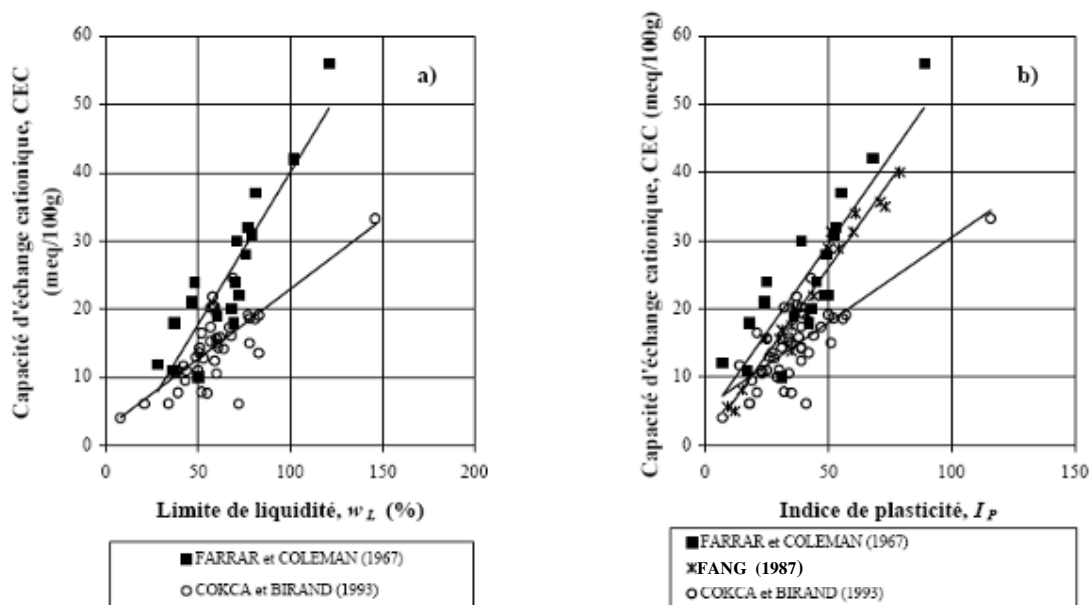


Figure 1.10 – a) Relation entre la capacité d’échange cationique et la limite de liquidité; b) Relation entre la capacité d’échange cationique et l’indice de plasticité.

TABLEAU 1.2 :

Valeurs des limites d’Atterberg et de la capacité d’échange cationique pour la construction de barrières performantes du point de vue hydraulique et géochimique

Barrière hydraulique		Barrière géochimique
Limite de liquidité	Indice de plasticité	Capacité d'échange cationique
$w_L \geq 20 \%$	$I_p \geq 20$	$CEC \geq 15 \text{ meq}/100\text{g}$
(Valeurs recommandées par BENSON et Col. , 1994 de façon à obtenir $k \leq 1 \times 10^{-9} \text{ m/s}$)		(D’après la classification de CHAMAYOU et LEGROS, 1989 ce sont les sols ayant une CEC moyenne à élevée)
FARRAR et COLEMAN (1967)		
$CEC = 0,45w_L - 4,64 \text{ (} r = 0,90 \text{)}$		
$CEC = 0,51I_p + 3,70 \text{ (} r = 0,87 \text{)}$		
$w_L = 20\%$, $CEC = 4,3 \text{ meq}/100\text{g}$		$CEC = 15 \text{ meq}/100\text{g}$, $w_L = 43,9\%$
$I_p = 7$, $CEC = 7,3 \text{ meq}/100\text{g}$		$I_p = 22,0$
FANG, 1987		
$CEC = 0,51I_p + 0,64 \text{ (} r = 0,98 \text{)}$		
$I_p = 7$, $CEC = 4,2 \text{ meq}/100\text{g}$		$CEC = 15 \text{ meq}/100\text{g}$, $I_p = 28,3$
COKCA et BIRAND (1993)		
$CEC = 0,20w_L + 2,46 \text{ (} r = 0,75 \text{)}$		
$CEC = 0,51I_p + 3,70 \text{ (} r = 0,75 \text{)}$		
$w_L = 20\%$, $CEC = 6,6 \text{ meq}/100\text{g}$		$CEC = 15 \text{ meq}/100\text{g}$, $w_L = 61,2\%$
$I_p = 7$, $CEC = 7,2 \text{ meq}/100\text{g}$		$I_p = 38,0$

r - Coefficient de corrélation linéaire.

1.3 LES PROPRIETES DES ARGILES

1.3.1 Caractéristiques des argiles :

Le terme argile a deux significations différentes, il est utilisé pour décrire une granulométrie et pour caractériser aussi un type de sol. Dans le premier cas, ce terme définit des particules d'une taille inférieure à 2 μm . En revanche dans le deuxième cas, il désigne les minéraux composés de silicates d'aluminium, de magnésium et de fer hydraté. Les principaux types d'argiles sont les kaolins, les smectites, les illites, les chlorites et les hormites. La composition minéralogique des argiles est celle de silicate d'alumine hydraté ou lamellaire (phyllosilicates). Les minéraux argileux sont formés d'un empilement de feuillets qui sont constitués de l'association de deux unités structurales de base: (Mitchell 1993, Merminod 1998).

- Un feuillet tétraédrique de silice (SiO_4)
Les atomes d'oxygène occupent chacun des sommets alors que l'atome de silicium central est équidistant de chacun d'eux. Les tétraèdres se combinent entre eux pour former une couche; les atomes d'oxygène situés dans le plan de base étant communs à deux tétraèdres.
- Un feuillet octaédrique d'alumine ou de magnésie ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_2(\text{OH})_6$)
Un atome central d'aluminium ou de magnésium est coordonné aux hydroxyles et oxygènes des sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques. Généralement les deux tiers des centres octaédriques sont occupés par l'aluminium : les minéraux argileux sont appelés diocatédrriques. Si à la place de Al, Mg est présent, toutes les positions disponibles sont remplies et l'unité est appelée triocatédrrique. Les unités octaédriques sont liées ensemble selon une structure en feuillet ou chaque groupement fonctionnel OH^- est partagé entre trois unités octaédriques.

Les couches moléculaires Silice et Alumine sont liées ensemble selon différentes configurations pour former les minéraux argileux. Si la liaison se fait entre une couche octaédrique et tétraédrique, ils sont appelés minéraux feuillets 1 : 1. Si deux couches de Silice entourent une couche d'Alumine ou de magnésie le minérale est de type 2 : 1. Le minérale est de type 2 : 2 s'il est constitué de deux couches d'Alumine et de deux couches de Silice (Saremkalali. 1989).

Les minéraux argileux peuvent être classés selon l'assemblage des feuillets et des types de substitutions isomorphiques comme le montre le tableau 1.3 (Young et col. 1992).

Les minéraux argileux sont caractérisés par un empilement articulé de couches et d'un espace interfoliaire. Ce dernier correspond à l'espace situé entre les feuillets.

Généralement vide, il peut également contenir des cations secs ou hydratés ou des couches d'hydroxyles.

1.3.2. Propriétés électriques :

1.3.2.1. Origine des charges à la surface des particules argileuses :

i. Introduction :

L'existence des charges dans les particules colloïdales comme les argiles donne naissance à des phénomènes électrocinétiques qui influencent le comportement de ces matériaux vis à vis des milieux aqueux (lixiviats des décharges). Les particules argileuses possèdent une charge négative à leurs surfaces et l'apparition de ces charges peut être due à trois processus principaux: les imperfections du réseau, l'ionisation de groupes chimiques présents à la surface et l'adsorption préférentielle de certains ions contenus dans la solution.

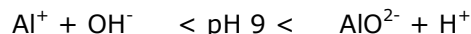
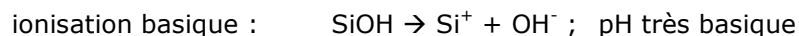
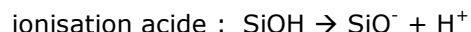
ii. Imperfection du réseau cristalin :

Les imperfections du réseau sont liées aux substitutions isomorphiques : ce phénomène est très important dans les argiles 2 : 1 (Saremkalali. 1989).

Lors de la formation des argiles, certains ions métalliques entrant dans la constitution des couches ont pu être remplacés par d'autres ions ayant des dimensions équivalentes. Dans ce cas, il y a substitution analogue dans la mesure où la forme générale du feuillet est conservée. Les ions de substitution peuvent avoir une charge différente des ions échangeables, de ce fait le feuillet d'argile n'est plus électriquement neutre. Une charge négative globale de l'argile résulte de ces substitutions. L'échange a lieu en faveur d'ions de charges inférieures mais de mêmes volumes et peut avoir lieu dans les couches tétraédriques par le remplacement des ions Si^{4+} par Al^{3+} et/ou dans les couches octaédriques par la substitution des ions Al^{3+} de l'alumine et Mg^{2+} de la magnésite par des ions Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} . La neutralité globale de l'argile est garantie par la présence de cations compensatoires (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) trop gros pour être incorporés dans le feuillet mais présents à l'extérieur de ce dernier (espace interfoliaire) . (Merminod 1998).

iii. Ionisation de groupes chimiques présents à la surface des particules :

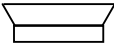
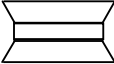
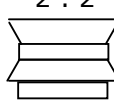
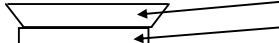
Le comportement d'une argile en fonction du pH est similaire à celui d'un ampholyte. Les charges variables de la surface sont dues aux ionisations du groupe silane. Les deux ionisations suivantes sont possibles en fonction du pH du milieu. Les hydroxyles liés à l'aluminium du réseau, se comporte comme des aluminates hydratés (donc un caractère amphotère) et selon le pH la charge peut être positive ou négative.



Pour des pH acides, les arêtes sont chargées positivement. Par contre, dans un environnement à pH plus basique, elles sont chargées négativement. Soit pour des pH supérieurs à 9, la surface et les arêtes de la particule sont globalement négatives. Le signe de la charge globale de la particule dépend du pH de la solution avec laquelle elle est en contact. Pour les pH élevés, la concentration de OH^- à la surface est élevée et la densité de la charge surfacique est négative. Cette dernière devient de plus en plus négative en augmentant le pH. Cependant, par une baisse du pH on peut arriver à un point où la concentration de OH^- et H^+ sont égales. Ce point est appelé le point isoélectrique (p.i.e.) qui n'apparaît pas nécessairement au pH neutre. En diminuant le pH, la charge devient de plus en plus positive. Dans des milieux acides, la surface aura toujours une charge globale négative si le pH de la solution n'est pas inférieur au pH (p.i.e.). (Merminod 1998).

TABLEAU 1. 3 :

Classification des réseaux de couches des minéraux argileux (Young et col. 1992).

Composition	Groupe	Minéral	Population du Feuille octaédrique	S. I ⁽ⁱ⁾
1 : 1  Epaisseur 7,2 Å°	Kaolinites	Kaolinite	Diocataédrique 2/3 des positions remplies avec Al	—
	Minéraux de serpentite	Chrysolite Cronstedtite	Trioctaédrique Mg ou Fe dans toutes les positions	Mg → Al Fe → Al
2 : 1  Epaisseur 10 Å°	Micas	Illite	Diocataédrique	Al → Si
		Glaucanites	Diocataédrique	Al → Si Fe et Mg → Si
	Montmorillonites	Montmorillonite	Diocataédrique	Mg → Al
		Beldelite		Al → Si
Vermiculites	Nontronite	Diocataédrique	Fe → Al	
2 : 2  Epaisseur 14 Å°	Chlorites	Chlorite	Diocataédrale	Al → Si
			Trioctaédrale	Al → Mg
			Ou mixte	
2 : 1 deux couches de Silice pour une couche d'Alumine Å° = Armstrong (10 ⁻¹⁰ m)				
				Couche de Silice Couche d' Alumine
(i) Substitution Isomorphique				

iv. L'adsorption spécifique :

L'agrégation entre les différentes particules est liée aux charges relatives des surfaces et des arêtes. Les charges apparentes des argiles sont à l'origine d'un phénomène physique. Lorsqu'une argile est en présence d'une phase aqueuse, il y a dissociation des ions échangeables et la micelleⁱ tend à se comporter comme un gros anion. Les ions dissociés ainsi formés vont se répartir selon une double couche de manière à respecter l'électroneutralité du système. La répartition inégale des ions à l'interface particule-eau engendrée par cette double couche crée entre les deux phases une différence de potentiel. Ce phénomène est à l'origine des propriétés électrochimiques des argiles.

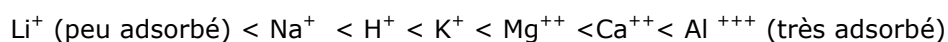
Le tableau 1.3 (Young et col. 1992) résume les caractéristiques et sources de la charge des principaux types d'argiles.

1.3.2.2. Conséquence de la présence de la charge à la surface des argiles :

i. Capacité d'échange :

Les densités de charges électriques positive ou négative se traduisent macroscopiquement par la capacité d'échange. Pour les argiles, la capacité d'échange représente la charge (sous forme d'ions attirés à la surface) nécessaire pour atteindre l'électroneutralité. Elle s'exprime en milliéquivalents (mequ) ions susceptibles d'être adsorbés par 100 grammes d'argile sèche. La capacité d'échange de l'argile est liée aux mécanismes de formation des charges et à l'adsorption des ions. Cette capacité d'échange peut être soit cationique (CEC), soit anionique (AEC) selon la polarité de la particule voir tableau 1.4 (Young et col. 1992, Shackelford et Rowe 1998). La CEC diminue en milieu acide, elle dépend du cation échangé et de son taux d'adsorption.

Le calcium et le magnésium sont les cations échangeables prédominants dans les sols. Le potassium et sodium se trouvent en plus petite quantité. L'aluminium et l'hydrogène sont les cations échangeables dans les sols acides. En effet, l'environnement géologique et les filtrations successives déterminent la présence de différents cations échangeables. Les cations peuvent être arrangés en série selon leur pouvoir de remplacement. (Young et col. 1992)



Les cations ayant un grand pouvoir de remplacement sont ceux qui possèdent une charge élevée et un petit rayon d'hydratation. Les effets des cations échangeables sur le comportement des argiles peuvent être étudiés en examinant les changements des priorités d'un sol lorsque la portion des particules échangeables varie.

ⁱ Suspension d'argile, dans un milieu aqueux.

L'adsorption anionique est également possible pour des anions tels que le chlore, le sulfate ou le phosphate. La capacité d'échange qui en résulte est faible, elle est localisée sur les arêtes des feuilletts au niveau de la couche octaédrique d'alumine.

Cette capacité d'échange d'anions des argiles du type 2:1 est plus petite que leurs capacités d'échange de cations. Cependant la Kaolinite (argile type 1:1), montre les mêmes valeurs pour les deux types de capacité d'échange voir tableau 1.4 (Young et col. 1992 et Shackelford et Rowe 1998).

TABLEAU 1. 4 :
Origine des charges à la surface des différents types d'argiles
(Young et col. 1992 , Shackelford et Rowe 1998)

	S . S. [m ² .g ⁻¹]	CEC [mequ / 100 g]	AEC [mequ / 100 g]	Source de la Charge	Caractéristique de la charge
Kaolinite (1:1)	5-15	5-15	7-20 ^a	Arrête, Liaisons rompues	Charge variable selon le pH
Illite (2:1)	80	10-40	4 -17 ^a	Substitution isomorphique	Souvent charge négative
Chlorite (2:2)	80	10-40	—	Substitution isomorphique	Souvent charge négative
Vermiculite (2:1)	700	100-150	—	Substitution isomorphique	Souvent charge négative
Montmorillonite (2:1)	800	80-100	20-30 ^a	Substitution isomorphique	Souvent charge négative
S. S : surface spécifique [m ² .g ⁻¹] CEC : capacité d'échange cationique [mequ / 100 g] AEC : capacité d'échange anionique [mequ / 100 g] ^a (Shackelford et Rowe 1998)					

ii. Phénomène de la double couche :

Les interactions du système argile/eau-électrolyte peuvent être décrites par la chimie des colloïdes. L'argile (phase dispersée), grâce à sa petite taille présente un comportement colloïdal lors de son mélange avec l'eau (phase dispersante). La présence de l'argile dans la solution modifie son homogénéité. Dans une argile sèche, les cations adsorbés sont fortement retenus par les charges négatives des particules et les cations en excès ainsi que les anions sont présents sous la forme de sels précipités. Lors de la mise en solution, les sels vont se dissocier. Les cations adsorbés induisent une concentration de surface élevée. Cette situation met en jeu deux phénomènes opposés. L'attraction électrostatique attire les ions à la surface et la diffusion favorise une distribution homogène de la concentration. La compétition entre ces deux forces opposées résulte en une distribution

d'équilibre. La double couche diffuse comprend la charge de surface de la particule et la distribution des charges dans la phase adjacente.

1. 3. 3. Sorption des polluants par les sols argileux :

1. 3. 3.1 Introduction :

Le terme "*sorption*" est utilisé pour décrire le phénomène par lequel les substances sont retenues dans le sol par un ou plusieurs processus physiques, chimiques ou biologiques.

Schématiquement, la sorption (adsorption et absorption) est un processus de transfert des solutés dissoute dans la phase liquide (le lixiviat dans le cas des CSD) vers la phase solide (les particules des sols dans le cas des barrières d'étanchéité des CSD). L'adsorption, qui est le processus de concentration des espèces chimiques à la surface des particules (Figure 1.11a), est en général totale ou partiellement réversible (désorption).

L'absorption est le processus par lequel l'espèce chimique est retenue à l'intérieur de la particule (Figure 1.11b). La sorption est un des mécanismes qui influence le plus la mobilité des polluants à travers les sols et elle est, de cette façon, un élément important à considérer lorsqu'on prétend dimensionner les dispositifs d'étanchéité des CSD.

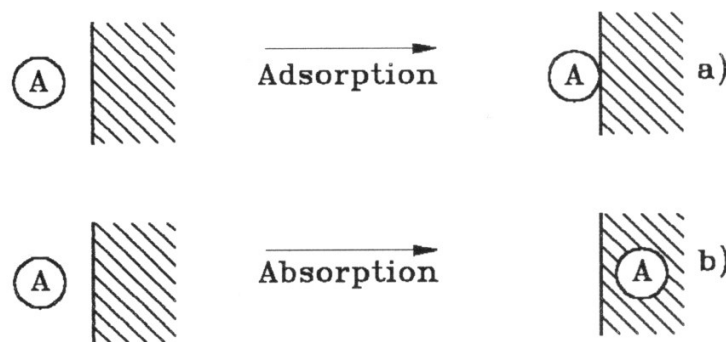


Figure 1.11 – Représentation de la rétention des polluants par: a) adsorption; b) absorption; (d'après APPELO et POSTMA, 1993).

L'énergie d'interaction responsable de la sorption d'un ion ou d'une molécule par des particules résulte soit de forces chimiques de court rayon d'action (liaisons covalentes) soit de forces électrostatiques de grand rayon d'action (liaisons de van der Waals). Les réactions de sorption sont souvent exothermiques et la grandeur des énergies de sorption permet de classer la nature du phénomène soit dans la sorption physique (énergie faible), soit dans la sorption chimique (énergie élevée). La sorption chimique ou chimisorption met en jeu essentiellement des liaisons de type ionique qui s'établissent entre cations (ou anions) et charges négatives (ou positives) de surface des particules. Mais il peut encore s'établir des liaisons de coordination entre atomes d'oxygène et

métaux de transition par exemple, l'un et l'autre de ces éléments pouvant appartenir, soit à la surface de la particule, soit à l'espèce adsorbée; ou encore des liaisons hydrogène mettant en jeu les groupements hydroxylés de la surface et ceux des ions complexes hydroxylés de la solution. Ces différents types de liaisons de nature chimique sont donc des liaisons spécifiques, encore que l'appellation de sorption spécifique semble davantage réservée à l'établissement d'une liaison de coordination. Ces liaisons chimiques concernent typiquement des énergies de l'ordre de 15 à 50 kcal/mole (KISELEV, 1965). Les espèces chimiques retenues par chimisorption ne sont donc pas normalement échangeables. La sorption physique ou physisorption est due à des forces électrostatiques (forces de van der Waals). Ces liaisons ne mettent en jeu que des énergies d'interaction inférieures à environ 10 kcal/mole.

La sorption chimique, avec formation de complexes de sphère intérieure (cf. inner sphere complex) ou complexes de coordination, implique l'échange de cations métalliques avec ligands de surface des particules de façon à former des liaisons partiellement covalentes avec les ions de la structure des colloïdes (STUMM, 1990). Ce type de liaison diffère substantiellement des liaisons électrostatiques, car elle est plus spécifique (dépend de l'identité de l'ion et du groupe de surface), directionnelle et moins réversible (McBRIDE, 1994). Les ions métalliques peuvent être sorbés par ce mécanisme à un degré beaucoup plus élevé que celui résultant seulement de la capacité d'échange cationique. Ainsi, par exemple, BRÜMMER (1986) a montré que la sorption du zinc par les oxydes amorphes de fer et aluminium était 7 et 26 fois plus grande que les CEC respectives, à un pH de 7,6.

La sorption spécifique est fortement dépendante du pH et dans une moindre mesure de l'hydrolyse des ions métalliques (BARROW et col., 1981; ALLOWAY, 1990; McBRIDE, 1994). Ainsi, les métaux les plus facilement hydrolysables sont sorbés spécifiquement à un plus grand degré et la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse (pK_h):

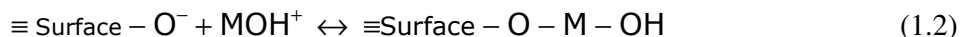


Détermine le comportement des différents métaux en ce qui concerne la sorption (SCHINDLER, 1984). Par exemple, on observe pour la kaolinite une augmentation accentuée de la sorption du cuivre quand le pH passe de 5,5 à 6,0. Cela suggère que la sorption de complexes d'hydroxyde de cuivre se fait par les minéraux argileux (SPOSITO, 1984).

Le pH peut influencer la sorption des métaux lourds selon les différents processus suivants: 1) ionisation des groupes de surface des particules; 2) modification de l'équilibre des réactions de complexation de surface des particules; 3) compétition avec les ions H^+ et Al^{3+} pour les charges négatives; 4) variation de la spéciation des métaux (MSAKY et CALVET, 1990). Pour la même valeur du pH, la sorption spécifique augmente avec la diminution de la valeur de pK_h . BRÜMMER (1986) a indiqué l'ordre de sorption

spécifique de quelques métaux lourds en se basant sur les valeurs de la constante d'équilibre pK_h des métaux lourds: Hg ($pK_h = 3,4$) > Pb ($pK_h = 7,7$) >> Zn ($pK_h = 9,0$) > Co (cobalt) ($pK_h = 9,7$) > Ni ($pK_h = 9,9$) > Cd ($pK_h = 10,1$). La Figure 1.12 présente les valeurs de la constante d'équilibre pK_h de plusieurs cations métalliques en fonction du potentiel ionique des ions (Rapport entre la valence ionique au carré vi^2 et le rayon ionique ri).

La réaction (1.2) décrit la réaction de sorption entre l'hydroxy-métal et la surface de la particule de charge négative (EVANS, 1989):



L'altération dans l'activité du ligand hydroxyle OH^- modifie la structure du complexe hydroxy-métal. Le Tableau 1.5 présente les complexes majeurs que les cations forment avec les ligands hydroxydes OH^- (DRAGUN, 1988).

Cette altération dans la structure, laquelle est accompagnée par un changement dans la charge du complexe, produit des altérations importantes dans la sorption au niveau des positions de sorption spécifique des oxydes de fer et de manganèse.

Les hydroxydes d'aluminium, de fer et de manganèse sont considérés comme les constituants principaux du sol impliqués dans le mécanisme de sorption spécifique. La sorption de cations métalliques par les surfaces des oxydes s'accompagne de la formation d'une pellicule d'un polymère de l'hydroxyde du métal sur le sorbant. Le degré de ce revêtement dépend: a) du pH; b) de la concentration initiale des cations métalliques; c) du potentiel ionique des cations métalliques; d) d'autres facteurs qui déterminent l'hydrolyse des cations métalliques. Selon JANSSEN et col. (1997), la diminution du pH, entraînant une diminution de la CEC, est également responsable de la réduction de l'affinité des hydroxydes d'aluminium pour les ions métalliques. Cette réduction est également renforcée par l'augmentation de la compétition avec les ions d'aluminium. Le potentiel ionique est également une propriété particulièrement importante, vu que les métaux ayant des potentiels ioniques compris entre 30 et 100 nm^{-1} (par exemple l'aluminium) forment rapidement des pellicules étendues, tandis que les métaux ayant des potentiels ioniques inférieurs à 30 nm^{-1} (métaux du Groupe II du Tableau Périodique) ne les forment que pour des valeurs de pH relativement élevées (SPOSITO, 1994).

Les réactions de sorption sont en général rapides, mais il y a probablement une deuxième phase plus lente (ARINGHIERI et col., 1985; BOURG, 1988). Cette dépendance par rapport au temps peut être interprétée soit comme une évolution de la particule sorbante, soit comme un équilibre sorption-desorption, suivi par une lente migration dans la maille structurelle.

D'après BOULDING (1995), la sorption est un des mécanismes les plus importants dans l'atténuation des polluants à travers les sols. Son étude peut être donc très importante.

Dans des projets qui concernent le confinement de déchets, la connaissance de l'importance de ce phénomène peut contribuer, d'un côté, à une amélioration de la sécurité et, d'un autre côté, à une diminution des coûts de construction. Cependant, à l'heure actuelle, il manque beaucoup de données en ce qui concerne la sorption des polluants par les particules du sol à partir de solutions contenant plusieurs ions, comme c'est le cas des lixiviats. La plupart des études déjà réalisées n'ont considéré que la sorption d'ions spécifiques, quoique certaines ont étudié les isothermes de sorption des systèmes sol-lixiviat (GRIFFIN et SHIMP, 1976b; GRIFFIN, 1977).

TABLEAU 1.5

Structures de complexes cation-hydroxyde majeurs (d'après DRAGUN, 1988)

Complexe	Cations
$M(OH)^+$	Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn
$M_2(OH)^{3+}$	Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}
$M_4(OH)^{4+}$	Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
$M_4(OH)_8^{4+}$	Be^{2+} , Pb^{2+}
$M_6(OH)_{12}^{6+}$	Bi^{3+}

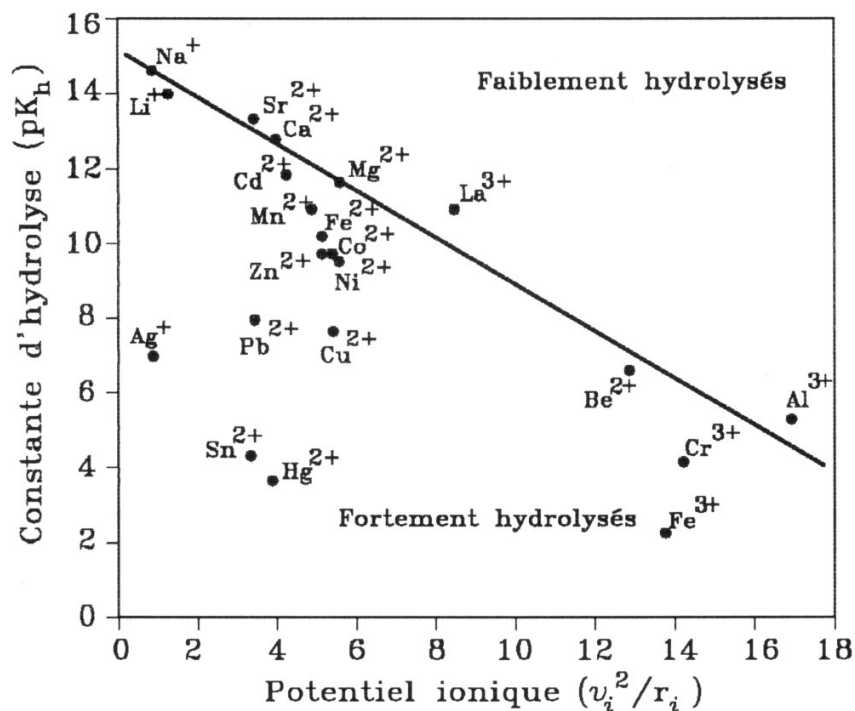


Figure 1.12 – Variation de la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de plusieurs cations métalliques en fonction du potentiel ionique des ions (McBRIDE, 1994).

1. 3. 3.2 Isothermes de sorption :

Les isothermes de sorption sont les représentations graphiques des résultats obtenus lors des essais de sorption en discontinu. Elles décrivent la variation de la concentration c_s en espèce chimique retenue par le sol à l'équilibre en fonction de la concentration c_l en espèce chimique dans la phase liquide à l'équilibre. La pente de l'isotherme de sorption est déterminée à partir de l'expression :

$$K_p = \frac{dc_s}{dc_l} \quad (1.3)$$

où K_p est le coefficient de partition, dont la valeur dépend de la concentration à l'équilibre (c'est-à-dire $K_p = f(c_l)$). Quand l'isotherme de sorption est linéaire, le coefficient de partition est constant et on l'appelle alors "coefficient de distribution" K_d .

Bien que la forme de l'isotherme de sorption fournisse une information qualitative sur la sorption des espèces, il est cependant difficile de préciser les mécanismes de rétention responsables du transfert des espèces de la phase liquide vers la phase solide dans un système déterminé. Cette difficulté explique en partie l'emploi des termes: "isotherme d'adsorption" (CAVALLARO et McBRIDE, 1978; QUIGLEY *et col.*, 1987; YANFUL *et col.*, 1988; ROWE *et col.*, 1988; SHACKELFORD, 1993; MOHAMED *et col.*, 1994; COTTEN *et col.*, 1998), "isotherme de sorption" (WEBER, *et col.*, 1991; SALIM, 1994; BOULDING, 1995; FETTER, 1999) ou "isotherme de fixation" (SCHWEICH et SARDIN, 1981). GRIFFIN *et col.* (1976), par exemple, ont également employé le terme "isotherme d'adsorption" mais ont souligné que les isothermes incluent fréquemment les effets d'autres mécanismes de rétention. REARDON (1981) a mentionné que les isothermes de sorption peuvent incorporer non seulement les effets de réactions de sorption réversibles, mais également les effets de réactions de sorption irréversibles, de la précipitation et/ou de la co-précipitation. Dans ce travail, on a opté pour l'utilisation du terme "isotherme de sorption", le plus répandu.

Les trois types d'isothermes de sorption sont présentés sur la Figure 1.13: a) isotherme linéaire; b) isotherme non-linéaire de forme concave; c) isotherme non-linéaire de forme convexe (SHACKELFORD, 1993). Pour l'isotherme concave, la plus grande pente se situe dans la zone de faibles concentrations alors que pour l'isotherme convexe, c'est le contraire. Etant donné que la vitesse de transport d'une espèce chimique réactive est inversement proportionnelle au facteur de retardement, les isothermes concaves indiquent que les espèces réactives sont transportées plus vite quand les concentrations sont plus importantes, alors que dans les isothermes convexes, c'est l'inverse.

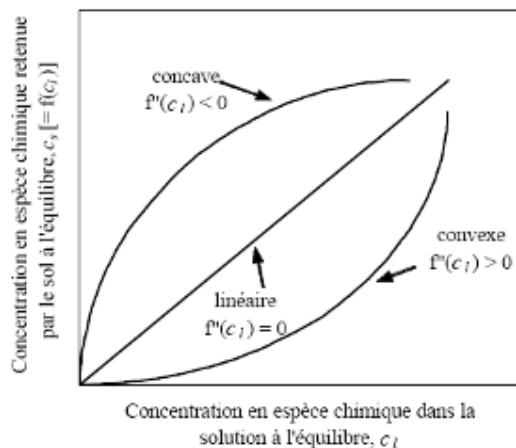


Figure 1.13 – Représentation des trois types généraux des isothermes de sorption: isotherme linéaire, isotherme non-linéaire de forme concave et isotherme non-linéaire de forme convexe (d'après SHACKELFORD, 1993).

***i* Isotherme de sorption linéaire**

L'isotherme de sorption linéaire est le modèle le plus simple, et donc fréquemment utilisé, pour décrire la répartition des espèces chimiques entre les phases solide et liquide (SALIM, 1994). Dans ce modèle, la concentration en espèce chimique retenue par le sol est directement proportionnelle à la concentration en espèce chimique dans la phase liquide, à l'équilibre. La pente de ce rapport est le coefficient de distribution K_d de l'expression 1.1. La capacité d'atténuation d'un sol par rapport à une espèce chimique donnée est d'autant plus grande que la valeur du coefficient de distribution est plus grande. On présente sur la Figure 1.13 une forme d'isotherme à sorption linéaire dont l'expression analytique est donnée par:

$$c = K_d c_l \quad (1.4)$$

où K_d est le coefficient de distribution linéaire.

Ce modèle considère que les positions de sorption libres sur l'adsorbant sont illimitées, uniformes et homogènes. Ces simplifications sont valables dans une gamme de concentrations chimiques faibles pour laquelle la couche sorbée représente toujours une petite fraction de la surface spécifique totale de l'adsorbant. Ainsi, l'extrapolation des paramètres obtenus avec une gamme de concentrations chimiques faibles à des gammes de concentration supérieures doit se faire avec prudence.

ii Isotherme de sorption de Langmuir :

L'isotherme de sorption de Langmuir décrit un rapport non-linéaire entre les concentrations en espèces chimiques retenues par le sol et dans la phase liquide, à l'équilibre. Le modèle de sorption de Langmuir part du principe qu'il existe un nombre fini de positions de sorption libres sur l'adsorbant et, donc, quand toutes les positions de l'adsorbant sont remplies, il n'y a plus de sorption des espèces chimiques présentes dans la solution. L'isotherme de sorption de Langmuir indiqué sur la Figure 1.14a est décrit par l'expression:

$$c_s = c_{s\max} \frac{K_L c_l}{1 + K_L c_l} \quad (1.5)$$

où $c_{s\max}$ est la capacité de sorption maximale et K_L la constante de Langmuir.

Pour simplifier la détermination des paramètres $c_{s\max}$ et K_L , l'expression (1.5) est normalement réécrite de façon à ce que l'isotherme de sorption de Langmuir soit linéaire (Figure 1.14b). Les expressions linéaires équivalentes à l'expression non-linéaire (1.5) sont:

$$\frac{c_s}{c_l} = \frac{1}{c_{s\max} K_L} + \frac{c_l}{c_{s\max}} \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{c_s} = \frac{1}{c_{s\max}} + \frac{1}{c_{s\max} K_L c_l} \quad (1.7)$$

$$c_s = c_{s\max} - \frac{c_s}{K_L c_l} \quad (1.8)$$

Ces expressions sont les plus fréquemment utilisées pour la détermination des paramètres $c_{s\max}$ et K_L de l'isotherme de Langmuir. Bien que les expressions (1.6) à (1.8) soient équivalentes entre elles, les valeurs des paramètres $c_{s\max}$ et K_L obtenues à partir de chaque expression peuvent être différentes. L'obtention de valeurs $c_{s\max}$ et K_L différentes, provient de l'utilisation de variables différentes lors de l'ajustement de l'isotherme aux données expérimentales par application de la méthode des moindres carrés. En fonction de la gamme et de la dispersion des valeurs utilisées dans les calculs, une expression peut offrir une meilleure description de l'isotherme de Langmuir que les autres (WEBER, 1972; citée par WEBER *et col.*, 1991). Il est donc prudent de faire une étude préliminaire dans le but de sélectionner le modèle qui offre les coefficients de corrélation les plus élevés.

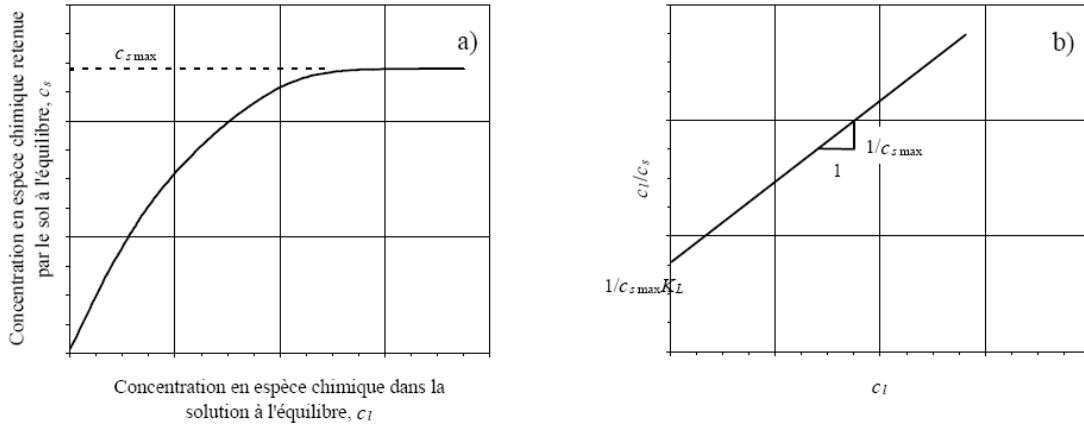


Figure 1.14 – Représentation de l’isotherme de Langmuir: a) forme non-linéaire; b) forme linéaire (adaptée de FETTER, 1999).

iii Isotherme de sorption de Freundlich

L’isotherme de sorption de Freundlich (Figure 1.15a) est probablement le modèle de sorption non linéaire le plus utilisé dans l’évaluation de la capacité de rétention des sols (ROY *et col.*, 1992; SALIM, 1994; FETTER, 1999). L’expression de cet isotherme est la suivante:

$$c_s = K_F \cdot c_l^{n_f} \tag{1.9}$$

où K_F est la constante de Freundlich et n_f une constante.

Pour simplifier la détermination des paramètres K_F et n_f , l’expression (1.9) est normalement réécrite de façon à ce que l’isotherme de sorption de Freundlich soit linéaire (Figure 1.15b). L’expression équivalente à l’expression (1.9) est:

$$\text{Log } C_s = \text{Log } K_F + n_f \text{Log } c_l \tag{1.10}$$

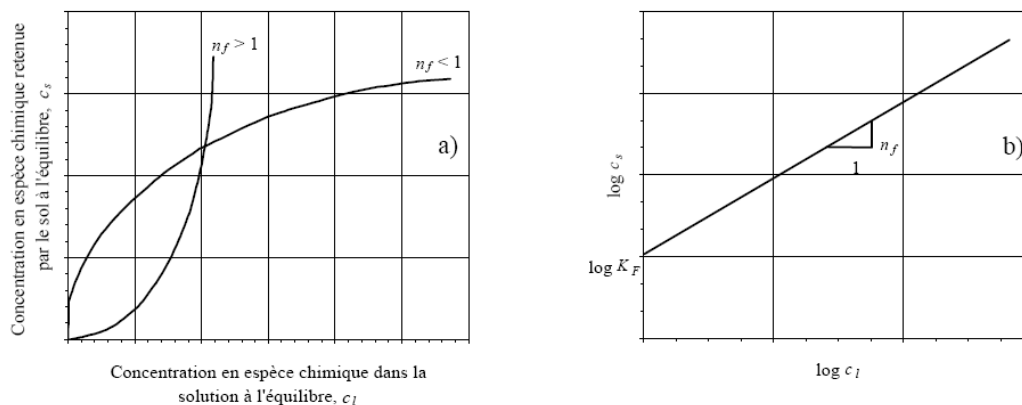


Figure 1.15 – Représentation de l’isotherme de Freundlich: a) forme non-linéaire; b) forme linéaire (adaptée de FETTER, 1999).

La Figure 1.15a indique l'influence de n_f sur le comportement de l'isotherme de Freundlich. Elle suggère que pour des concentrations faibles à l'équilibre, la capacité de sorption est plus élevée quand $n_f < 1$. Pour des concentrations élevées à l'équilibre, la capacité de sorption augmente graduellement quand $n_f < 1$ et très vite quand $n_f > 1$. L'isotherme non-linéaire de Freundlich se transforme en un isotherme linéaire quand $n_f = 1$.

L'isotherme de sorption de Freundlich présente le même problème fondamental que celui de l'isotherme de sorption linéaire, car il n'existe aucune limite maximale en ce qui concerne la quantité des espèces chimiques qui peuvent être adsorbées par l'adsorbant. C'est ainsi que, l'extrapolation des paramètres obtenus avec une gamme de concentrations chimiques faibles à des gammes de concentration supérieures doit se faire avec prudence.

1.4 INFLUENCE DES LIXIVIATS SUR LA CAPACITE TAMPON DU SOL :

1.4.1 Introduction :

Le comportement des sols argileux dépend en majeure partie des caractéristiques des minéraux argileux présents dans leur composition et les propriétés de la phase aqueuse. Les propriétés de ces minéraux se caractérisent par leur affinité pour les liquides polaires, dont l'eau, la prépondérance des forces de surface vis-à-vis des forces de volume et la possibilité de substitutions ioniques, conditionnant les phénomènes physico-chimiques qui se produisent aux interfaces particule-solution.

Les connaissances actuelles concernant l'influence des caractéristiques physico-chimiques des particules argileuses sur le comportement géotechnique des sols mettent l'accent sur la nécessité de procéder à l'étude de la compatibilité entre les sols constitutifs des barrières d'étanchéité et les lixiviats produits dans les CSD. Les interactions sol-lixiviat néfastes vis-à-vis des propriétés des sols peuvent se traduire par une perte significative de la capacité de confinement des barrières d'étanchéité.

La migration des polluants à travers les sols peut être minimisée par plusieurs mécanismes de rétention: physiques, chimiques et biologiques. Les métaux lourds, par exemple, peuvent être fixés dans les sols par l'échange cationique, la sorption (adsorption et absorption) et la précipitation. Tandis la sorption, par exemple, est un mécanisme de rétention principalement irréversible, l'échange cationique et la précipitation chimique sont essentiellement réversibles, les polluants pouvant à nouveau migrer. En particulier, la rétention des métaux lourds par précipitation chimique est en grande partie contrôlée par le pH du sol. C'est pourquoi, le pH et la capacité tampon du sol peuvent être également utilisés comme indicateurs qualitatifs des effets des lixiviats sur la capacité d'atténuation des sols. Une barrière d'étanchéité construite avec des sols à capacité tampon faible peut être performante comme barrière hydraulique (conductivité hydraulique faible) mais certainement moins performante comme barrière géochimique.

Les effets de plusieurs lixiviats réels sur la capacité tampon des sols simulés en laboratoire sont présentés. Une analyse comparative est aussi présentée entre la variation de la propriété chimique (capacité tampon) et celle de la capacité d'atténuation des sols.

1.4.2 Influence du lixiviat sur la capacité tampon du sol

Plusieurs études (HARTER, 1983; DOWDY et VOLK, 1983; ELLIOT et col., 1986; YONG et PHADUNGCHWIT, 1993) ont montré que la mobilité des polluants dans le sol, au sens large, et des métaux lourds, en particulier, peut être fortement influencée par le pH du sol. Ces études ont indiqué que la rétention des métaux lourds était directement rapportée au pH du sol. Ainsi, la capacité d'atténuation des barrières d'étanchéité dépendra, en partie, de la capacité tampon des sols utilisés dans leur construction, c'est-

à-dire de la capacité des sols à s'opposer à toutes modifications de leur pH sous l'effet des variations du pH du percolant.

D'où l'idée, d'estimer la capacité tampon des sols, dans la phase préliminaire d'une étude, et de l'utiliser comme paramètre d'évaluation des conséquences éventuelles des interactions sol-lixiviat sur la capacité d'atténuation des barrières d'étanchéité (POTTER et YONG, 1993).

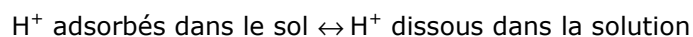
Pour les chimistes, une solution tampon est une solution qui possède, en quelque sorte, la capacité de maintenir une composition stable quand plusieurs composants sont ajoutés ou retirés. La capacité d'une solution à résister à des variations de pH, après l'ajout d'un acide fort H⁺ ou d'une base forte OH⁻, représente sa capacité tampon.

La capacité tampon est définie comme étant le nombre de moles/l de base forte (ou d'acide fort) qu'il faut ajouter à une solution pour que le pH varie d'une unité. La capacité tampon β des sols est donnée par l'expression (van BREEMEN et WIELEMAKER, 1974):

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = -\frac{dc_A}{dpH} \quad (1.11)$$

où c_A est la concentration en moles/l d'acide fort (ions H⁺) ajouté et c_B la concentration en moles/l de base forte (ions OH⁻) ajoutée. La capacité tampon peut être déterminée expérimentalement à partir de la courbe de titrage représentant la variation du pH en fonction de la concentration en moles/l d'acide fort ou de base forte ajoutés. La capacité tampon a toujours une valeur positive et elle est proportionnelle à l'inverse de la pente de la courbe de titrage.

A la différence d'une solution aqueuse, le sol peut s'opposer à la modification de son pH pour d'importantes variations du pH du milieu (BUCKMAN et BRADY, 1969). La résistance au changement de pH dépend de l'équilibre entre les ions H⁺ adsorbés dans le sol et les ions H⁺ dissous dans la solution. Ainsi, selon la relation:



une augmentation d'ions H⁺ dans la solution provoque un déséquilibre, et si le sol n'est pas saturé, il aura tendance à adsorber les ions H⁺ jusqu'à rétablir l'équilibre. L'augmentation du pH du sol résultant serait toujours négligeable jusqu'à que l'on ajoute de l'acide en quantité suffisante pour saturer les endroits de sorption des ions H⁺ dans le sol. Ainsi, il est à prévoir que la capacité tampon d'un sol donné sera d'autant plus élevée que sa capacité d'échange cationique sera plus élevée. Les principaux constituants tampons des sols sont: les minéraux argileux, la matière organique, les carbonates et les phosphates. La Figure 1.16 présente la variation théorique du pH du sol en fonction des concentrations d'acide ou de base ajouté.

Quelques travaux publiés dans la littérature sur l'influence du pH du sol dans la rétention des métaux lourds sont présentés dans ce qui suit.

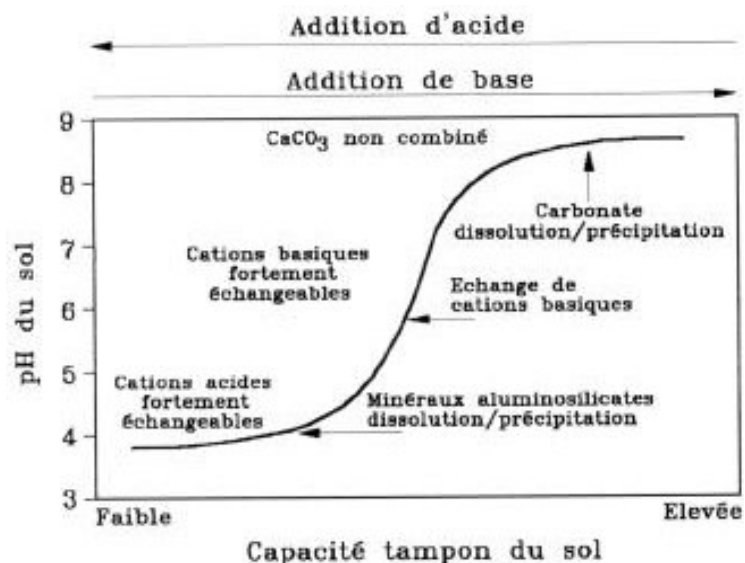


Figure 1.16 – Variation théorique du pH du sol en fonction des concentrations d'acide ou de base ajouté (d'après McBRIDE, 1994).

STEWART et WEBER (1976) ont conclu que les métaux lourds tendent à rester sur la surface des particules et que l'augmentation du pH du sol diminue la mobilité du nickel Ni^{2+} , du cuivre Cu^{2+} , du zinc Zn^{2+} et du cadmium Cd^{2+} .

GRIFFIN et SHIMP (1976) ont étudié l'atténuation de métaux lourds dans une éprouvette de sol compactée constituée par des mélanges de sable et d'argile. Les résultats obtenus ont montré que le Zn^{2+} , le plomb Pb^{2+} , le Cd^{2+} et le mercure Hg^{2+} ont été fortement retenus par le sol.

FARRAH et PICKERING (1976a, 1976b, 1977 et 1979) ont étudié la rétention de différents métaux lourds par des kaolinite, illite et montmorillonite en suspension pour différentes valeurs de pH. Ils en ont conclu que la rétention des métaux lourds augmentait avec le pH et que la rétention augmentait substantiellement quand le pH était supérieur à la valeur nécessaire pour assurer leur précipitation chimique. Ils ont également observé que la capacité de rétention de la kaolinite était la moins importante alors que celle de la montmorillonite était la plus importante.

FROST et GRIFFIN (1977) ont vérifié que les quantités de Cu^{2+} , de Zn^{2+} et de Cd^{2+} retenues par des kaolinite et montmorillonite en suspension augmentaient quand le pH augmentait.

TYLER et McBRIDE (1982) ont étudié la mobilité du Ni^{2+} , du Cu^{2+} , du Zn^{2+} et du Cd^{2+} dans différentes éprouvettes de sol compactées. Les résultats ont montré que les métaux lourds étaient moins mobiles dans des sols ayant le pH, la CEC et les bases d'échange les plus élevés.

FEDERER et HORNBECK (1985) ont étudié l'effet de la pluviosité acide sur la capacité tampon de sols forestiers. Ils en ont conclu que la capacité tampon était suffisamment élevée pour que les sols résistent pendant plusieurs années aux altérations du pH si les caractéristiques des pluies acides ne subissaient pas d'évolutions substantielles.

YONG *et col.* (1986) ont étudié la capacité d'atténuation d'un sol argileux à plusieurs métaux lourds et sels et ont énoncé que la rétention des métaux lourds était plus élevée que celle des sels, lorsque le pH du milieu est maintenu élevé.

YANFUL *et col.* (1988) ont étudié la migration de métaux lourds dans un CSD à Ontario, en service depuis 15 ans. Ils ont observé que le Cu^{2+} , le Zn^{2+} et le Pb^{2+} avaient migré de 10 cm en profondeur, et le Na^+ et l'anion chlorure Cl^- de 130 cm. Ces résultats sont en accord avec l'étude de YONG *et col.* (1986) sur un CSD au Québec.

La barrière de confinement a été construite avec des sols argileux et elle a présenté une plus forte atténuation aux métaux lourds qu'aux cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} . Le pH du sol des barrières dans les deux CSD était d'environ 8.

PHADUNGCHWIT (1990) a évalué la capacité tampon de quatre sols (montmorillonite sodique, illite, kaolinite et sol naturel) ayant des caractéristiques très différentes et étudié l'influence du pH du sol sur la rétention de plusieurs métaux lourds (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+}). La Figure 1.17 présente la variation du pH de quatre sols argileux et d'une solution sans sol (solution blanche) en fonction de la concentration d'acide ajouté.

La courbe de titrage de la solution blanche a été également enregistrée. Comme prévu, le pH des sols diminue au fur et à mesure que l'acide est ajouté selon la nature du sol. Les quatre courbes de titrage révèlent que l'illite a mieux résisté à l'augmentation de la concentration en acide que la montmorillonite et le sol naturel et que la kaolinite n'a offert aucune résistance. En effet, les cinétiques des courbes de titrage de la kaolinite et de la solution blanche sont identiques, différant à peine par le pH initial qui est plus élevé dans la solution blanche et par le fait que la courbe de titrage de la kaolinite se situe légèrement au-dessus de la courbe de titrage de la solution blanche. La brusque diminution du pH de la kaolinite avec l'augmentation de la concentration en acide résulte du fait qu'elle présente une faible capacité à adsorber les ions H^+ dissous dans la solution.

La variation de la capacité tampon des quatre sols et de la solution blanche en fonction de leur pH est illustrée à la Figure 1.18. Les résultats obtenus montrent que l'illite possède une capacité tampon plus élevée que la montmorillonite et le sol naturel. La capacité tampon de la kaolinite n'a aucune expression.

PHADUNGCHWIT (1990) a conclu que la capacité tampon des sols étudiés dépendait avant tout de la teneur en carbonates et de la capacité d'échange cationique. Le même auteur a également montré l'influence du pH du sol sur la rétention du Cu^{2+} , du Zn^{2+} , du Pb^{2+} et du Cd^{2+} pour les quatre sols évoqués ci-dessus. La Figure 1.19 présente la relation entre la rétention de ces métaux lourds et le pH pour les quatre sols argileux. Toutes les courbes indiquent que la quantité de métaux lourds retenue augmente avec l'augmentation du pH du sol. La quasi totalité des métaux lourds ajoutés a été retenue quand le pH du sol a été supérieur ou égal à près de 5 et 5,5 pour le Pb^{2+} et le Cu^{2+} , respectivement, et supérieur ou égal à près de 7 et 7,5 pour le Zn^{2+} et le Cd^{2+} , respectivement. Pour des valeurs de pH inférieures à ces valeurs, les quantités de métaux lourds retenues ont fortement diminué avec l'illite, la kaolinite et le sol naturel et plus faiblement avec la montmorillonite. Ces données montrent que pour une même quantité de sol, la kaolinite retient moins bien que l'illite qui, à son tour, retient moins bien que la montmorillonite. Ces résultats sont consistants avec la capacité d'échange cationique et la surface spécifique de ces argiles.

L'ordre de sélectivité dans lequel les métaux lourds ont été retenus dans les quatre sols a été le suivant:

- 1) kaolinite : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, bien que les quantités de métaux lourds retenues ne soient pas très différentes;
- 2) illite : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+}$;
- 3) montmorillonite : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, quand $\text{pH} > 3$ et $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ quand $\text{pH} \leq 3$;
- 4) sol naturel : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+}$.

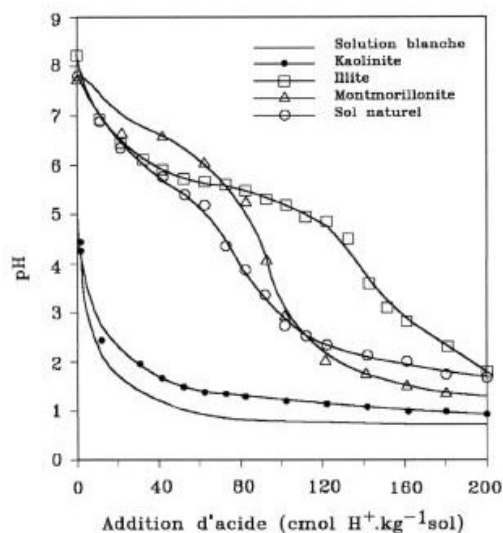


Figure 1.17 – Variation du pH de quatre sols argileux et d'une solution blanche en fonction de la concentration d'acide ajouté (d'après PHADUNGCHWIT, 1990).

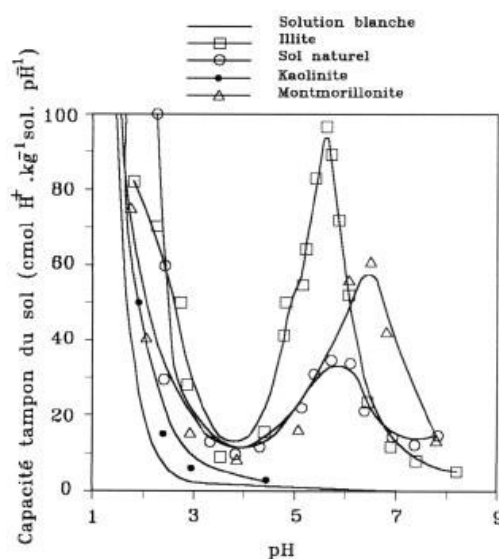


Figure 1.18 – Variation de la capacité tampon de quatre sols argileux et d’une solution blanche en fonction de leur pH (d’après PHADUNGCHWIT, 1990).

Ces auteurs ont conclu que la relation entre la capacité tampon et la rétention de métaux lourds, telle qu’observée dans l’étude, montre que la capacité tampon du sol est un paramètre qui pourra être utilisé pour la prévision et la prévention de la migration des métaux lourds dans le sol. Le Tableau 1.6 présente différents ordres de sélectivité de métaux lourds en différents sols et constituants des sols.

A partir des études présentées, on conclut que plus le pH du sol est élevé (vers le milieu basique) plus la rétention des métaux lourds est grande. Les sols ayant une capacité tampon élevée ont une résistance élevée aux changements du pH des lixiviats, et à l’inverse, les sols ayant une capacité tampon faible ont une résistance basse aux changements du pH des lixiviats (YONG et WARKENTIN, 1987). Quelques études expérimentales suggèrent que dans le cadre des CSD, il faut également estimer le volume de lixiviat pouvant traverser la barrière d’étanchéité. Au cas où le volume de lixiviat qui traverse la barrière d’étanchéité suffit à épuiser la capacité tampon du sol, la capacité de rétention des polluants peut être réduite de façon très significative.

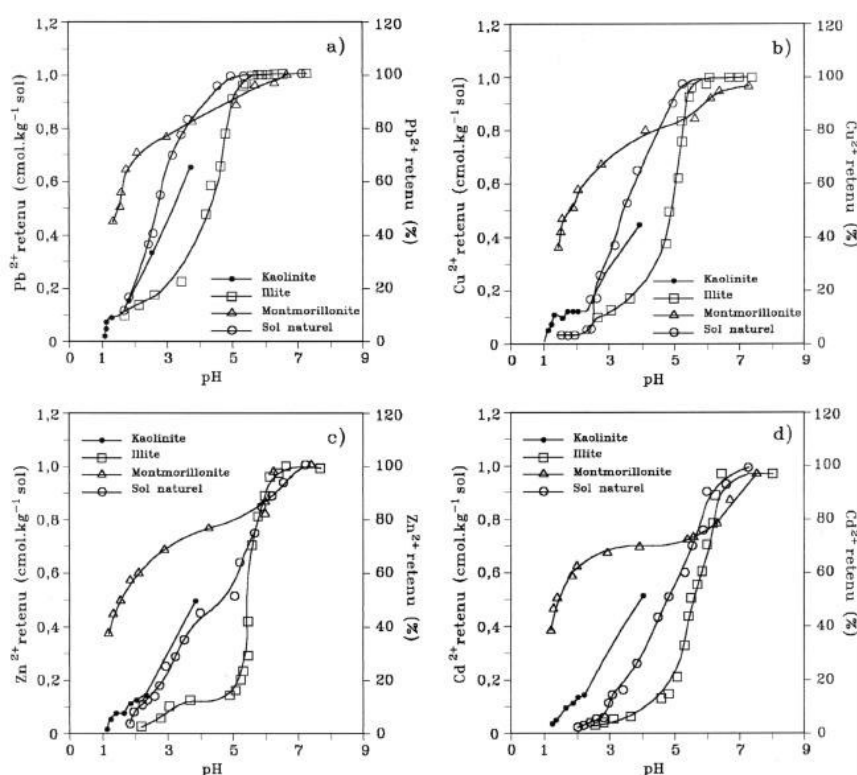


Figure 1.19 – Variations de la rétention du plomb(a), du cuivre (b), du zinc (c) et du cadmium (d) en fonction du pH de quatre sols argileux (d’après PHADUNGCHWIT, 1990).

TABEAU 1.6

Ordre de sélectivité de métaux lourds pour différents matériaux (d’après PHADUNGCHWIT, 1990)

Matériau	Ordre de sélectivité	Source
Kaolinite (pH = 3,5-6,0)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd	Farrah et Pickering (1977)
Kaolinite (pH = 5,5-7,5)	Cd > Zn > Ni	Puls et Bohn (1988)
Illite (pH = 3,5-6,0)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg	Farrah et Pickering (1977)
Montmorillonite (pH = 3,5-6,0)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn	Farrah et Pickering (1977)
Montmorillonite (pH = 5,5-7,5)	Cd ≅ Zn > Ni	Puls et Bohn (1988)
Oxydes d’aluminium (amorphe)	Cu > Pb > Zn > Cd	Kinniburgh <i>et col.</i> (1976)
Oxydes de manganèse	Cu > Zn	Murray (1975)
Oxydes de fer (amorphe)	Pb > Cu > Zn > Cd	Benjamin et Leckie (1981)
Sols sans matière organique (pH = 5,0)	Pb > Cu > Zn > Cd	Elliot <i>et col.</i> (1986)
Sols ayant de la matière organique (20 à 40 g/kg de sol)	Pb > Cu > Cd > Zn	Elliot <i>et col.</i> (1986)
Bentonite Maghnia	Pb>Cd>Zn	Abdellaoui <i>et col.</i> (2007)
Kaolin	Pb>Zn>Cd	Abdellaoui <i>et col.</i> (2007)

1.5 MOBILITE DE POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES SOLS

1.5.1 Introduction

On entend par "spéciation" les différentes formes chimiques sous lesquelles un élément donné peut se trouver dans une solution. Par exemple, on distingue entre espèces dissoutes et liées en phase solide, entre complexes formés avec différents ligands en solution, entre différents états d'oxydation-réduction. La toxicité des éléments traces sur les organismes vivants dépendent surtout sous quelle forme et espèce chimique ils sont présents dans le milieu naturel. De même, la spéciation est à la base de la compréhension du sort des métaux traces dans les lixiviats (par exemple transfert dans les barrières d'étanchéité minérales et dans les eaux souterraines). Dans le cas des polluants inorganiques présents dans le système sol-lixiviat sous des formes différentes qui dépendent des caractéristiques du milieu (pH, température, ligands organiques et inorganiques, concentration des espèces, ...), la spéciation d'un élément peut évoluer quand les caractéristiques du milieu varient. Il est alors important de déterminer, dans une gamme donnée de caractéristiques du milieu, les différentes formes chimiques possibles d'un polluant. La Figure 1.20 présente une simplification de la spéciation géochimique des métaux lourds.

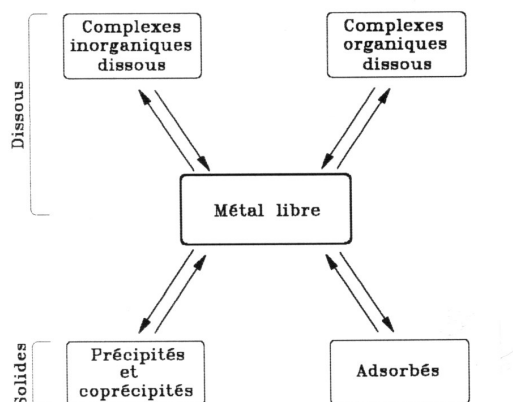


Figure 1.20 – Spéciation géochimique des métaux lourds (d'après BOURG, 1995).

Dans le système sol-lixiviat un polluant peut exister sous les formes suivantes (adapté de BOULDING, 1995):

- 1) Ions "libres" – Ce sont des ions entourés par des molécules d'eau très mobiles.;
- 2) Espèces insolubles – Elles peuvent exister sous la forme solide (par exemple l'Ag₂S). La réaction de précipitation est un des processus influents dans ce type de spéciation;
- 3) Complexes métal-ligand – Ils tendent à être mobiles [par exemple l'Al(OH)²⁺];
- 4) Espèces sorbées physiquement ou chimiquement – Ce sont des espèces immobiles mais qui peuvent être à nouveau mobilisées suite à des réactions de transformation ou être remplacées par d'autres espèces ayant une affinité plus forte par la surface des particules ;

5) Espèces qui diffèrent par leur état d'oxydation [par exemple les Mn (II) et Mn (IV), les Fe (II) et Fe (III) et les Cr (III) et Cr (VI)] – La mobilité des espèces est influencée par leur état d'oxydation, car l'état d'oxydation influence les réactions de précipitation dissolution et également la toxicité dans le cas des métaux lourds (on emploie les chiffres romains pour exprimer les nombres d'oxydation et les chiffres arabes pour caractériser les charges électroniques).

L'objectif de cette section est de décrire la mobilité de quelques polluants inorganiques majeurs ou de potentiel de toxicité élevée dans les sols. McBRIDE (1994) a représenté d'une façon simplifiée certains processus dynamiques qui conditionnent la solubilité et la mobilité des polluants dans les sols (Figure 1.21).

On présente dans ce qui suit les polluants selon trois grands groupes: 1) les polluants anioniques; 2) les polluants cationiques; 3) les polluants métaux lourds

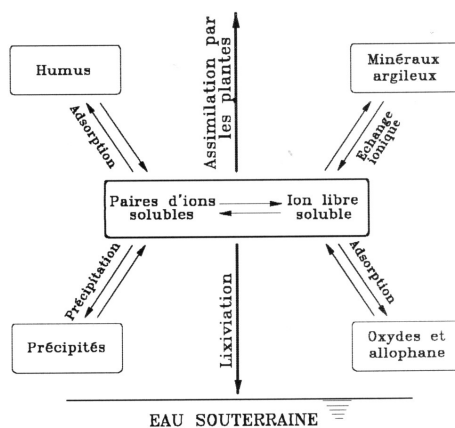


Figure 1.21 – Processus contrôlant la solubilité, la disponibilité et la mobilité des polluants dans les sols (d'après McBRIDE, 1994).

1.5.2 Sorption des polluants :

1.5.2.1 Polluants anioniques

i. Chlorure :

Généralement, le chlorure Cl^- ne réagit pas avec les constituants minéralogiques du sol (CHRISTENSEN, 1992). Il s'agit donc d'une espèce chimique presque toujours très mobile quelles que soient les conditions du milieu, notamment: oxydantes/réductrices et acides/neutres/alcalines (APGAR et LANGMUIR, 1971). THORNTON *et col.* (1993) n'ont considéré que la dilution comme processus d'atténuation effectif du chlorure. BARRES *et col.* (1985) ont attribué à la dilution et à la dispersion hydrodynamique la capacité d'atténuer le chlorure. CHRISTENSEN (1992), en plus de la dilution, a signalé la complexation du chlorure avec principalement les métaux lourds, le calcium et le

magnésium, ce qui conduit à la formation de plusieurs complexes dissous. Cependant, un très faible pourcentage de la concentration totale en chlorure est complexée.

La mobilité du chlorure dans le sol est élevée (APGAR et LANGMUIR, 1971; BAGCHI, 1994; McBEAN et col., 1995).

ii. Nitrate :

La dénitrification, c'est-à-dire la décomposition bactérienne anaérobie du nitrate NO_3^- dans le sol, est le principal mécanisme de rétention du nitrate dans les sols. Sous conditions anaérobies et présence de carbone, la dénitrification conduit à la réduction du nitrate en azote gazeux ou oxyde nitreux. Pour un pH de 7 la dénitrification pourra avoir lieu (PATRICK et MAHAPATRA, 1968). Lorsque le pH du milieu varie entre 5 et 8,4, il ne semble pas avoir une influence prononcée sur le taux de dénitrification (BAGCHI, 1994). La dénitrification devient relativement lente quand le pH est inférieure à 5,0, mais elle augmente d'une manière accentuée quand le pH est de l'ordre de 8. D'autres paramètres qui contrôlent, en partie, la rapidité et le degré de la dénitrification sont: 1) le type de sol; 2) la teneur en matière organique; 3) la teneur en eau; 4) la température du sol. Le degré de saturation du sol a une grande influence sur le taux de dénitrification.

La valeur d'humidité critique est de l'ordre de 60% de la capacité de rétention d'eau dans le sol. En dessous de cette valeur, la dénitrification ne se produit pas mais au-dessus, la dénitrification augmente rapidement avec la teneur en eau. La température optimale pour la dénitrification se situe aux alentours de 25 °C. La Figure 1.22 présente l'ensemble des transformations affectant des molécules renfermant de l'azote et donnant lieu à des échanges de matière entre l'atmosphère et le sol. Le cycle de l'azote comprend une série de réactions chimiques, notamment biochimiques.

GEBHARD (1978) a mentionné qu'un mode d'atténuation de NO_3^- est sa volatilisation directe comme acide nitrique HNO_3 quand le sol présente un faible pH ou un pourcentage élevé d'aluminium échangeable. L'immobilisation de l'azote nitrique par sorption des microorganismes a été indiquée par ALLISON et KLEIN (1962).

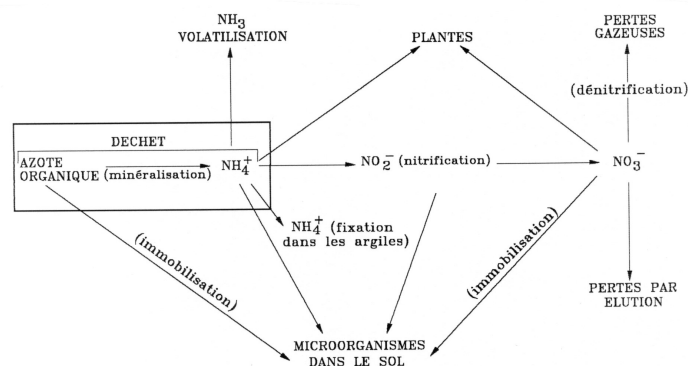


Figure 1.22 – Cycle de l'azote illustrant son comportement dans le système sol-lixivié (ANDERSON et col., 1983).

BAGCHI (1994) a indiqué, comme processus d'atténuation de NO_3^- , la dilution et les processus microbiens.

La mobilité du nitrate dans le sol est élevée (BAGCHI, 1994; McBEAN et col., 1995).

iii. Sulfate :

Le sulfate SO_4^{2-} est principalement produit à partir de sulfures et de soufre libre par l'action de bactéries aérobies (BAGCHI, 1994). Les conditions optimales pour sa croissance incluent: 1) l'oxygène en abondance; 2) la température proche de 30 °C; 3) le pH bas (BAGCHI, 1994). La réduction du sulfate peut se produire également en conditions anaérobies. Ce phénomène peut conduire à la formation de H_2S et éventuellement de sulfures insolubles tels que le ZnS et le FeS_2 (BARRES et col., 1985).

Certains sols ont la capacité de retenir l'anion SO_4^{2-} sous la forme sorbée. Pour un pH donné, la sorption est moins importante quand le cation sorbé sur les minéraux argileux est le potassium, modérée quand le cation sorbé est le calcium et plus importante quand le cation sorbé est l'aluminium (BAGCHI, 1994). La sorption de l'anion SO_4^{2-} par les minéraux argileux est ordonnée ainsi: kaolinite < illite < montmorillonite (CHAO et col., 1963).

Selon BAGCHI (1994), le principal mécanisme de rétention du sulfate est l'échange anionique. CHAO et col. (1962) ont identifié d'autres mécanismes tels que la sorption par les minéraux argileux, la matière organique et les hydroxydes d'aluminium et de fer. THORNTON et col. (1993) ont mentionné comme processus d'atténuation du sulfate la dilution, l'échange anionique (en général peu importante selon CHRISTENSEN, 1992), la réduction microbienne et la précipitation (en général pas très importante selon CHRISTENSEN, 1992) comme CaSO_4 et sulfures de métaux lourds.

Due à sa forme anionique et à la solubilité de la plupart de ses sels, les pertes de sulfate par élution peuvent être importantes. L'élution est élevée quand les cations monovalents prédominent tels que le potassium et le sodium, et modérée quand les cations bivalents prédominent tels que le calcium et le magnésium. Pour un sol acide présentant des pourcentages appréciables de fer et d'aluminium échangeables, les pertes de sulfate par élution sont minimales (BAGCHI, 1994).

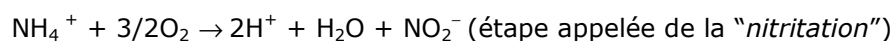
La mobilité du sulfate dans le sol est élevée (GRIFFIN, 1977; McBEAN et col., 1995). La présence d'acides organiques dans le lixiviat migrant en zone non saturée peut réduire la mobilité du sulfate (BARRES et col., 1985).

1.5.2.2 Polluants cationiques

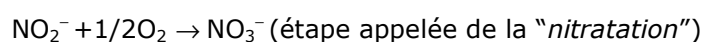
i. Ammonium

La mobilité de l'ammonium NH_4^+ dans le sol est contrôlée par l'échange cationique (CHRISTENSEN, 1992; BAGCHI, 1994), l'assimilation microbienne (THORNTON *et col.*, 1993; BAGCHI, 1994), la nitrification (THORNTON *et col.*, 1993), la dilution (BARRES *et col.*, 1985; CHRISTENSEN, 1992; THORNTON *et col.*, 1993).

La "nitrification" est la transformation en nitrate des composés azotés du sol, sous l'action de bactéries (Figure 1.22). La formule globale de la nitrification est:



et



Les conditions du milieu les plus favorables à la nitrification sont: 1) l'approvisionnement suffisant d'ammonium; 2) la température de l'ordre de 30 °C; 3) le pH d'environ 8,5; 4) l'oxygène et la teneur en eau en quantités suffisantes (BAGCHI, 1994). Ces conditions, en particulier la présence d'oxygène en quantité adéquate, peut ne pas être vérifiée dans les CSD. Pour des valeurs de pH inférieures à près de 4, la nitrification cesse. L'ion ammonium peut être également transformé en ammoniac gazeux sous conditions alcalines en présence d'oxyde de calcium libre (CARTER et ALLISON, 1961).

Les minéraux argileux ayant une structure de type 2:1 sont les plus efficaces dans la fixation de l'ammonium. Dans ce groupe, la vermiculite est plus efficace que l'illite et la montmorillonite (ANDERSON *et col.*, 1983). Les ions d'ammonium fixés dans les minéraux argileux ne sont pas facilement échangeables avec d'autres cations. Cependant, la rétention de l'ammonium en tant que cation permutable peut ne rester que temporairement fixé. Si la condition d'équilibre du milieu change, l'ammonium peut passer de nouveau dans la solution par échange avec d'autres ions. L'adsorption du NH_4^+ sur le complexe d'échange peut être affectée par la présence d'autres cations tels que le Mg^{2+} et le Ca^{2+} , qui se disputent les sites disponibles.

La mobilité de l'ammonium dans les sols est modérée selon BAGCHI (1994) et faible selon McBEAN et col.(1995).

ii. Calcium

Le calcium Ca^{2+} est souvent le cation dominant du complexe d'échange des sols. Pour cela, le relargage du calcium est un phénomène souvent observé dans la nature et dans les tests en laboratoire et non sa rétention (GRIFFIN, 1977). La montmorillonite calcique, par exemple, est une source potentielle de calcium à un degré beaucoup plus grand que l'illite ou la kaolinite. L'éluion du calcium résulte de sa substitution par le sodium, le

potassium, l'ammonium et le magnésium, par exemple, dissous dans le lixiviat (BAGCHI, 1994).

BAGCHI (1994) a indiqué la précipitation et l'échange cationique comme les processus principaux de retardement du calcium. CHRISTENSEN (1992) fait encore référence à la complexation et à la dilution. THORNTON *et col.* (1993) indiquent l'échange cationique, la dilution et la précipitation sous la forme CaCO_3 et CaSO_4 . A tous ces mécanismes, il faut encore ajouter la dispersion hydrodynamique.

La mobilité du calcium dans le sol est élevée (BAGCHI, 1994).

iii. Magnésium :

Le comportement chimique du magnésium Mg^{2+} dans les sols est, sous beaucoup d'aspects, identique à celui du calcium. Toutefois, son affinité pour les positions d'échange cationique, sa présence comme base échangeable et sa capacité à la formation de précipités est légèrement inférieure à celle du calcium (CHRISTENSEN, 1992).

Selon BAGCHI (1994), l'échange cationique et la précipitation sont les mécanismes de rétention majeurs. Sous un pH neutre à alcalin, le magnésium peut former un précipité de carbonate (MgCO_3) si toutes les autres conditions sont favorables (GRIFFIN, 1977). D'autres processus d'atténuation sont la dilution (BARRES *et col.*, 1985; CHRISTENSEN, 1992; THORNTON *et col.*, 1993), la complexation (BARRES *et col.*, 1985; CHRISTENSEN, 1992) et la dispersion hydrodynamique (BARRES *et col.*, 1985).

La mobilité du magnésium dans le sol est modérée (BAGCHI, 1994).

iv. Potassium

Les mécanismes de rétention majeurs du potassium K^+ sont la précipitation et l'échange cationique (BAGCHI, 1994). D'autres processus influencent également la mobilité du potassium dans le sol, notamment la complexation (les complexes ne sont pas très importants en général mais peuvent apparaître) (CHRISTENSEN, 1992), la dilution (BARRES *et col.*, 1985; CHRISTENSEN, 1992; THORNTON *et col.*, 1993). BARRES *et col.* (1985) ont identifié encore la dispersion hydrodynamique et la sorption. GRIFFIN *et col.* (1976), en se basant sur leurs expériences, ont conclu que le potassium était bien atténué pour le sol argileux utilisé. La sorption du potassium par l'illite constitue un mécanisme de rétention importante (CHRISTENSEN, 1992). Dans ce cas, le potassium est normalement retenu dans une position non échangeable. L'atténuation du potassium est maximale sous des conditions neutres à alcalines (BAGCHI, 1994).

La mobilité du potassium dans les sols est modérée (GRIFFIN, 1977).

v. Sodium

Le sodium est, parmi tous les cations majeurs dans le sol, celui qui présente la plus faible affinité pour l'échange cationique et il sera donc légèrement atténué dans le sol (CHRISTENSEN, 1992). Cependant, BAGCHI (1994) a rapporté que l'échange cationique est le processus qui influe le plus sur la mobilité du sodium. La complexation (les complexes ne sont pas très importants en général mais peuvent apparaître) et la dilution sont d'autres processus d'atténuation du sodium (CHRISTENSEN, 1992).

Selon GRIFFIN *et col.* (1976), le sodium peut être totalement atténué sauf quand sa concentration est faible. Dans ce cas, il peut migrer à travers les sols sans être retardé du fait de sa forme monovalente.

La mobilité du sodium peut varier entre faible à élevée (dans les cas où la concentration est faible) (BAGCHI, 1994).

1.5.2.3 Polluants métaux lourds

Le terme "métaux lourds" désigne les métaux qui sous leur forme élémentaire ont une densité atomique supérieure à 5,0 g/cm³ (LAPÉDES, 1974). En se basant sur cette définition, 38 éléments du Tableau Périodique appartiennent à cette catégorie. Le terme "métaux lourds" est quelquefois utilisé pour englober 12 des éléments les plus utilisés et les plus rejetés par l'industrie: le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le fer, le mercure, le manganèse, le molybdène, le nickel, le plomb, l'étain et le zinc (JONES et JARVIS, 1981). Les termes "métaux lourds" et "élément en trace" sont fréquemment utilisés comme synonymes en géochimie, car souvent les métaux lourds sont présents en faibles concentrations dans les systèmes naturels. Pour les géochimistes, la désignation "élément en trace" implique que la concentration de l'élément soit inférieure à 1% (YANFUL, 1986).

Les métaux lourds ne sont pas des éléments biodégradables, et c'est sûrement cette caractéristique qui a conduit à les réunir dans un groupe indépendant des autres polluants toxiques. D'après STERRIT et LESTER (1980), la toxicité potentielle des métaux lourds dans l'environnement est contrôlée en grande partie par des processus biologiques et géochimiques.

Les concentrations naturelles des métaux lourds dans les sols dérivent de l'altération des matériaux mère. Les concentrations du fer, le métal lourd le plus abondant dans les sols, peuvent atteindre près de 10% du poids total.

Le rejet dans l'environnement de boues d'égout et de déchets ménagers et assimilés et industriels peut augmenter la concentration des métaux lourds dans les sols d'une façon artificielle. Ainsi, les concentrations des métaux lourds dans le sol peuvent être près de 1000 fois plus grandes par rapport aux concentrations naturelles.

Le sol étant un important "magasin" géochimique, les métaux lourds peuvent s'accumuler très rapidement. Par contre, ils ne sont éliminés que très lentement

(YANFUL, 1986). BOWEN (1975) a estimé que les périodes de permanence des métaux lourds dans des milieux différents sont: 40 jours dans l'air, 10 jours à 2 ans dans l'eau et 300 à 3000 ans dans les sols. Ces chiffres montrent que la permanence des métaux lourds dans le sol peut conduire à un problème de pollution environnementale plus critique que celui de la pollution hydraulique et atmosphérique.

GRIFFIN et col. (1976) ont étudié l'accumulation du plomb, du zinc, du cadmium et du mercure dans les 2 à 4 premiers centimètres d'une éprouvette de sol ayant 30 à 40 cm de hauteur. Ces résultats suggèrent que les métaux lourds doivent être fortement atténués dans les sols.

Des tests effectués sur l'eau souterraine située dans le domaine d'influence de 92 centres de stockages de déchets abandonnés en Allemagne ont révélé que la concentration du cadmium et du plomb était inférieure à la limite de détection pour 78% et 85% des échantillons, respectivement (CHRISTENSEN, 1992). Seuls 3% des échantillons présentaient des concentrations en cadmium et en plomb qui excédaient les concentrations maximales admissibles dans l'eau potable. En fait, les métaux lourds ne constituent pas souvent un problème de pollution d'eaux souterraines car, d'une part, les lixiviats contiennent généralement des concentrations faibles en métaux lourds et, d'autre part, les métaux lourds sont peu mobiles dans les sols (CHRISTENSEN, 1992). Cependant, des cas de pollution des eaux souterraines par des métaux lourds sont connus (GARLAND et MOSHER, 1975). Ils sont potentiellement dangereux dans des systèmes acides, car les métaux lourds précipités peuvent être mobilisés de nouveau.

Nous allons décrire par la suite les caractéristiques de quatre métaux lourds les plus présents dans les lixiviats de décharges et qui sont : le Cadmium, le Cuivre, le Plomb, et le Zinc

i. Cadmium :

Le paramètre qui contrôle le plus l'atténuation du cadmium Cd^{2+} dans les sols est le pH (GRIFFIN *et col.*, 1976; HUANG *et col.*, 1977; ALLOWAY, 1990. Dans des conditions de pH élevé, le mécanisme qui contrôle la mobilité du cadmium est la précipitation. La Figure 1.23 illustre le fait que la formation de $Cd(OH)_4^{2-}$ contrôle la concentration du cadmium dans la solution quand les valeurs de pH sont élevées.

La précipitation du cadmium avec les carbonates ($CdCO_3$) et les phosphates ($Cd_3(PO_4)_2$) peut réguler la concentration du cadmium dans la solution du sol quand les valeurs de pH sont basses (ANDERSON *et col.*, 1983). Selon SANTILLAN-MEDRANO et JARINAK (1975) et HUANG *et col.* (1977), la précipitation du cadmium avec les phosphates, les sulfures et les carbonates peut se produire quand le pH du sol est approximativement égal à 7. Ces auteurs, ainsi que GRIFFIN *et col.* (1976), ont rapporté que la précipitation du cadmium avec ces espèces anioniques peut constituer un mécanisme efficace d'atténuation du cadmium.

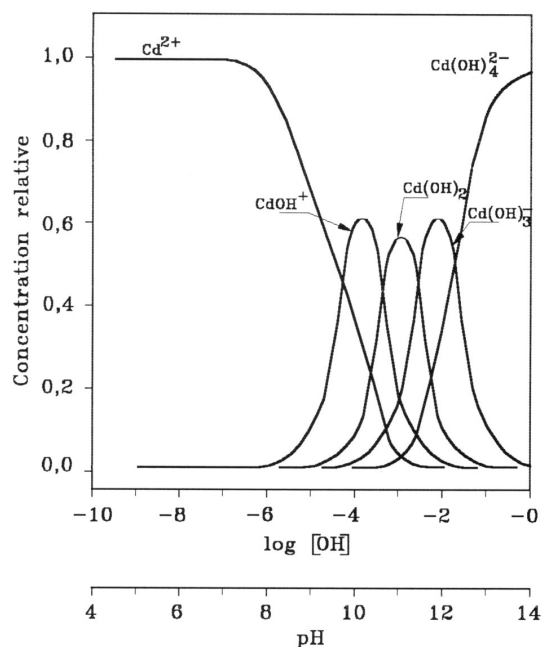


Figure 1.23 – Distribution des espèces ioniques et moléculaires du cadmium en fonction du pH (d'après FULLER, 1977).

Le comportement chimique du cadmium est aussi fortement influencé par le potentiel redox (HUANG *et col.*, 1977). La Figure 1.24 illustre la solubilité des métaux lourds en fonction du pH et d'Eh en l'absence de matière organique. La Figure 1.24a représente les champs d'influence de différents minéraux qui contrôlent la solubilité des métaux lourds et la Figure 1.24b les tendances d'augmentation de la solubilité des métaux lourds.

JURINAR et SANTILLAN-MEDRANO (1970; citée par BARRES *et col.*, 1985) ont étudié le transport du cadmium dans les sols. Ils ont conclu que les processus de rétention importants sont la précipitation, l'échange cationique et la sorption. La solubilité du cadmium dans les sols a été environ 100 fois plus grande que le plomb pour un pH compris entre 5 et 9. Dans le cas de faibles concentrations, la sorption du cadmium par les sols a été plus importante que dans le cas du plomb où la précipitation a régulé la solubilité. ANDERSON et NILSSON (1974; citée par ANDERSON *et col.*, 1983) ont observé que, sous conditions acides, la solubilité du cadmium a augmenté et que très peu de cadmium a été sorbé par la fraction colloïdale du sol.

STREET *et col.* (1977; citée par ANDERSON *et col.*, 1983) ont enregistré une augmentation de la sorption du cadmium de près d'un facteur 100 dès que le pH augmentait d'une unité.

Des résultats de tests de lixiviation avec des sols argileux et des solutions de cadmium préparées en laboratoire ou lixiviats réels titrés au cadmium ont indiqué que l'atténuation du cadmium par divers hydroxydes présents dans les sols argileux augmentait fortement, à partir d'un niveau relativement négligeable, lorsque le pH augmentait de près de 6 jusqu'à 8 (BAGCHI, 1994). Ces études ont révélé que l'atténuation restait presque stable pour des valeurs de pH supérieures à 8. FARRAH et PICKERING (1977) ont également

montré que l'atténuation du cadmium augmentait d'une façon marquée jusqu'à un pH 8. GARCIA-MIRAGA et PAGE (1978; citée par ALLOWAY, 1990) ont vérifié qu'entre 6 et 7 unités de pH, les sols ayant des teneurs élevées en matière organique et hydroxydes de fer ont sorbé plus le cadmium que les sols ayant un pourcentage élevé de minéraux argileux du type 2:1.

CHRISTENSEN (1984; citée par ALLOWAY, 1990) a montré que la rétention du cadmium par des sols sableux et vaseux était quasiment triplée chaque fois que le pH augmentait d'une unité dans l'intervalle compris entre 4,0 et 7,7. Cet auteur a également observé que l'augmentation de la concentration du calcium dans la solution de près d'un facteur 10 (de 10^{-3} M à 10^{-2} M) a réduit la rétention du cadmium de près de 67% dans une vase-sableuse. Ces résultats montrent que la compétition du cadmium avec d'autres espèces chimiques peut diminuer son retardement dans le sol.

Les études effectuées par ALLOWAY et col. (1985; citée par ALLOWAY, 1990) ont indiqué que le pH était un des facteurs les plus importants, conjointement avec la matière organique et la teneur en hydroxydes, dans le retardement du cadmium pour 22 sols différents. La quantité de cadmium fixée augmentait presque linéairement avec le pH jusqu'à une valeur maximale. L'adsorption du cadmium sur les surfaces colloïdales des sols due à des forces du type Coulomb est, selon FULLER (1977), un mécanisme important de rétention du cadmium.

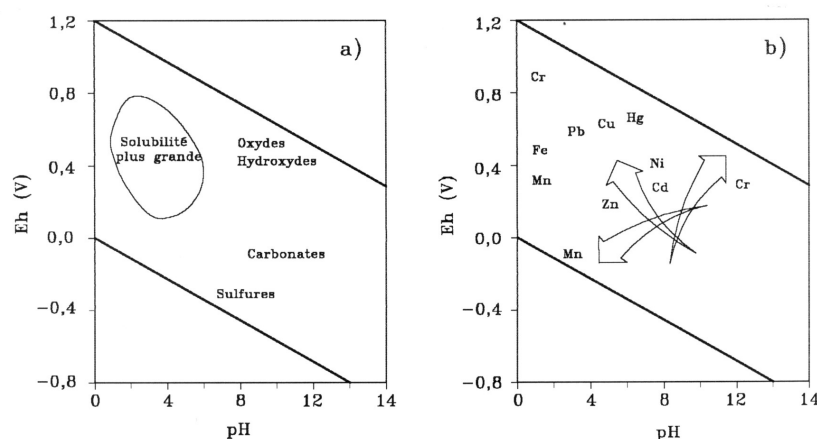


Figure 1.24 – Tendances de solubilité des métaux lourds en fonction du pH et d'Eh (en absence de matière organique solide et dissoute): a) principaux minéraux contrôlant la solubilité des métaux lourds; b) tendances d'augmentation de la solubilité (BOURG, 1995).

HOULE (1976) a rapporté que la modification du type de sels dans les lixiviats et des ions de complexation disponibles peut altérer le degré auquel le cadmium est atténué. De cette façon, il paraît que la rétention du cadmium dans le système sol-lixiviat n'est pas irréversible et qu'il peut être à nouveau mobilisé (BAGCHI, 1994).

CHRISTENSEN (1992) a indiqué les mécanismes d'atténuation du cadmium suivants: l'échange cationique, la précipitation, la sorption et la dilution. Au-delà de ces phénomènes, THORNTON *et col.* (1993) a considéré aussi la filtration. BAGCHI (1994) a présenté la précipitation et la sorption comme les mécanismes de rétention majeurs.

La mobilité du cadmium dans les sols est modérée (BAGCHI, 1994; McBEAN et col., 1995).

ii. Cuivre :

La forme la plus commune du cuivre Cu dans la solution du sol est l'ion cuprique Cu^{2+} ou l'un de ses complexes les plus stables. L'ion Cu^{2+} prédomine quand le pH est inférieur à 7,3, puis c'est au tour de l'espèce CuOH^+ quand le pH est supérieur à 7,4 (LINDSAY, 1972; citée par BAGCHI, 1994). L'ion cuivreux Cu^+ est instable à la température ambiante à des concentrations supérieures à près de 10^{-7} M. Pour des solutions concentrées, le Cu^+ tend à exister en solution sous la forme de complexes anioniques de type CuCl_2^- . La plupart des données disponibles relatives à l'activité du cuivre dans le système sol-lixiviat concerne le Cu^{2+} (GEBHARD, 1978).

Le pH du sol est le facteur le plus important dans le contrôle de l'atténuation du cuivre en présence d'un sorbant donné (GRIFFIN *et col.*, 1976; HUANG *et col.*, 1977): elle augmente avec le pH. GRIFFIN *et col.* (1976) ont observé que dans l'intervalle du pH compris entre 5 et 6, la précipitation de composés de cuivre peut se produire quand les concentrations du cuivre sont élevées.

Les constituants du sol qui favorisent l'atténuation du cuivre sont: l'oxyde de calcium libre, les carbonates, les hydroxydes de manganèse et de fer, les minéraux argileux et la matière organique (BAGCHI, 1994). L'énergie de rétention du cuivre par les constituants du sol apparaît dans l'ordre suivant (ANDERSON *et col.*, 1983):

hydroxydes de manganèse < matière organique < hydroxydes de fer < minéraux argileux.

Les études de rétention indiquent que l'atténuation du cuivre dépend, à un certain degré, du type de Minéral argileux. La montmorillonite paraît être plus efficace dans la rétention du cuivre que la kaolinite. GRIFFIN *et col.* (1976) ont noté que la quantité de cuivre retenu à partir de différentes solutions n'a pas atteint la capacité d'échange cationique du minéral argileux utilisé. Ils ont admis que la désorption du calcium aura augmenté la compétition pour les positions d'échange. Les résultats obtenus par KISHK et HASSAN (1973) sur des sols kaolinitiques ont montré que la quantité de cuivre désorbé a augmenté avec la diminution du pH de 6 à 2. Ils ont suggéré que la diminution de la sorption du cuivre peut être due à la compétition des cations Mg^{2+} , Fe^{3+} , H^+ et Al^{3+} pour les positions de rétention. McLAREN et CRAWFORD (1973) ont étudié l'atténuation du

cuivre dans des sols caractérisés par une vaste gamme d'éléments inorganiques et organiques. Les résultats obtenus ont montré que la fixation était maximale à pH égal à 5,5. Selon GRIFFIN *et col.* (1976), un pH proche de la neutralité peut être le plus efficace pour l'atténuation du cuivre dans les sols argileux, bien que la solubilité du cuivre dans le système sol-solution puisse continuer à diminuer lorsque le pH augmente (LINDSAY, 1972; citée par BAGCHI, 1994). A partir de tests réalisés sur des éprouvettes de sols d'une grande variété, KORTE *et col.* (1976) ont trouvé une très faible mobilité du cuivre.

La sorption du cuivre par la matière organique est particulièrement importante lorsque la teneur en hydroxydes de fer et manganèse est faible dans le sol. Il a été observé que le cuivre forme complexes stables avec la matière organique. En effet les complexes organiques peuvent jouer un important rôle dans la solubilité du cuivre. La solubilité du cuivre augmente dans le sol lorsque la concentration des agents de complexation augmente. Les groupes carboxyliques et phénoliques sont importants dans la complexation organique du cuivre dans les sols (LEWIS et BROADBENT, 1961).

La mobilité du cuivre dans le sol est faible (BAGCHI, 1994, McBEAN et col., 1995).

iii. Plomb :

Bien que le plomb Pb puisse être présent dans les états divalent et tétravalent, pratiquement tous les composés communs de plomb correspondent à l'état divalent (GEBHARD, 1978). COTTON et WILKINSON (1980) ont également suggéré que le plomb tétravalent n'a probablement pas d'existence réelle dans les solutions. A l'exception des composés $Pb(NO_3)_2$ et $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, beaucoup de composés de plomb sont soit modérément solubles (par exemple $PbCl_2$ et PbF_2) soit insolubles (par exemple $PbSO_4$) dans l'eau (ANDERSON *et col.*, 1983). La Figure 1.25 illustre la formation de plusieurs composés de plomb en fonction du pH. L'hydroxyde $Pb(OH)_2$, par exemple, contrôle la solubilité du plomb quand le pH \approx 8.

Dans de l'eau contenant un excès de chlorure, il peut se former plusieurs ions complexes du type $PbX_n^{(2-n)}$ où X est l'ion chlorure. Dans de telles eaux, les complexes plomb-chlorure contrôlent le comportement géochimique du plomb, ce qui n'est pas le cas de Pb^{2+} libre ou de $Pb(OH)^+$.

Dans un centre de stockage de déchets ménagers et assimilés, où existent probablement des conditions anaérobies, le plomb deviendrait plus mobile (FULLER, 1977). Ceci rejoint les observations de GRIFFIN *et col.* (1976). Les résultats ont indiqué que les effets de la compétition avec d'autres espèces du lixiviat se sont traduits par la diminution de la rétention du plomb. Selon BAGCHI (1994), les éléments du sol qui favorisent l'atténuation du plomb sont: la matière organique, les minéraux argileux et l'oxyde de calcium libre. Pour que l'atténuation soit la plus efficace, le pH devra être supérieur à 5-6.

GRIFFIN *et col.* (1976) ont noté une capacité de fixation du plomb plus élevée par la montmorillonite que par la kaolinite. ROBERTS et SANGREY (1977; citée par BAGCHI, 1994) ont rapporté que le processus de rétention principal du plomb dans le sol est la précipitation, laquelle dépend des conditions pH-Eh du milieu.

Le plomb est généralement moins mobile que les autres métaux lourds divalents (FULLER, 1977). Ainsi, il est fort probable que les couches supérieures des sols sous-jacentes aux sources de pollution présentent des concentrations en plomb beaucoup plus élevées que les couches inférieures.

La sorption, l'échange cationique et la précipitation sont les mécanismes de rétention principaux pour le plomb (BAGCHI, 1994).

La mobilité du plomb dans les sols argileux est faible (BAGCHI, 1994).

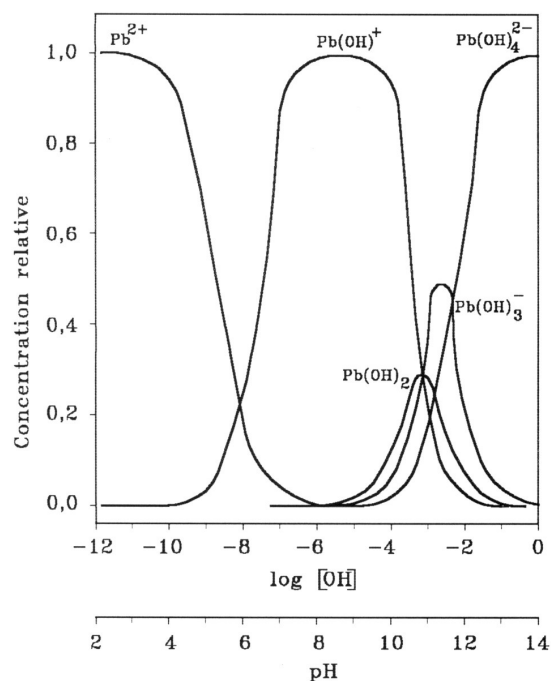


Figure 1.25 – Distribution des espèces ioniques et moléculaires du plomb en fonction du pH (d'après FULLER, 1977).

iv. Zinc :

Le zinc Zn est un cation répandu dans les sols où il peut exister comme un sel précipité, adsorbé dans les positions d'échange de minéraux argileux et/ou de la matière organique et absorbé par les minéraux argileux (ANDERSON *et col.*, 1983).

Dans les systèmes naturels, le zinc n'existe que sous l'état divalent. Les espèces dans l'état d'oxydation monovalent sont instables (COTTON et WILKINSON, 1980). Les

espèces de zinc prédominantes en solutions ayant un pH inférieure à 7,7 sont les ions de zinc libres, tandis que le ZnOH^+ prédomine quand le pH est supérieur à 7,7. La Figure 1.26 illustre les formes de zinc qui existent pour différentes valeurs de pH. Le Zn(OH)_2 , relativement insoluble, prédomine quand le pH varie entre 9 et 11, tandis que le Zn(OH)_3^- et le Zn(OH)_4^{2-} prédominent quand le pH est supérieur à 11.

Si la concentration en carbonates ou en silicates est suffisante, le zinc précipite en ZnCO_3 ou $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mais il est peu probable qu'il précipite en Zn(OH)_2 (YANFUL, 1986). Les constantes d'hydrolyse et de solubilité pour les hydroxydes de zinc indiquent que cette forme de zinc est trop soluble pour contrôler la teneur de zinc soluble dans le sol. Selon HODGSON (1963), la plupart de l'immobilisation du zinc résulte de la sorption en surface et de la complexation par la matière organique. Pour LINDSAY (1972; citée par BAGCHI, 1994), la concentration du zinc dans la solution est contrôlée par le ZnSO_4 et le Zn(OH)_2 , quand le pH est bas et élevé, respectivement. BAGCHI (1994) a considéré que les constituants du sol qui contribuent le plus à l'atténuation du zinc sont : les minéraux argileux, la matière organique, les hydroxydes métalliques et l'oxyde de calcium libre. Les milieux alcalins augmentent l'atténuation du zinc. L'influence du pH dans le déplacement du zinc présent dans la solution du sol a été également observée par GEBHARD (1978). GRIFFIN *et col.* (1976) ont enregistré une augmentation rapide dans l'atténuation du zinc quand le pH passe de 2 à 8. L'atténuation la plus importante a été enregistrée dans la gamme du pH comprise entre 6 et 8.

Le zinc peut être fixé dans les minéraux argileux par substitution isomorphique quand le Zn^{2+} remplace par exemple l'aluminium, le fer ou le magnésium dans la couche octaédrique. Le zinc, qui existe sur les positions d'échange des minéraux argileux, peut être sorbé comme Zn^{2+} , Zn(OH)^+ ou ZnCl^+ . Le degré de cette sorption augmente pour des valeurs plus élevées du pH (ANDERSON *et col.*, 1983).

L'interaction du zinc avec la matière organique du sol résulte dans la formation de complexes organiques de zinc solubles et insolubles. HODGSON *et col.* (1966) a rapporté qu'en moyenne, près de 60% du zinc soluble dans le sol se trouve sous la forme de complexes organiques. Les complexes organiques de zinc insoluble sont associés aux acides humiques.

Quand le zinc est complexé avec une variété d'anions – le chlorure, le phosphate, le nitrate, le sulfate, le carbonate et le silicate – ils se forment des précipités solubles. L'abondance relative de ces précipités est contrôlée par le pH. Le sulfate de zinc, qui se forme sous des conditions réductrices, est relativement insoluble par rapport à d'autres sels de zinc.

Selon GARLAND et MOSHER (1975), la concentration du zinc dans les lixiviats peut monter jusqu'à 1000 mg/L. De cette façon, il est possible que les Zn(OH)_2 et ZnCO_3 se forment dans un système sol-lixiviat ayant un pH supérieur à 7,0. Dans des milieux

réducteurs, où le H_2S et le HS^- sont produits, les espèces ZnS seraient préférentiellement formées (KRAUSKOPF, 1972).

Les travaux de prospection géochimique ont révélé que les anomalies de zinc persistent à plus grandes distances d'un gisement donné que les anomalies de cuivre, aussi bien dans le sol que dans l'eau (HAWKES et WEBBS, 1962). Les deux raisons possibles pour cette différence de comportement sont: a) l'ion cuivre Cu^{2+} , forme des liaisons covalentes plus fortes que l'ion zinc Zn^{2+} , avec le complexe sorbant (KRAUSKOPF, 1972); b) la solubilité de ZnS est plus élevée que la solubilité de CuS et les composés de zinc avec les anions communs des systèmes sol-eau sont solubles dans des solutions neutres et acides. Il faut donc s'attendre à ce que, dans le cas où le pH du système sol-lixiviat n'est pas alcalin, le transfert du zinc à travers les couches étanches soit plus rapide et aille plus loin que le transfert du cuivre.

La mobilité du zinc dans les sols est faible (GRIFFIN, 1977).

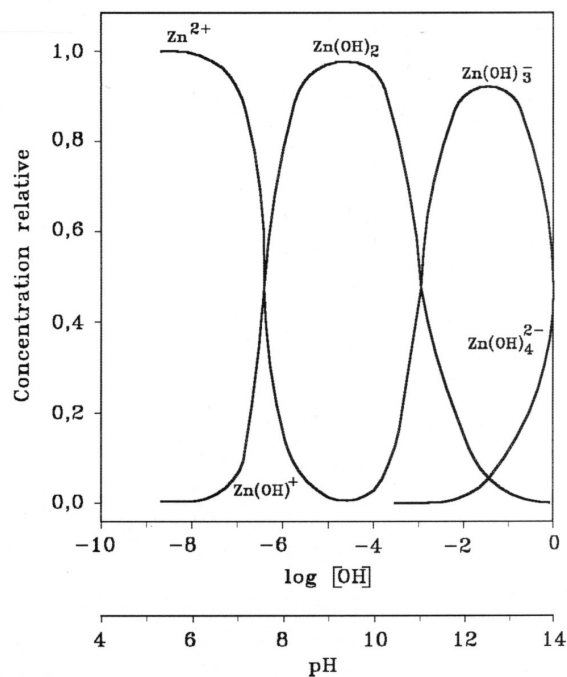


Figure 1.26 – Distribution des espèces ioniques et moléculaires du zinc en fonction du pH (d'après FULLER, 1977).

1.6 CONCLUSION :

Dans ce chapitre, la phénoménologie des interactions sol-eau-électrolyte a été décrite, dans le but de connaître les performances hydro-géochimiques des barrières d'étanchéité minérales. Dans ce cadre, nous avons présenté certaines propriétés des sols, déterminées à partir d'essais rapides, qui peuvent nous renseigner dans une première étape sur leurs compatibilités avec les lixiviats. Les considérations à retenir sont les suivantes:

- La composition granulométrique et les limites d'Atterberg sont des critères simples pour une présélection des sols en vue de leur utilisation pour la construction des barrières d'étanchéité minérales présentes dans les Centres de Stockage de Déchets (CSD). Selon les différents auteurs, la limite de liquidité doit être supérieure à 20% et l'indice de plasticité supérieur à 7-10 pour que les sols correspondants soient efficaces du point de vue hydraulique c'est-à-dire une conductivité hydraulique inférieure ou égale à 1×10^{-9} m/s.
- La capacité d'échange cationique a été prise comme une caractéristique chimique des sols qui pourra être, dans une phase préliminaire d'une étude, utilisée pour la sélection de sols prenant en compte leur capacité à minimiser la migration des polluants par atténuation. Les références bibliographiques ont indiqué l'utilisation des sols ayant une limite de liquidité supérieure à 40% et un indice de plasticité supérieur à 30 pour être efficace dans le retardement des polluants par échange cationique.
- En se basant sur les principales caractéristiques des argiles : la kaolinite, l'illite, et la montmorillonite, présentes dans les sols, les éléments importants à retenir en vue de leur utilisation dans la construction des barrières d'étanchéité minérales, sont: le degré d'activité, la conductivité hydraulique et par conséquent l'effet de la diffusion et la capacité de rétention. Des considérations primaires peuvent être prises, suite à la recherche bibliographique : La minimisation du transfert des polluants à travers les barrières d'étanchéité minérales croît dans l'ordre: kaolinite < illite << montmorillonite et aussi la compatibilité physico-chimique de ces argiles avec les lixiviats croît dans l'ordre: montmorillonite << illite \cong kaolinite.
- L'influence des caractéristiques physico-chimiques des particules argileuses sur le comportement géotechnique des sols met l'accent sur la nécessité d'étudier la compatibilité entre les sols constitutifs des barrières d'étanchéité et les lixiviats produits dans les CSD. Les interactions sol-lixiviat néfastes vis-à-vis des propriétés des sols peuvent se traduire par une perte significative de la performance hydro-géochimique des barrières d'étanchéité minérales. Bien que la

- procédure la plus indiquée pour étudier la performance hydrogéochemique des sols argileux soit la détermination du temps de transfert des polluants et l'évaluation de l'intégrité des matériaux à long terme, il peut être utile, dans la phase préliminaire d'une étude, d'estimer la performance hydro-géochimique des sols en se basant sur des procédures simples, peu coûteuses et rapides telles que les limites d'Atterberg en tant qu'indicateurs qualitatifs des effets des lixiviats sur la conductivité hydraulique des sols et la capacité tampon du sol en tant qu'indicateur qualitatif des effets des lixiviats sur la capacité de rétention des sols.
- Selon les éléments consultés dans plusieurs études publiées, plus le pH du sol est élevé plus la rétention des métaux lourds est grande. C'est pourquoi, il faut également estimer le volume de lixiviat pouvant traverser la barrière d'étanchéité car si ce volume suffit à épuiser la capacité tampon du sol, la capacité de rétention des polluants peut être réduite de façon très significative.
 - Les principaux processus d'atténuation des polluants dans les sols sont : la dilution qui reste la plus efficace pour les espèces anioniques; l'échange cationique pour les bases d'échange du sol, c'est-à-dire le sodium, le magnésium, le potassium et le calcium et la sorption pour les métaux lourds.
 - En ce qui concerne la mobilité des espèces chimiques, nous avons constaté les tendances générales suivantes: elle est élevée dans la plupart des cas pour les espèces anioniques; modérée presque toujours pour les bases d'échange et faible dans la majeure partie des cas pour les métaux lourds.

2. 1. INTRODUCTION :

Le terme "*diffusion*" désigne le processus par lequel des espèces ioniques ou moléculaires dissoutes dans la solution se déplacent selon des mouvements aléatoires en direction du gradient de concentration chimique, provoquant ainsi l'homogénéisation de la concentration chimique dans un milieu donné CRANK (1975).

SHACKELFORD (1989) a décrit ce mécanisme de transport des polluants d'une façon beaucoup plus simple: il s'agit d'un processus de transport des espèces chimiques en réponse à un gradient de leurs concentrations chimiques.

NYE (1979) a illustré le phénomène diffusif à l'aide d'une colonne de section transversale unitaire contenant une solution dont la concentration ionique ou moléculaire est plus grande dans une zone donnée A que dans une autre zone B. Dû à un gradient chimique, les espèces chimiques ont tendance à se déplacer de la zone A vers la zone B, et non l'inverse, jusqu'à l'équilibre entre la concentration chimique dans les deux zones.

Les études de diffusion en laboratoire (GOODALL et col., 1977; CROOKS et QUIGLEY, 1984; GILLHAM *et col.*, 1984; ROWE *et col.*, 1988; SHACKELFORD *et col.*, 1989; BARONE *et col.*, 1990; GARGA et O'SHAUGHNESSY, 1994; MANASSERO *et col.*, 1996; SHACKELFORD *et col.*, 1997; COTTEN *et col.*, 1998) et *in situ* (GOODALL et col., 1977; DESAULNIERS *et col.*, 1981; QUIGLEY et ROWE, 1986; QUIGLEY *et col.*, 1987a; JOHNSON *et col.*, 1989; KING *et col.*, 1993) ont intéressé les géotechniciens depuis plus d'une vingtaine d'années. Cet intérêt croissant pour ce mécanisme de transfert des polluants se doit à la prise de conscience des menaces que représentent les lixiviats produits dans des centres de stockage des déchets CSD pour l'environnement et à l'importance de la diffusion dans le transport des polluants à travers les barrières d'étanchéité. D'autres disciplines, telles que la géochimie, l'hydrogéologie et les sciences du sol s'y intéressent depuis longtemps pour l'étude des phénomènes de transport diffusif des espèces chimiques à travers les sols. La diffusion peut être le mécanisme dominant dans le transport des polluants à travers les barrières d'étanchéité. GOODALL et col. (1977) ont par exemple observé la migration des polluants jusqu'à près de 0,30 m de profondeur dans un CSD en service depuis 7 années. Comme les conditions hydrauliques existantes limitaient la progression du front d'infiltration du lixiviat à près de 0,04 m de profondeur, ils en ont conclu que le transfert des polluants par diffusion a

été prépondérant sur celui par advection. Les mêmes auteurs ont calculé, à partir de la loi de Fick, la profondeur de migration des polluants et ont obtenu une bonne concordance avec la profondeur mesurée *in situ*. Dans un autre CSD en service depuis 2,5 années, les polluants ont progressé jusqu'à une profondeur comprise entre 0,50 et 0,80 m, dans le sens contraire à celui de la percolation du lixiviat imposée par les conditions hydrauliques *in situ*. Là aussi, la diffusion a été le mécanisme qui a contrôlé la migration des polluants au travers de la couche d'étanchéité. Les profils de concentration chimique de différentes espèces (chlorure, sodium, magnésium, potassium et calcium) étudiées par QUIGLEY et ROWE (1986), indiquent que le front de pollution atteint la profondeur de près de 1,5 m au bout de 15 ans. En supposant que le transport de ces polluants ne dépendait que du mécanisme advectif, leur progression serait comprise entre 0,03 et 0,05 m de profondeur. Ils en ont alors également conclu que l'avancement des polluants a été gouverné principalement par des gradients chimiques. Bien que la masse polluante transportée par diffusion à travers les sols ne puisse jamais être très importante à un instant donné, on ne peut oublier que les concentrations des polluants, en particulier celles des polluants toxiques, tolérées dans les ressources en eau potable sont toujours très faibles. Ainsi et compte tenu également de l'importance du transfert des polluants par diffusion dans les barrières d'étanchéité, il serait important de considérer la migration des polluants par diffusion dans le dimensionnement des structures de confinement sur le fond et les flancs des CSD. Il nous a donc semblé important de développer dans les sections qui suivent les principes fondamentaux de la diffusion des polluants dans une solution libre (matrice poreuse inexistante), infiniment diluée ou concentrée, puis dans le sol. Nous décrivons les méthodes normalement utilisées en laboratoire pour étudier le transport des polluants par diffusion et nous présentons leurs avantages et inconvénients respectifs.

2.2. DIFFUSION DANS LA SOLUTION LIBRE :

2.2.1. Modes de diffusion :

SHACKELFORD (1989) a décrit les quatre principaux modes de diffusion: 1) l'auto-diffusion; 2) la diffusion d'un traceur; 3) la diffusion d'un sel; 4) la contre-diffusion ou l'interdiffusion. La Figure 2.1 présente les systèmes qui décrivent les quatre modes de diffusion.

2.2.1.1. Auto-diffusion :

Dans le processus d'auto-diffusion (Figure 2.1a), chaque demi-cellule contient initialement la même concentration en chlorure de sodium (NaCl) par exemple. Toutefois, dans l'une des demi-cellules, une petite quantité de l'ion Na^+ a été remplacée par son propre isotope $^{22}\text{Na}^+$ diminuant ainsi sa concentration. Lorsque les deux demi-cellules sont mises en contact, la diffusion de Na^+ et de $^{22}\text{Na}^+$ se produit dans des sens opposés, vers les zones de plus faible concentration de chacune des espèces. Comme le gradient de concentration est extrêmement faible, le transport des ions traceurs radioactifs $^{22}\text{Na}^+$ et des ions traceurs Na^+ n'entraînent pas les ions de charge contraire Cl^- qui constituent

dès lors un "fond immobile" d'ions qui ne diffusent pas (ROBINSON et col., 1959). Ce transport des ions traceurs est nommé "auto-diffusion", et on désigne le coefficient de diffusion correspondant "coefficient d'auto-diffusion". En réalité, ce système ne décrit pas l'autodiffusion réelle où le système initial contiendrait deux demi-cellules, chacune ayant des concentrations égales de NaCl sans aucun isotope différent. Dans un tel système, le mouvement des molécules serait véritablement aléatoire mais ne pourrait jamais être suivi expérimentalement.

2. 2.1.2. Diffusion d'un traceur :

La diffusion d'un traceur est identique à l'auto-diffusion, à l'exception du fait que l'espèce isotopique est d'un élément différent. Par exemple, dans un système constitué par deux demi-cellules contenant chacune des concentrations égales de NaCl, une petite quantité de l'ion Na^+ dans l'une des demi-cellules est remplacée par une quantité égale d'un radio-isotope d'un élément différent, comme l'isotope $^{42}\text{K}^+$ par exemple. Lorsque les deux demi-cellules sont mises en contact, la diffusion de l'isotope $^{42}\text{K}^+$ peut être suivie expérimentalement (Figure 2.1b). Dans ce cas, la diffusion de $^{42}\text{K}^+$ est désignée par "diffusion d'un traceur" pour la différencier de l'auto-diffusion. Dans des conditions de dilution infinie de la solution aqueuse, les coefficients de diffusion d'un traceur et d'auto-diffusion sont égaux.

2. 2.1.3. Diffusion d'un sel :

Dans ce cas, une demi-cellule contient une solution de chlorure de sodium, tandis que l'autre demi-cellule contient le solvant (dans la plupart des cas de l'eau). Comme l'indique la Figure 2.1c, lorsque la diffusion se produit, les ions Na^+ et le Cl^- diffusent dans le même sens.

2. 2.1.4. Contre-diffusion ou interdiffusion :

La contre-diffusion est le processus par lequel des ions différents diffusent dans des sens opposés. Dans ce système, que l'on présente sur la Figure 2.1d, lorsque les deux demi-cellules, ayant des concentrations initiales égales de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, sont mises en contact, la diffusion des ions Na^+ et K^+ se produit dans des sens opposés. Ce même processus s'applique à n'importe quel système pour lequel des gradients de concentration existent dans des sens opposés. De fait, l'auto-diffusion et la diffusion d'un traceur sont des cas limites de la contre-diffusion, et la diffusion d'un sel et la contre-diffusion existent, en général, simultanément dans la plupart des systèmes.

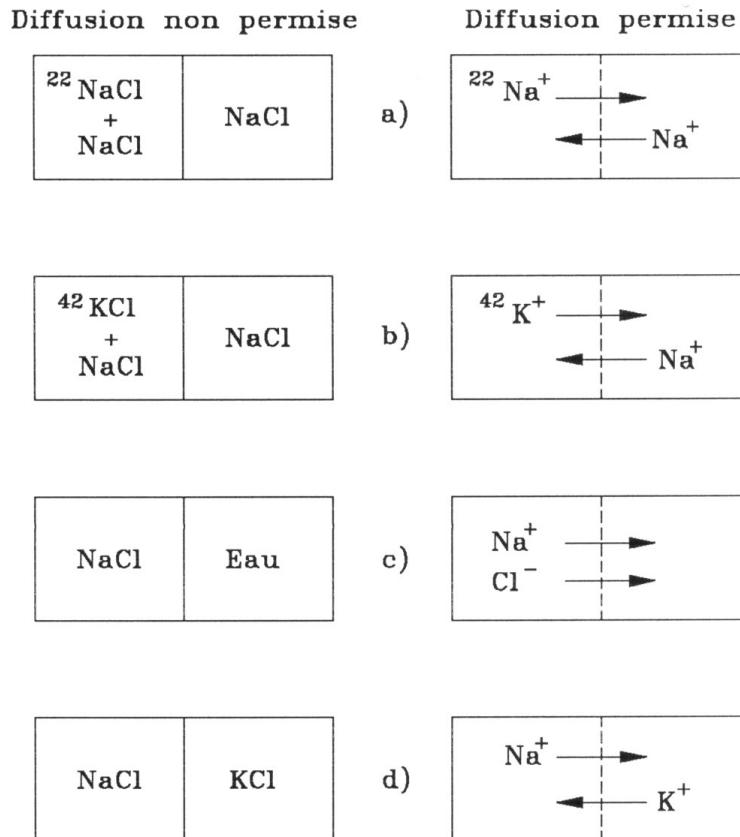


Figure 2.1 - Schéma des principaux modes de diffusion:
 a) auto-diffusion; b) diffusion d'un traceur; c) diffusion d'un sel;
 d) contre-diffusion ou interdiffusion (d'après SHACKELFORD, 1989).

2. 2. 2. Première loi de Fick (régime permanent)

La vitesse maximale du transport diffusif des ions ou des molécules a lieu dans des solutions aqueuses où la matrice poreuse est inexistante. Dans ces solutions aqueuses, la diffusion des espèces chimiques est décrite par la première loi de Fick (ROBINSON et col., 1959; CRANK, 1975):

$$J_{Di} = -D_i^0 \text{grad } c_i \quad (2.1)$$

$$J_{Di} = -D_i^0 \nabla c_i \quad (2.1a)$$

Où J_{Di} est le flux massique diffusif de l'espèce chimique i au travers de la section transversale unitaire, D_i^0 le coefficient de diffusion de l'espèce chimique i dans la solution, c_i la concentration de l'espèce chimique i , grad le gradient de concentration chimique et ∇ l'opérateur différentiel vectoriel. Le signe négatif dans les expressions (2.1) et (2.1a) indiquent que la diffusion s'effectue des régions de concentration chimique les plus élevées vers celles de concentration chimique les plus faibles. La forme de la première loi de Fick appelle les remarques suivantes:

- 1) généralement, le flux massique est vecteur de quantité;
- 2) l'expression s'applique pour le transport en régime permanent;
- 3) des conditions isotropiques sont admises;
- 4) le coefficient de diffusion dans la solution libre est supposé être constant, ce qui est une simplification valable seulement pour des solutions libres relativement diluées.

En admettant, comme c'est souvent le cas, que le gradient de concentration chimique se produit selon une direction, par exemple selon la direction x , l'expression (2.1) devient:

$$J_{Di} = -D_i^0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

Etant donné que la direction du transport a été fixée selon x , le flux massique diffusif J_{Di} se réduit à un scalaire. L'expression (2.2) représente la forme unidimensionnelle de la première loi de Fick que l'on retiendra par la suite.

2. 2. 3. Bases fondamentales d'autres lois de diffusion (régime permanent) :

La première loi de Fick est une formulation mathématique empirique qui ne prend pas en compte l'effet de divers paramètres sur la diffusion. Néanmoins, il existe des formulations plus rigoureuses décrivant le transport diffusif des espèces chimiques. Les fondements de base de ces formulations sont présentés dans les deux sections suivantes.

2.2.3.1 Condition idéale :

A l'échelle microscopique et pour une solution libre infiniment diluée (condition idéale), la mobilité absolue d'une particule u_i peut être définie comme la vitesse maximale v_i atteinte sous une force unitaire f_i (ROBINSON *et col.*, 1959). En se basant sur la formulation de la thermodynamique irréversible, on peut considérer que la force qui provoque le transport des ions ou des molécules est due au gradient du potentiel chimique. La combinaison de ces deux hypothèses, conjointement avec la définition de flux massique diffusif (équation 2.2), conduit à la loi de diffusion de l'espèce chimique i connue comme "l'équation de Nernst-Einstein":

$$J_{Di} = \frac{u_i RT}{N_A} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.3)$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits (8,134 J/mol/K), T la température et N_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ /mol).

En comparant les expressions (2.2) et (2.3), l'expression du coefficient de diffusion D_i^0 d'une espèce chimique i dans la solution libre est alors donnée par :

$$D_i^0 = \frac{u_i RT}{N_A} \quad (2.4)$$

$$D_i^0 = u_i \kappa_B T \quad (2.4a)$$

Où κ_B est la constante de Boltzman. Les expressions (2.4) et (2.4a) indiquent que D_i^0 dépend directement de la température T de la solution.

Les expressions (2.4) ou (2.4a) peuvent être combinées aux expressions reliant la mobilité absolue à la conductivité ionique équivalente maximale et à la résistance visqueuse des molécules du solvant, pour obtenir deux autres expressions du coefficient de diffusion D_i^0 (SHACKELFORD, 1989):

$$D_i^0 = \frac{RT\lambda_i^0}{F^2|v_i|} \quad (2.5)$$

$$D_i^0 = \frac{RT\lambda_i^0}{6\pi N_A \eta r_i} \quad (2.6)$$

Où F est la constante de Faraday (96490 Coulombs), $|v_i|$ la valence ionique de l'espèce chimique i , λ_i^0 la conductivité ionique équivalente maximale, η la viscosité dynamique du fluide et r_i le rayon de l'ion ou de la molécule hydratés.

Les expressions (2.5) et (2.6) sont connues comme "équation de Nernst" et "équation d'Einstein-Stokes", respectivement. Bien que les expressions (2.3) à (2.6) soient d'une portée pratique limitée, elles indiquent que le coefficient de diffusion dans la solution libre infiniment diluée est influencé par la température et la viscosité de la solution ainsi que par la valence ionique et le rayon des espèces chimiques diffusantes.

L'expression (2.5) indique que plus le rayon r_i de la particule est petit, plus son transport est rapide, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs. HELFFERICH (1995) a mis en valeur le fait que c'est le rayon de l'ion hydraté qui contrôle sa mobilité et non pas le rayon ionique. En général, plus les espèces ioniques sont grandes, plus la densité de charge (charge/volume) est petite et, par conséquent, moins l'ion est hydraté, et vice-versa. Ainsi, par exemple la mobilité des métaux alcalins augmente selon l'ordre suivant (SHACKELFORD, 1988):

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ (taille ionique)

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ (mobilité)

En d'autres termes, le coefficient de diffusion D_i^0 augmente quand la taille ionique de l'espèce chimique augmente (soit lorsque le rayon de l'ion hydraté diminue). Cela a été démontré par QUIGLEY *et col.* (1987a) en représentant le potentiel ionique, $|v_i|/r_i$ (une grandeur d'une certaine manière analogue à la densité de charge), de plusieurs ions en fonction des coefficients de diffusion D_i^0 respectifs dans de l'eau à 25 °C (Figure 2.2).

L'évolution de la courbe de la Figure 2.2 indique bien que la séquence de mobilité présentée ci-dessus est valable quand la dilution de la solution est infinie et ils en ont conclu que le rayon de l'ion hydraté gouverne la mobilité des espèces ioniques diffusantes.

L'expression de Nernst peut être utilisée pour calculer les coefficients d'auto-diffusion D_i^0 dès que les valeurs λ_i^0 associées sont connues (ROBINSON *et col.*, 1959). Ces calculs, réalisés pour un nombre limité d'ions, ont permis d'obtenir des valeurs représentatives de D_i^0 présentées dans le Tableau 2.1. Des tableaux identiques sont présentés par ailleurs (QUIGLEY *et col.*, 1987a; MITCHELL, 1993; ROWE *et col.*, 1995; FETTER, 1999). Les valeurs de D_i^0 présentées dans le Tableau 2.1 seraient considérées comme les valeurs maximales possibles dans des solutions libres infiniment diluées.

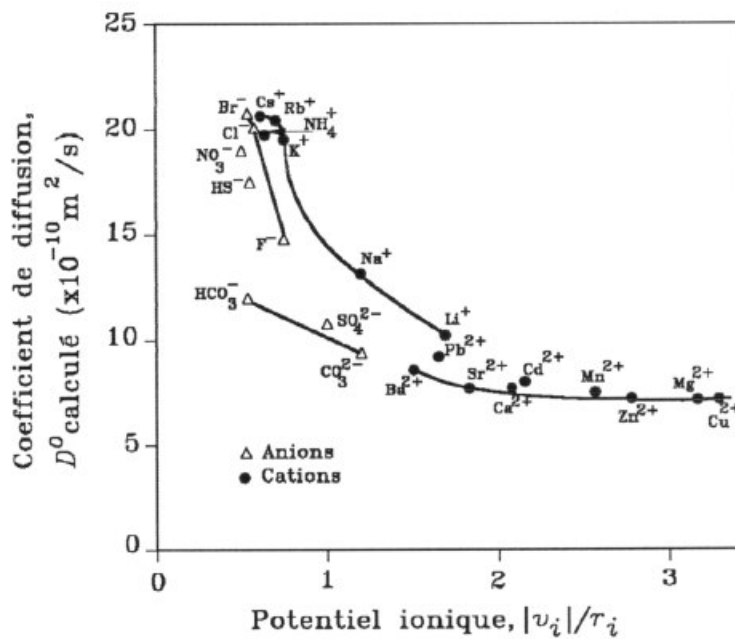


Figure 2.2 - Relation entre le coefficient de diffusion D_i^0 de plusieurs espèces chimiques et le potentiel ionique $|v_i|/r_i$ dans de l'eau à 25 °C (d'après QUIGLEY *et col.*, 1987a).

En résumé, les expressions de Nernst-Einstein, de Nernst et d'Einstein-Stokes sont plus rigoureuses que la première loi de Fick. Bien que l'utilisation de ces expressions soit limitée de par les hypothèses sur lesquelles elles se basent, elles fournissent une indication de certains des paramètres qui influencent le coefficient de diffusion D_i^0 dans une solution libre infiniment diluée. Les paramètres les plus importants sont la température, la viscosité, la valence ionique et le rayon de l'ion hydraté.

Tableau 2.1 :
Coefficients d'auto-diffusion et de traceur d'ions représentatifs dans de l'eau infiniment diluée à 25 °C (d'après SHACKELFORD, 1989)

Anions	$D^0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	Cations	$D^0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
monovalent			
OH ⁻	52,7	H ⁺	93,1
F ⁻	14,7	Li ⁺	10,3
Cl ⁻	20,3	Na ⁺	13,3
Br ⁻	20,8	K ⁺	19,6
I ⁻	20,4	Rb ⁺	20,7
HS ^{-(b)}	17,3	Cs ⁺	20,5
NO ₂ ^{-(b)}	19,1	NH ₄ ^{+(b)}	19,8
NO ₃ ^{-(b)}	19,0		
HCO ₃ ⁻	11,8		
Divalent			
SO ₄ ²⁻	10,7	Mg ²⁺	7,05
CO ₃ ²⁻	9,55	Ca ²⁺	7,92
PO ₄ ^{2-(b)}	6,12	Mn ^{2+(b)}	6,88
CrO ₄ ^{2-(b)}	11,2	Fe ^{2+(a)}	7,19
		Ni ^{2+(a)}	6,79
		Cu ²⁺	7,13
		Zn ²⁺	7,02
		Sr ²⁺	7,90
		Cd ^{2+(a)}	7,17
		Ba ²⁺	8,46
		Pb ²⁺	9,25
Trivalent			
		Fe ^{3+(a)}	6,07
		Al ^{3+(a)}	5,95
		Cr ^{3+(a)}	5,94

(a) D'après LI et GREGORY (1974); (b) D'après LERMAN (1979, citée par ROWE *et col.*, 1995)

2.2.3.2 Condition non idéale :

A l'échelle macroscopique et pour une solution libre non diluée ou concentrée (condition non idéale), plusieurs effets, négligeables dans le cas d'une solution libre infiniment diluée, deviennent importants. Par commodité, les effets associés à la diffusion dans une solution concentrée peuvent être séparés en quatre groupes:

- 1) effets dus aux conditions d'électroneutralité;
- 2) effets dus aux solutions non diluées ou concentrées;
- 3) effets dus à la spéciation de la solution ou à la force électrolytique;
- 4) effets dus à la pression.

i. Effets de l'électroneutralité :

Lorsque deux ions de charge opposée diffusent selon la même direction dans la solution (diffusion d'un sel), une différence de charge microscopique ou un gradient de potentiel électrique s'établit entre les ions dus à leurs différentes mobilités. L'effet de cette différence de charge est d'accélérer la vitesse de l'ion qui se déplace le plus lentement et de ralentir la vitesse de celui qui se déplace le plus rapidement. Comme à une échelle macroscopique l'électroneutralité de la solution doit être satisfaite, les vitesses résultantes des deux ions doivent être égales (ROBINSON *et col.*, 1959).

Dans une solution libre concentrée, l'écoulement de chaque ion est par conséquent influencé non seulement par la force due au gradient du potentiel chimique pour cette espèce ionique, mais aussi par la force due au gradient du potentiel électrique entre le mouvement de particules de charges opposées. Les expressions des coefficients de diffusion D_i^0 des ions dans des solutions libres doivent alors être modifiées pour prendre en considération ces deux forces. Cette modification a été effectuée pour le cas spécifique d'un électrolyte simple dont la molécule est constituée de z_1 cations de même valence algébrique v_1 et z_2 anions de même valence algébrique v_2 (ROBINSON *et col.*, 1959). Le développement théorique pour ce cas spécifique a conduit aux formes suivantes de l'expression de Nernst-Einstein (expressions 2.7) et de l'expression de Nernst (expressions 2.8 et 2.9) :

$$D_{12}^0 = \frac{u_1 u_2 (z_1 + z_2)}{z_1 u_2 + z_2 u_1} \left(\frac{RT}{N_A} \right) \quad (2.7a)$$

$$= \frac{D_1^0 D_2^0 (z_1 + z_2)}{z_1 u_2 + z_2 u_1} \quad (2.7b)$$

$$D_{12}^0 = \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0 (u_1 + u_2)}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0) z_1 |v_1|} \left(\frac{RT}{F^2} \right) \quad (2.8a)$$

$$= \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0 (u_1 + u_2)}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0) z_2 |v_2|} \left(\frac{RT}{F^2} \right) \quad (2.8b)$$

$$D_{12}^0 = \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0 (|v_1| + |v_2|)}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0) v_1 v_2} \left(\frac{RT}{F^2} \right) \quad (2.9)$$

Où D_{12}^0 est le coefficient de diffusion d'un électrolyte simple dans la solution libre de dilution infinie selon une unique direction, D_1^0 et D_2^0 sont les coefficients d'auto-diffusion, ou de diffusion d'un traceur, du cation et de l'anion, respectivement, dans des conditions de dilution infinie.

Une autre expression similaire à l'expression (2.7) a été proposée dans le cas où deux ions différents i_1 et i_2 de la même valence et pour lesquels les gradients de concentration

sont à l'origine de leur diffusion dans des directions opposés (contre-diffusion) (LOW, 1981, citée par SHACKELFORD, 1989):

$$D_{12}^0 = \frac{(i_1 + i_2)D_1^0 D_2^0}{D_1^0 i_1 + D_2^0 i_2} \quad (2.10)$$

Dans le cas où les deux ions ont des valences différentes v_1 et v_2 , l'expression (2.10) devient (HELFFERICH, 1995):

$$D_{12}^0 = \frac{(|v_1|c_1 + |v_2|c_2)D_1^0 D_2^0}{|v_1|c_1 D_1^0 + |v_2|c_2 D_2^0} \quad (2.11)$$

Où c_1 et c_2 sont les concentrations des ions respectifs exprimées en normalités **N**. Dans les cas décrits par les expressions (2.10) et (2.11), le coefficient de diffusion D_{12}^0 dans la solution libre concentrée est le "coefficient d'interdiffusion" ou "le coefficient de contre-diffusion". Les deux expressions précédentes indiquent que le coefficient d'interdiffusion est contrôlé par le coefficient de diffusion de l'ion qui est présent en concentration plus faible.

Dans le cas où plus de deux ions sont présents dans la solution concentrée, il existe des expressions générales du coefficient d'interdiffusion. Cependant, due à l'infinité de possibilités satisfaisant la condition d'électroneutralité, on ne peut calculer la valeur du coefficient d'interdiffusion.

ROBINSON *et col.* (1959) ont calculé les coefficients de diffusion D_{12}^0 dans des solutions libres concentrées pour divers électrolytes simples (Tableau 2.2). En comparant les valeurs des coefficients de diffusion D_i^0 et D_{12}^0 présentées dans les Tableaux 2.1 et 2.2, respectivement, on note l'effet de la condition d'électroneutralité sur la mobilité des ions: dans chaque cas, la valeur du coefficient de diffusion D_{12}^0 des espèces chimiques dans la solution libre concentrée (Tableau 2.2) se situe entre les valeurs des coefficients de diffusion D_i^0 des cations et anions constituant ces espèces chimiques (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 :

Coefficients de diffusion maximaux d'électrolytes simples représentatifs dans la solution libre à 25 °C (d'après *ROBINSON et col.*, 1959)

Electrolyte	$D_0 \times 10^{-10}$ (m²/s)
HCl	33,36
HBr	34,00
LiCl	13,66
LiBr	13,77
NaCl	16,10
NaBr	16,25
NaI	16,14
KCl	19,93
KBr	20,16
KI	19,99
CsCl	20,44
CaCl ₂	13,35
BaCl ₂	13,85
LaCl ₃	12,93

ii. Effets de la concentration :

Lorsque la concentration des espèces chimiques augmente, les interactions soluté-soluté et soluté-solvant deviennent plus significatives. Les effets de ces interactions sur le coefficient de diffusion dans des solutions libres sont fonction de la température et des propriétés du solvant (constante diélectrique et viscosité) ainsi que de la force ionique de la solution (*ROBINSON et col.*, 1959). L'effet global est que le coefficient de diffusion dans des solutions libres est une fonction de la concentration.

Ces effets de l'augmentation de la concentration de la solution sont (*ROBINSON et col.*, 1959):

- i) les molécules du solvant se déplaceront, en général, selon une direction opposée à celle du soluté;
- ii) certains des ions peuvent transporter une couche de molécules du solvant attachées en permanence, lesquelles jouent un rôle semblable à celui de l'espèce chimique diffusante (cet effet est essentiellement "l'effet de l'hydratation" lorsque le solvant est de l'eau);
- iii) les forces de viscosité peuvent être considérablement modifiées par la présence d'un grand nombre d'ions;
- iv) le déplacement et/ou l'interaction d'une espèce ionique ou moléculaire se produit avec une autre espèce. Cette dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la concentration des électrolytes simples est illustrée dans le Tableau 2.3 (*ROBINSON et col.*, 1959). On peut alors noter qu'il n'existe pas une tendance générale de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration,

et que la variation du coefficient de diffusion dans une gamme relativement grande de concentrations est petite. La validité de ces observations n'a pas été encore démontrée pour des systèmes électrolytiques complexes.

iii. Effets de la spéciation ou de la force électrolytique :

Les électrolytes peuvent être classés en deux grandes catégories (*ROBINSON et col.*, 1959):

- i) électrolytes forts, complètement dissociés ou non-associés;
- ii) électrolytes faibles, non totalement dissociés ou associés.

Les électrolytes forts consistent en des solutés qui n'existent que sous la forme d'ions simples (les cations et les anions). Les électrolytes faibles consistent en des solutés qui peuvent exister soit sous la forme de molécules associées (covalentes), soit d'ions simples ou de paires d'ions (espèces complexes), ou sous les deux formes. Dans le cas de paires d'ions, l'association ionique se produit seulement à cause de l'attraction électrostatique entre les ions de charges opposées. Jusqu'à présent, l'analyse des solutions libres concentrées seulement a été effectuée pour les électrolytes forts.

Lorsqu'un électrolyte n'est pas totalement dissocié, une partie du transport du soluté peut s'effectuer sous la forme de paires ioniques (agrégats plus grands) et/ou molécules covalentes dans le cas d'un électrolyte extrêmement faible. Ils existent deux effets sur le coefficient de diffusion dans la solution libre dus à l'association ionique (*ROBINSON et col.*, 1959):

- i) l'activité, et donc le potentiel chimique, du soluté est inférieure à celle d'un électrolyte totalement dissocié;
- ii) la résistance au mouvement de deux particules combinées est inférieure à celle de deux particules séparées.

ROBINSON et col. (1959) ont introduit un facteur additionnel relatif au degré de dissociation pour expliquer ces effets. Un point important est le fait que théoriquement la force de l'électrolyte peut influencer la valeur du coefficient de diffusion dans la solution libre.

vi. Effets de la pression :

Des variations de pression peuvent également influencer la valeur du coefficient de diffusion dans la solution libre. L'effet de la pression s'exerce principalement au travers des variations de la viscosité de la solution et du potentiel chimique du soluté. Néanmoins, lorsque l'eau est le solvant, la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la pression peut être négligée.

Tableau 2.3 :

Coefficients de diffusion d'électrolytes simples à divers concentrations dans la solution libre à 25 °C (d'après *ROBINSON et col.*, 1959)

Concentration Moles/litres	$D_{12} \times 10^{-9}$ (m ² /s)								
	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI	CaCl ₂	HCl	HBr
0,05	1,507	1,53	1,52	1,864	1,89	1,89	1,121	3,07	3,15
0,1	1,483	1,51	1,52	1,844	1,87	1,86	1,110	3,05	3,14
0,2	1,475	1,50	1,53	1,838	1,87	1,85	1,107	3,06	3,19
0,3	1,475	1,51	1,54	1,838	1,87	1,88	1,116	3,09	3,24
0,5	1,474	1,54	1,58	1,850	1,88	1,95	1,140	3,18	3,38
0,7	1,475	1,56	1,61	1,866	1,91	2,00	1,168	3,28	3,55
1,0	1,484	1,59	1,66	1,892	1,97	2,06	1,203	3,43	3,87
1,5	1,495	1,62	1,75	1,943	2,06	2,16	1,263	3,74	—
2,0	1,516	1,66	1,84	1,999	2,13	2,25	1,307	4,04	—
2,5	—	1,70	1,92	2,057	2,19	2,34	1,306	4,33	—
3,0	1,565	—	1,99	2,112	2,28	2,44	1,265	4,65	—
3,5	—	—	—	2,160	2,35	2,53	1,195	4,92	—
4,0	1,594	—	—	2,196(a)	2,43	—	—	5,17	—

(a) Concentration = 3,19 moles/l.

2. 2. 4. Seconde loi de Fick (régime transitoire) :

La combinaison de la première loi de Fick (expression 2.1) avec la loi de la conservation de la masse permet de déduire la seconde loi de Fick (CRANK, 1975):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div}(D_i^0 \text{grad } c_i) \quad (2.12a)$$

$$= \nabla(D_i^0 \nabla c_i) \quad (2.12b)$$

Où "div" est l'opérateur de divergence.

Les expressions ci-dessus s'appliquent à la diffusion d'une espèce chimique en régime transitoire, dans une solution infiniment diluée et dans un espace à trois dimensions. Pour la diffusion d'une espèce chimique dans des solutions libres concentrées selon une unique direction (la direction x, par exemple), l'expression (2.12) devient:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (2.13)$$

Où D_i est le coefficient de diffusion d'une espèce chimique en régime transitoire dans des solutions libres non diluées.

Dans le cas où on considère que le coefficient de diffusion D_i dans la solution libre est indépendant de la direction du transport (une simplification acceptable pour des solutions relativement diluées), l'expression (2.13) se simplifie :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

En général, les expressions (2.13) et (2.14) sont les formes de la seconde loi de Fick utilisées dans l'étude de la diffusion d'une espèce chimique en régime transitoire dans des solutions libres.

2.3. DIFFUSION A TRAVERS LE SOL :

Intuitivement, on conçoit que la diffusion d'une espèce dans une solution libre, infiniment diluée ou concentrée, est différente de celle à travers les sols. ROWE *et col.* (1995) ont énuméré sept raisons justifiant que le flux diffusif d'une espèce chimique dans le sol est plus faible que dans la solution libre:

- i) le parcours tortueux à travers les pores;
- ii) le volume du fluide interstitiel beaucoup plus petit;
- iii) l'augmentation de la viscosité du fluide, en particulier de celui adsorbé à la double couche des minéraux argileux;
- iv) le retardement des espèces chimiques qui interagissent avec les particules du sol;
- v) la biodégradation des espèces organiques qui migrent par diffusion;
- vi) le flux osmotique opposé au flux diffusif;
- vii) déséquilibre électrique, probablement par exclusion anionique.

HELFFERICH (1995) n'a présenté que trois raisons pour expliquer le moindre flux massique par diffusion dans les sols que dans les solutions libres: les deux premières raisons correspondent aux deux premières présentées par ROWE *et col.* (1995) alors que la troisième raison englobe les cinq dernières présentées par ROWE *et col.* (1995). Dans sa troisième raison, HELFFERICH (1995) a écrit: "*il peut exister une diminution de la mobilité des espèces chimiques qui migrent par diffusion à travers le sol de par leurs interactions avec les particules du sol*".

La Figure 2.3 compare la diffusion dans le sol et dans la solution libre. Elle permet d'observer l'influence que la tortuosité du parcours à travers le sol (c'est l'effet présenté dans le point 1 ci-dessus) et la réduction du volume du fluide dans le sol (c'est l'effet présenté dans le point 2 ci-dessus) peuvent avoir sur le flux massique des espèces chimiques qui migrent par diffusion, par comparaison à la diffusion de celles-ci dans la solution libre. Les autres effets sont généralement attribués à des réactions chimiques et biologiques.

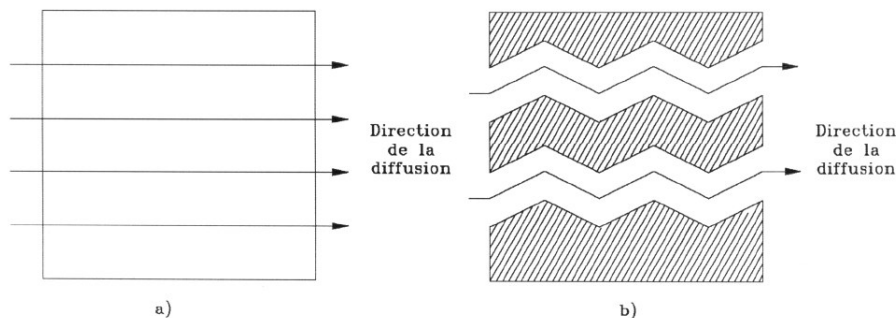


Figure 2.3 – Représentation de l'effet du sol sur la diffusion: a) solution libre; b) milieu poreux (d'après HELFFERICH, 1995).

Dans les sols, il existe également des effets qui contribuent à augmenter la mobilité des espèces chimiques. Ce sont (ROWE *et col.*, 1995):

- i) la diminution de la viscosité du fluide due au retrait de la double couche des minéraux argileux, l'indice des vides étant maintenu constant;
- ii) la diminution de la viscosité du fluide due à la fixation de l'ion K⁺ par la vermiculite qui conduisent à la diminution de la CEC du minéral et à l'augmentation du volume de l'eau gravitaire interstitielle, l'indice des vides étant maintenu constant;
- iii) les déséquilibres électriques dus à la migration plus rapide des anions qui entraînent par électro-osmose les cations;
- iv) les déséquilibres électriques liés à l'échange cationique et à l'auréole de dureté qui entraînent le chlorure pour équilibrer les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ désorbés;
- v) l'établissement de l'équilibre chimique dans le système sol-eau-électrolyte élimine le retardement de certaines espèces.

Pour tenir compte de la différence entre la diffusion des espèces chimiques dans le sol et celle dans la solution libre, il faut procéder à plusieurs modifications dans les expressions utilisées pour décrire la diffusion des espèces dans des solutions libres, à savoir la première loi de Fick (expression 2.2) et la seconde loi de Fick (expression 2.14). Ces modifications sont nécessaires pour prendre en considération les divers effets de la matrice poreuse sur la diffusion des espèces. Les expressions présentées par SHACKELFORD (1991) ne prennent pas en compte la diffusion des espèces dans la phase gazeuse du sol, que l'on admet négligeable dans des conditions de pression et de température normales. On présente par la suite les modifications qu'il faut introduire dans les lois de Fick relatives à la diffusion des espèces dans des solutions libres pour les adapter au cas des sols.

2. 3.1. Première loi de Fick (régime permanent) :

2. 3.1.1 Effets de la réduction de la section transversale au transport des espèces chimiques :

Dans des conditions de régime permanent, c'est-à-dire lorsque la distribution de la concentration est une fonction linéaire de la distance parcourue par les espèces chimiques dans le sol, les opérateurs "*différentiels*" de l'expression (2.2) doivent être substitués par des opérateurs de "*différences*", ce qui conduit à :

$$J_{Di} = -D_i \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (2.15a)$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce chimique i dans la solution interstitielle du sol.

Due à la diminution de la section transversale au transport des espèces chimiques à travers le sol, la concentration c_i des espèces qui migrent par diffusion est la concentration dans la solution interstitielle. Etant donné que le flux est défini par rapport à la section transversale totale, l'expression (2.15a) est modifiée pour la diffusion à travers le sol et devient :

$$J_{Di} = -D_i \theta \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (2.15b)$$

Où θ est la teneur en eau volumétrique. Ce paramètre peut être défini par l'expression:

$$\theta = n_t S_r \quad (2.16)$$

Où n_t est la porosité totale et S_r le degré de saturation.

La combinaison des expressions (15) et l'expression (16), conduit à l'expression:

$$J_{Di} = -D_i n_t S_r \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (2.17)$$

L'expression (2.17) indique que le cas le plus défavorable pour l'environnement (flux diffusif maximal des espèces chimiques dans la phase liquide) correspond au cas d'un sol saturé ($S_r = 1,0$), toutes les autres conditions étant constantes par ailleurs.

2. 3.1.2. Effets de la tortuosité sur le parcours de transport des espèces chimiques :

La tortuosité du parcours de transport des espèces chimiques à travers les sols a deux effets sur la diffusion des espèces (SHACKELFORD, 1991):

- i) la section transversale au flux microscopique à travers le sol est plus petite que celle transversale au flux macroscopique;
- ii) la longueur du parcours du flux microscopique L_e étant plus grande que celle du parcours macroscopique L le gradient de concentration effective est plus petit, comme le présente la Figure 2.4 (PORTER *et col.*, 1960; OLSEN et KEMPER, 1968).

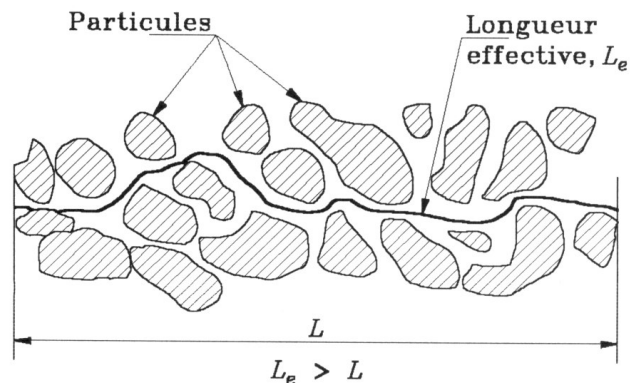


Figure 2.4 - Représentation du concept de longueur effective dans le sol (d'après SHACKELFORD, 1991).

Ces deux effets ont été illustrés par PORTER *et col.* (1960) dans le cas d'un sol saturé (Figure 2.5). Pour que l'expression (2.17) puisse expliquer ces effets, elle doit être réécrite sous la forme:

$$J_{Di} = -D_i \cdot n' \cdot Sr \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x'} \quad (2.18)$$

Où :

Les entités macroscopiques sont utilisées pour définir le coefficient de diffusion alors les n' et $\Delta x'$ sont remplacée dans l'équation (2.18) par leurs expressions (voir figure 2.5) SHACKELFORD (1989).

$$J_{Di} = -D_i \cdot \left(\frac{L}{L_e} \right) \cdot n \cdot Sr \cdot \frac{\Delta C}{(L_e/L) \cdot \Delta X} \quad (2.19a)$$

$$J_{Di} = -D_i \cdot \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \cdot n \cdot Sr \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (2.19b)$$

Le facteur $(L/L_e)^2$ est purement géométrique et il est défini comme la tortuosité du milieu poreux PORTER *et col.* (1960) , SHACKELFORD (1989)

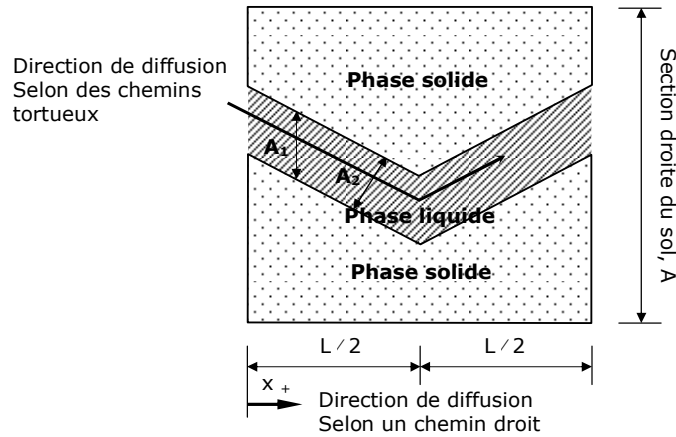
Puisque $L < L_e$ pour les milieux poreux $\Rightarrow (L/L_e)^2 < 1$

Le facteur de tortuosité est représenté :

$$\tau = (L/L_e)^2 \quad (2.20)$$

La combinaison des équations (2.16) (2.19b) et (2.20), donne la première loi de Fick pour la diffusion des contaminants dans les sols et elle s'écrit comme suit :

$$J_{Di} = -D_i \tau \theta \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (2.21)$$



$$n = \frac{A_1}{A} \quad \Delta x = L$$

$$A_2 = \left(\frac{L}{L_e} \right) \cdot A_1 \quad \Delta x' = \frac{L_e}{2} + \frac{L_e}{2} = L_e$$

$$n' = \frac{A_2}{A} = \left(\frac{L}{L_e} \right) \cdot n \quad \frac{\Delta x'}{L_e} = \frac{\Delta x}{L}$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta x'} = \frac{\Delta x}{\left(\frac{L}{L_e} \right) \cdot \Delta x} = \frac{L}{L_e} \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Où :

A, A_1, A_2 : sections
 $L, L_e, \Delta x, \Delta x'$: longueurs

Figure 2.5 - représentation schématique, illustrant les effets sur la diffusion relatifs à la nature des chemins tortueux dans un sol saturé, (d'après PORTER *et col.*, 1960).

2. 3.1.3. Autres effets :

Bien que l'expression (2.21) soit la forme générale de la première loi de Fick appliquée à l'étude de la diffusion des espèces chimiques dans les sols, il peut y avoir des facteurs supplémentaires non pris en compte dans l'expression (2.21) qui influencent la diffusion des espèces chimiques. KEMPER *et col.* (1964) ont par exemple introduit un facteur de fluidité ou de mobilité α^* dans l'expression (2.21), afin d'expliquer l'augmentation de la viscosité de l'eau adhérente à la surface des minéraux argileux par rapport à celle de l'eau gravitaire interstitielle. PORTER *et col.* (1960) et VAN SCHAİK et KEMPER (1966) ont ajouté le facteur γ^* pour expliquer l'adsorption négative ou l'exclusion anionique dans les pores les plus petits du sol. BERNER (1971) a désigné cet effet par "phénomène Donnan" qui peut exister lorsque la porosité moyenne du sol est inférieure ou égale à 0,3. OLSEN et KEMPER (1968) ont indiqué que l'exclusion anionique peut également intervenir dans des sols ayant un très faible degré de saturation et dans des pores

relativement petits où la section transversale au transport des espèces chimiques est réduite.

Afin que l'expression (2.21) prenne en considération ces deux effets supplémentaires, il faut la réécrire sous la forme:

$$J_D = -D_i \tau \cdot \alpha^* \gamma^* \theta \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (2.22)$$

Due à la difficulté, sinon l'impossibilité de séparer les effets de la géométrie τ de la fluidité α^* et de l'exclusion anionique γ^* dans les études de diffusion dans le sol, NYE (1979) a défini un facteur simple f_1 , nommé "facteur d'impédance", qui prend en considération ces trois effets:

$$f_1 = \tau \cdot \alpha^* \gamma^* \quad (2.23)$$

OLSEN *et col.* (1965) ont introduit la teneur en eau volumétrique θ dans la définition du facteur de tortuosité et ont désigné le nouveau facteur résultant τ_r par "facteur de transmission" qui s'exprime par:

$$\tau_r = \tau \cdot \alpha^* \gamma^* \theta \quad (2.24)$$

En utilisant les facteurs d'impédance f_1 (expression 2.23) ou de transmission τ_r (expression 2.24), l'expression (2.22) devient:

$$J_{Di} = -D_i f_1 \theta \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (2.25)$$

$$J_{Di} = -D_i \tau_r \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (2.26)$$

SHACKELFORD (1991) a défini un "facteur de tortuosité apparent" τ_a analogue au facteur d'impédance f_1 (expression 2.23). Ainsi, selon SHACKELFORD (1991), l'expression de la première loi de Fick qui décrit le mieux la diffusion d'une espèce chimique dans les sols est:

$$J_{Di} = -D_i \tau_a \theta \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (2.27)$$

Cette expression, identique dans sa forme à l'expression (2.21), est la forme de la première loi de Fick retenue dans ce travail. La teneur en eau volumétrique θ n'a pas été incluse dans le facteur τ_a (expression 2.27) car elle peut être déterminée dans la plupart des cas, voire dans toutes les situations (SHACKELFORD, 1991). Néanmoins, l'expression (2.27) ne permet pas de calculer la valeur du coefficient de diffusion D_i car la valeur du facteur de tortuosité apparent τ_a est inconnue. N'existant à ce jour aucune méthode pour déterminer τ_a SHACKELFORD (1991) a alors introduit le coefficient de diffusion effective D_i^* .

$$D_i^* = D_i \tau_a \quad (2.28)$$

En substituant alors l'expression (2.28) dans l'expression (2.27), la première loi de Fick pour la diffusion dans les sols devient:

$$J_{Di} = -D_i^* \theta \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2.29)$$

Les opérateurs de "différence" dans l'expression (2.27) ont été remplacés par les opérateurs "différentiels" pour se placer dans le cas général. Vu que $\tau < 1,0$, $D^* < D_0$ ce qui indique que la diffusion des espèces à travers les sols est plus lente que celle dans la solution libre. L'expression (2.29) peut être utilisée pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion effective D_i^* de l'espèce i dans les sols. Le facteur de tortuosité peut alors être déterminé à partir de l'expression (2.28), en utilisant la valeur du coefficient de diffusion D_i dans la solution libre pour l'espèce chimique i .

D'autres auteurs ont présenté des expressions du coefficient de diffusion effective D_i^* dont certaines sont présentées dans le Tableau 2.4. Cette diversité des expressions de D_i^* nécessite donc de préciser à chaque fois l'expression qui a été employée pour le calcul des valeurs du coefficient de diffusion effective.

Tableau 2.4 :
Définitions du coefficient de diffusion effective D_i^*
(adapté de SHACKELFORD et DANIEL, 1991a)

Définition	Source
$D_i^* = D_i^0 \tau$	Gillham <i>et col.</i> (1984)
$D_i^* = D_i^0 \alpha^* \tau$	Li et Gregory (1974)
$D_i^* = D_i^0 \tau \theta$	Berner (1971)
$D_i^* = D_i^0 \tau \alpha^* \gamma^* \theta$	Kemper <i>et col.</i> (1964), Olsen et Kemper (1968) et Nye (1979)
$D_i^* = D_i^0 \tau \gamma^*$	Porter <i>et col.</i> (1960)
$D_i^* = D_i^0 \alpha^* \theta$	van Schaik et Kemper (1966)
$D_i^* = D_i^0 \tau_a$	Shackelford et Daniel (1991a)

2.3.2. Seconde loi de Fick (régime transitoire)

La première loi de Fick n'est applicable à l'étude de la diffusion des espèces à travers les sols que dans des conditions de régime permanent. L'expression différentielle relative à l'étude du transport diffusif des espèces polluants dans des conditions de régime transitoire, ou dépendantes du temps, est désignée par "la seconde loi de Fick". Toutefois, l'expression de la seconde loi de Fick n'est pas la même selon que l'espèce transportée est non réactive ou réactive. Les espèces chimiques sont non réactives si elles n'interagissent pas avec les particules du sol. Par contre, les espèces chimiques

réactives interagissent avec les particules du sol et sont sujettes aux réactions chimiques et biochimiques.

2.3.2.1. Diffusion d'espèces non réactives :

La seconde loi de Fick qui décrit le transport d'une espèce non réactive à travers le sol en régime transitoire résulte de la combinaison de la première loi de Fick et de l'expression de conservation de la masse (FREEZE et CHERRY, 1979):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i^* \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (2.30)$$

Dans le cas où D_i^* ne dépend pas de la distance de transport, l'expression (2.30) s'écrit:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.30a)$$

2.3.2.2. Diffusion d'espèces réactives :

Parmi les nombreux types de réactions chimiques ou biochimiques qui peuvent influencer les concentrations des espèces pendant leur transport à travers le sol, seules les réactions de sorption sont en général modélisées, car la prise en compte des autres réactions ne peut se faire que par des analyses indirectes et qualitatives. Pour des solutés réactifs sujets à des réactions de sorption réversibles durant le transport diffusif à travers le sol, l'expression (2.30a) devient:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{D_i^*}{R_{di}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.31)$$

Où R_{di} , facteur de retardement de l'espèce chimique i , est donné par :

$$R_{di} = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_{pi} \quad (2.32)$$

Le fait que D_i^* et R_{di} sont inconnus dans l'expression (2.31) a conduit LI et GREGORY (1974) à réécrire cette expression sous la forme:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{Ai}^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.33)$$

De même que GILLHAM *et col.* (1984) et QUIGLEY *et col.* (1987a):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{si} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.34)$$

Où D_{Ai}^* et D_{si} sont les coefficients de diffusion effective apparente d'un soluté réactif définis par:

$$D_{Ai}^* = D_{si} = \frac{D_i^*}{R_{di}} \quad (2.35)$$

De cette façon, il ne subsiste qu'une inconnue (D_{Ai}^* ou D_{si}) au lieu des deux inconnues précédentes (D_i^* et R_{di} ou K_{pi}). Alors, en se basant sur les données disponibles dans la bibliographie concernant soit D_i^* soit K_{pi} , la valeur de D_{Ai}^* étant connue expérimentalement, l'autre paramètre inconnu peut être calculé à partir de l'expression (2.35). Cependant, ROWE *et col.* (1985) ont déconseillé l'utilisation d'un coefficient simple, D_{Ai}^* ou D_{si} dans l'expression (2.31), lorsque les conditions aux limites sont de flux contrôlé, car les analyses résultantes seront incorrectes et non-conservatives. En effet, le coefficient D_{Ai}^* ou D_{si} est une fonction des caractéristiques de sorption du sol, tandis que D_i^* ne l'est pas. De ce fait, il n'est pas correct d'utiliser une valeur pour D_{Ai}^* ou D_{si} , sans utiliser la valeur R_d associée, dès lors que des sols différents présentent des caractéristiques de sorption différentes.

2. 4. METHODES DE MESURE EN LABORATOIRE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIVE :

2. 4. 1 Introduction :

SHACKELFORD (1991), YONG *et col.* (1992), SHARMA et LEWIS (1994) et ROWE *et col.* (1995) ont présenté plusieurs équipements et modes opératoires habituellement utilisés en laboratoire pour déterminer les valeurs du coefficient de diffusion effective D^* . Dans le but de faciliter la présentation de ces méthodes expérimentales et d'indiquer leurs avantages et inconvénients respectifs, nous avons groupé les diverses méthodes recueillies dans la bibliographie selon deux catégories: 1) les méthodes à régime permanent et 2) les méthodes à régime transitoire. On ne retiendra ici que les processus les plus couramment utilisés.

2.4.2 Méthodes à régime permanent :

2.4.2.1 Méthode classique (concentration constante des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation)

La méthode classique à régime permanent a été utilisée par DUTT et LOW (1962), OLSEN *et col.* (1965), van SCHAIK et KEMPER (1966), van SCHAIK *et col.* (1966) et MUURINEN (1990), entre autres. La méthode à régime permanent est présentée sur les Figures 10a et 10b. Le principe général du test est:

i) à l'une des extrémités de l'éprouvette est placée le réservoir d'alimentation qui contient la solution (par exemple du lixiviat réel ou synthétique) à étudier, et à l'autre extrémité le réservoir collecteur où l'on prélève des échantillons du percolat dont on détermine la concentration des espèces;

ii) du fait que la concentration des espèces en début d'essai est plus grande dans le réservoir d'alimentation que dans l'éprouvette et dans le réservoir collecteur, il s'établit un gradient de concentration chimique à travers l'éprouvette qui provoque le transport des espèces depuis le réservoir d'alimentation jusqu'au réservoir collecteur;

iii) prélèvement d'échantillons dans les réservoirs d'alimentation et collecteur pendant la réalisation du test, de manière à suivre l'établissement du régime permanent puis à garantir son maintien (le gradient de concentration est fixé à une valeur constante durant le test).

Lorsque les conditions de régime permanent sont établies, le calcul du coefficient de diffusion effective D_i^* de l'espèce chimique i se fait à partir de l'expression (2.36) en admettant que $\theta = n_i$:

$$D_i^* = -J_{Di} \left(\frac{\Delta x}{n_i \Delta c_i} \right) = - \left(\frac{\Delta m_i}{A \Delta t} \right) \left(\frac{H}{n_i \Delta c_i} \right) = - \left(\frac{\Delta m_i}{\Delta t} \right) \left(\frac{H}{n_i A \Delta c_i} \right) \quad (2.36)$$

où H est la hauteur de l'éprouvette, A sa section transversale, Δc_i le gradient de concentration de l'espèce chimique i et Δm_i la variation massique de l'espèce chimique i dans un incrément de temps Δt .

Etant donné que la quantité $H/ntA\Delta c_i$ dans l'expression (2.36) peut être mesurée ou fixée indépendamment du test, seule la variation de masse Δm_i de l'espèce dans le temps Δt est mesurée pendant le test. Dans des conditions de régime permanent, on a :

$$-(\Delta m_{1i}/\Delta t) = (\Delta m_{2i}/\Delta t) = (\Delta m_i/\Delta t) \quad (2.37)$$

Où Δm_{1i} est la diminution de la masse de l'espèce i dans le réservoir d'alimentation et Δm_{2i} est l'augmentation de la masse de l'espèce i dans le réservoir collecteur. Ainsi, on n'aurait besoin d'échantillonner la solution que dans l'un ou l'autre des réservoirs durant le test (Figure 2.6a).

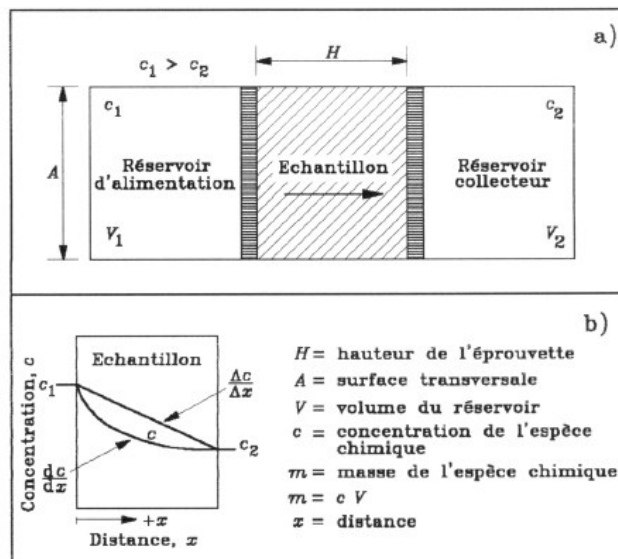


Figure 2.6 - Schéma de l'essai de diffusion à régime permanent selon la méthode classique: a) cellule de diffusion (en plan ou en profil); b) variation de la concentration des espèces chimiques dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur (SHACKELFORD, 1991).

Toutefois, pour s'assurer que le régime permanent a été établi et maintenu, il est préférable d'échantillonner la solution dans les deux réservoirs.

L'utilisation des opérateurs de différence Δ dans les expressions (2.36 et 2.37) implique que le gradient de concentration chimique Δc_i à travers l'éprouvette est linéaire. Néanmoins, dus aux écoulements couplés, le gradient de concentration dans l'éprouvette doit être non-linéaire (Figure 2.6b) (QUIGLEY *et col.*, 1987a).

En conséquence, les valeurs du coefficient de diffusion effective D_i^* déterminées en utilisant le gradient de concentration défini à partir des concentrations des espèces dans les réservoirs peuvent être différentes de celles déterminées en utilisant le gradient de concentration défini à partir de la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur (QUIGLEY *et col.*, 1987a; MUURINEN, 1990).

2.4.2.2. Méthode du temps de réponse :

Le fait que cette méthode ait besoin d'un certain temps pour établir le régime permanent, sans nécessiter de le maintenir, forme la base d'une méthode, connue par "*méthode du temps de réponse*", généralement utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion d'un gaz s'écoulant à travers une membrane poreuse (CRANK, 1975; COMYN, 1985; ROGERS, 1985).

La méthode du temps de réponse est illustrée sur la Figure 2.7. Le principe général du test est le suivant:

- à l'une des extrémités de l'éprouvette est placée le réservoir d'alimentation qui contient la solution (par exemple du lixiviat réel ou synthétique) à étudier, et à l'autre extrémité le réservoir collecteur où l'on prélève des échantillons du percolat pour les analyses chimiques afin de déterminer la concentration des espèces chimiques;
- du fait que la concentration des espèces (c_1 sur les Figures 2.7a et 2.7b) en début d'essai est plus grande dans le réservoir d'alimentation que dans l'éprouvette et dans le réservoir collecteur, il s'établit un gradient de concentration chimique à travers l'éprouvette qui provoque le transport des espèces chimiques depuis le réservoir d'alimentation jusqu'au réservoir collecteur;
- au début du test, la concentration des espèces chimiques dans l'éprouvette est nulle et, durant le test, la concentration des espèces chimiques à l'interface éprouvette-réservoir collecteur est maintenue à concentration nulle ($c_2 = 0$ sur les Figures 2.7a et 2.7b) pour garantir un gradient de concentration constant;
- prélèvement d'échantillons de la solution dans les réservoirs d'alimentation et collecteur pendant la réalisation du test, de manière à préciser l'instant où s'établit le régime permanent et à garantir le maintien du gradient de concentration à une valeur constante durant le test.

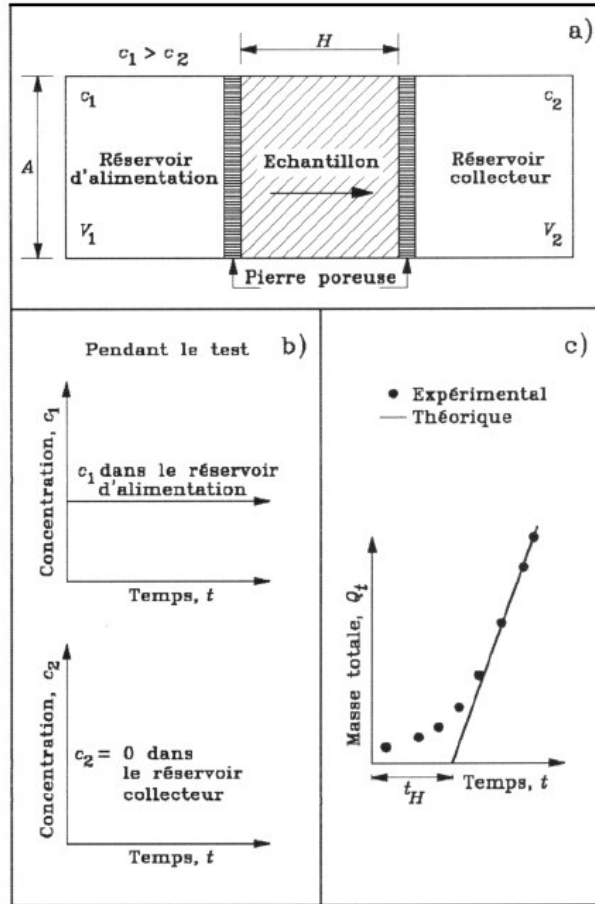


Figure 2.7 : Schéma de l'essai de diffusion à régime permanent selon la méthode du temps de réponse: a) cellule de diffusion (en plan ou en profil); b) concentration des espèces chimiques dans les réservoirs d'alimentation et collecteur pendant le test; c) estimation du temps de réponse après le test (SHACKELFORD, 1991 et YONG *et col.*,1992).

Dans cette méthode, la masse totale Q_{ti} de l'espèce chimique i qui migre par diffusion à travers l'éprouvette tend vers une valeur constante (régime permanent) quand t tend vers l'infini. L'expression qui décrit ce processus est (CRANK, 1975):

$$Q_{ti} = \left(\frac{nD_i^* c_{1i}}{H} \right) \left(t - \frac{R_d H^2}{6D_i^*} \right) \quad (2.38)$$

$$Q_{ti} = \int_0^t J_{Di} dt \quad (2.39)$$

c_{1i} étant la concentration de l'espèce chimique i dans le réservoir d'alimentation, maintenue à une valeur constante durant le test (Figure 2.7b) et J_{Di} le flux diffusif de l'espèce chimique i .

L'évolution de la masse totale Q_{ti} de soluté i en fonction du temps t décrite par l'expression (2.38) correspond à une droite dont l'intersection avec l'axe du temps (Figure 2.7c) est donnée par le facteur t_{H_i} , désigné par "temps de réponse diffusive" :

$$T_h = \frac{R_d H^2}{6D^*} \quad (2.40)$$

Ainsi, le coefficient de diffusion effective D^* peut être déterminé en utilisant l'expression (2.40) en déterminant au préalable la valeur de t_H par construction graphique de l'évolution de Q_t en fonction du temps t . Cependant, la valeur du facteur de retardement R_d doit être préalablement connue si les espèces sont réactives.

2. 4 .3 Méthodes à régime transitoire :

Généralement, les méthodes à régime transitoire utilisent les solutions, lorsqu'il existe un transport des polluants par advection, ou celles de la seconde loi de Fick (expression 2.31), lorsque le transport par advection n'existe pas (diffusion pure). De nombreuses et différentes méthodes à régime transitoire ont été utilisées pour la détermination des coefficients de diffusion effective des espèces (OLSEN *et col.*, 1965; CROOKS et QUIGLEY, 1984; GILLHAM *et col.*, 1984; ROWE *et col.*, 1988; BARONE *et col.*, 1990; SHACKELFORD et DANIEL, 1991b; SHACKELFORD *et col.*, 1997; COTTEN *et col.*, 1998). nous avons groupé les méthodes à régime transitoire dans les trois catégories suivantes:

- Méthodes de la colonne;
- Méthode des demi-cellules;
- Méthodes des réservoirs.

2.4.3.1 Méthodes de la colonne :

i. Concentration constante dans le réservoir d'alimentation :

Cette méthode, également désignée par "test classique de la colonne" (Figure 2.8), a été souvent utilisée pour l'étude du transport des polluants à travers les sols (FREEZE et CHERRY, 1979). La cellule sur la Figure 2.9 été utilisée par YONG *et col.* (1986) dans la détermination du coefficient de diffusion effective des espèces chimiques dans le cas d'un transport advectif non négligeable. Le principe général du test est illustré sur la Figure 2.8 et décrit ci-après:

- à l'une des extrémités de l'éprouvette est placée le réservoir d'alimentation qui contient la solution à étudier et à l'autre extrémité, une pierre poreuse, l'ensemble étant relié au réservoir collecteur où l'on prélève des échantillons du percolat pour déterminer la concentration des espèces;
- percolation de l'éprouvette, généralement à l'eau, jusqu'à l'établissement d'un écoulement à régime permanent;

- remplacement de l'eau dans le réservoir d'alimentation par une solution de concentration initiale c_0 connue et constante durant tout le test;
- prélèvement d'échantillons dans le réservoir collecteur pendant la réalisation du test de façon à mesurer la concentration c des espèces dans le percolat et construction graphique de l'évolution de la concentration relative c/c_0 en fonction de la fraction des vides percolée.

Les courbes sur les Figures 2.8a sont les courbes de réponse chimique. L'expression analytique des courbes de réponse chimique des espèces représentées sur la Figure 2.8 est (FREEZE et CHERRY, 1979) :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{Erfc} \left(\frac{H - v_{si}t/R_{di}}{2\sqrt{D_i^*t/R_{di}}} \right) + e^{\left(\frac{v_{si}H}{D_i^*} \right)} \operatorname{Erfc} \left(\frac{H + v_{si}t/R_{di}}{2\sqrt{D_i^*t/R_{di}}} \right) \right] \quad (2.41)$$

Avec :

H : épaisseur de l'échantillon,

Erfc : erreur sur la fonction complémentaire définie par l'expression :

$$\operatorname{Erfc}(z') = 1 - \operatorname{Erf}(z') \quad (2.42)$$

où erf(z') est la fonction d'erreur définie par l'expression:

$$\operatorname{Erfc}(z') = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z'} e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.43)$$

Les valeurs de ces fonctions sont présentées dans des tableaux CRANK, 1975; FREEZE et CHERRY, 1979). Aussi elles peuvent être obtenues en utilisant le tableur Excel.

Les conditions initiales et aux limites utilisées dans la résolution de l'équation de transport et donnant ainsi l'équation (41) sont

$$\begin{cases} c(z \geq 0, t = 0) = 0 \\ c(z \leq 0, t \geq 0) = 0 \\ c(z = \infty, t \geq 0) = 0 \end{cases} \quad (2.44)$$

La valeur du coefficient de diffusion effective D^* , est obtenue en utilisant l'équation (2.41) en remplaçant dans cette équation les valeurs connues comme e , v et R_d et celles mesurées lors de l'essai : c/c_0 et t .

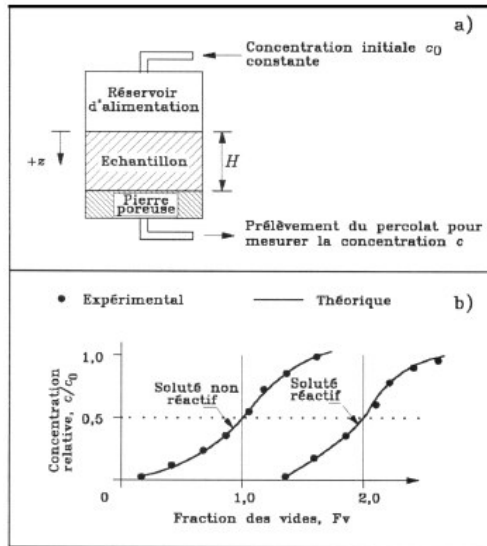


Figure 2.8 – Schéma de l'essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec concentration constante des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation: a) cellule de diffusion; b) évolution de la concentration relative c/c_0 en fonction de la fraction des vides percolée

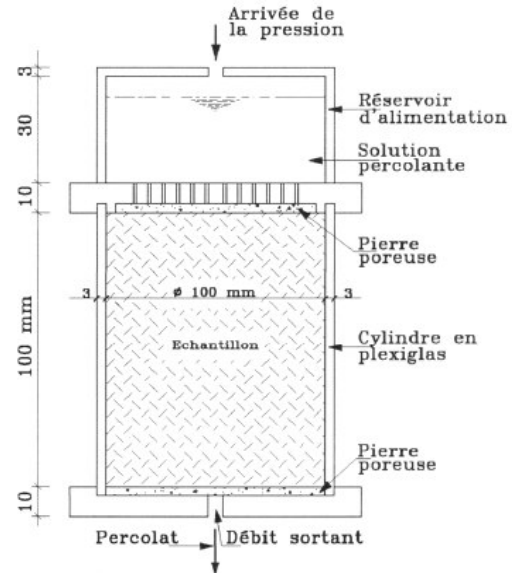


Figure 2.9 – Cellule de diffusion à paroi rigide pour les essais réalisés à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec concentration constante des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation et écoulement advectif non négligeable (d'après YONG *et col.*, 1986).

ii. Diminution de la concentration dans le réservoir d'alimentation :

Cette méthode, décrite par ROWE *et col.* (1988), est une modification du test classique de la colonne: la concentration initiale des espèces dans le réservoir d'alimentation diminue dans le temps suite à leurs migrations vers l'éprouvette (figure 2.10). La cellule sur la Figure 2.11 a été utilisée par ROWE *et col.* (1988) dans la détermination du coefficient de diffusion effective D^* des espèces et du coefficient de distribution K_d dans le cas d'un transport advectif non négligeable. Le principe général du test est résumé sur la Figure 2.10 et décrit ci après:

- à l'une des extrémités de l'éprouvette est placée le réservoir d'alimentation qui contient la solution à étudier et à l'autre extrémité une pierre poreuse pour faciliter le prélèvement du percolat à partir de l'éprouvette;
- mise en contact avec l'éprouvette de la solution dans le réservoir d'alimentation qui contient les espèces à concentration initiale c_0 ;
- dû au transport diffusif, et éventuellement advectif, à travers l'éprouvette, les concentrations des espèces diminuent dans le réservoir d'alimentation et augmentent éventuellement dans le réservoir collecteur au cours du test;
- démontage de la cellule à la fin du test, découpage de l'éprouvette en plusieurs tranches d'où on mesure la concentration des espèces;

- construction graphique de l'évolution des concentrations des espèces mesurées dans le réservoir d'alimentation et collecteur en fonction du temps;
- construction graphique de la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur.

L'interprétation des tests peut être effectuée à l'aide du logiciel POLLUTE (ROWE *et col.*, 1994) qui utilise une solution semi-analytique de l'expression de l'équation de transport. Le logiciel POLLUTE détermine les courbes théoriques qui s'ajustent au mieux aux valeurs expérimentales de la variation des concentrations des espèces mesurées dans les réservoirs d'alimentation et collecteur en fonction du temps (Figure 2.10b) et de la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur (Figure 2.10c) pour déterminer le coefficient de diffusion effective. La valeur du coefficient de diffusion effective déterminée à partir du profil des concentrations des espèces dans l'éprouvette sert à vérifier la valeur du coefficient de diffusion effective déterminée à partir de la variation de la concentration des espèces dans les réservoirs d'alimentation et collecteur au cours du temps.

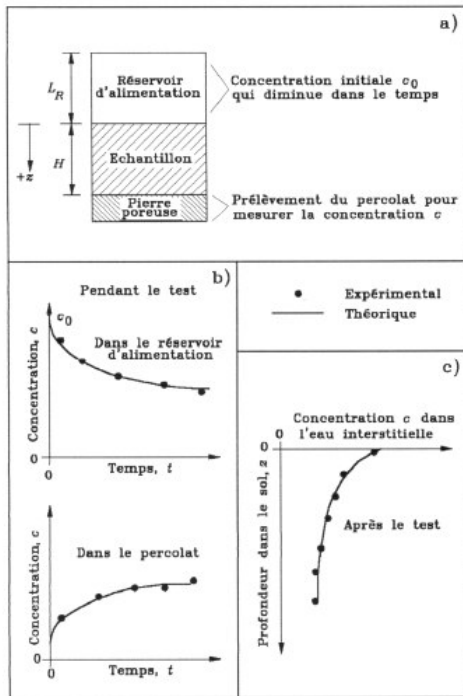


Figure 2.10 – Schéma de l'essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec diminution de la concentration des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation: a) cellule de diffusion; b) variation de la concentration dans les réservoirs d'alimentation et collecteur en fonction du temps; c) variation de la concentration dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur (adaptée de SHACKELFORD, 1991).

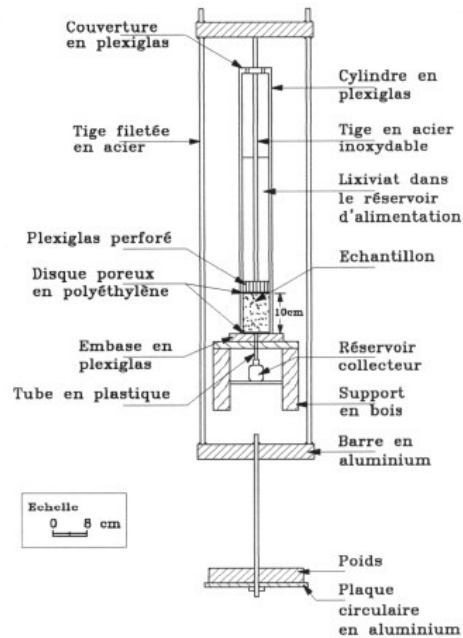


Figure 2.11 – Cellule de diffusion à paroi rigide pour les essais réalisés à régime transitoire selon la méthode de la colonne avec diminution de la concentration des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation dans le cas d'un écoulement advectif non négligeable (d'après ROWE *et col.*, 1988).

2.4.3.2. Méthode de la demi-cellule :

Les principales étapes de cette méthode sont résumées de façon séquentielle sur la Figure 2.12. Le principe général du test est le suivant:

- les deux demi-cellules qui contiennent les éprouvettes sont mises en contact de façon à permettre la diffusion des espèces d'une demi-cellule vers l'autre (diffusion d'un sel, Figure 2.12a), ou dans les deux sens (contre-diffusion);
- démontage de la cellule à la fin du test, découpage des éprouvettes des deux demi-cellules en plusieurs tranches d'où on mesure la concentration des espèces;
- construction graphique de la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur pour chaque demi-cellule.

Dans la méthode de la demi-cellule la valeur du coefficient de diffusion effective D^* retenue est celle qui conduit au meilleur ajustement, par des courbes théoriques, des valeurs expérimentales de la variation de c/c_0 en fonction de la hauteur de l'éprouvette.

Les expressions de ces courbes théoriques ont été établies par CRANK (1975) et CARSLAW et JAEGER (1959) dans le cas d'un milieu infini et fini, respectivement, alors:

$$\frac{c_i}{c_{0i}} = \frac{1}{2} \operatorname{Erfc} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_i^* t / R_{di}}} \right) \quad (2.45)$$

$$\frac{c_i}{c_{0i}} = \frac{x_i}{H} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{(-D_i^* m^2 \pi^2 t / R_{di} H^2)}}{m} \cos \left(\frac{m\pi x_i}{e} \right) \operatorname{sinerfc} \left(\frac{m\pi x_0}{e} \right) \quad (2.46)$$

où x_0 est la position de l'interface entre les deux demi-cellules (direction de transport), x_i la distance à laquelle l'espèce chimique i d'une concentration donnée a migré et m la constante dans la série sommation.

Dans le cas où le profil de concentration n'atteint pas les extrémités des demi-cellules (Figure 2.12c), le milieu peut être considéré infini en hauteur. A l'inverse, lorsque le profil de concentration atteint les extrémités des demi-cellules (Figure 2.12d), le milieu ne peut plus être considéré infini en hauteur.

GILLHAM *et col.* (1984) et ROBIN *et col.* (1987) ont utilisé l'expression (2.46) pour le calcul du coefficient de diffusion du chlorure et du strontium Sr dans des éprouvettes de bentonite compactée.

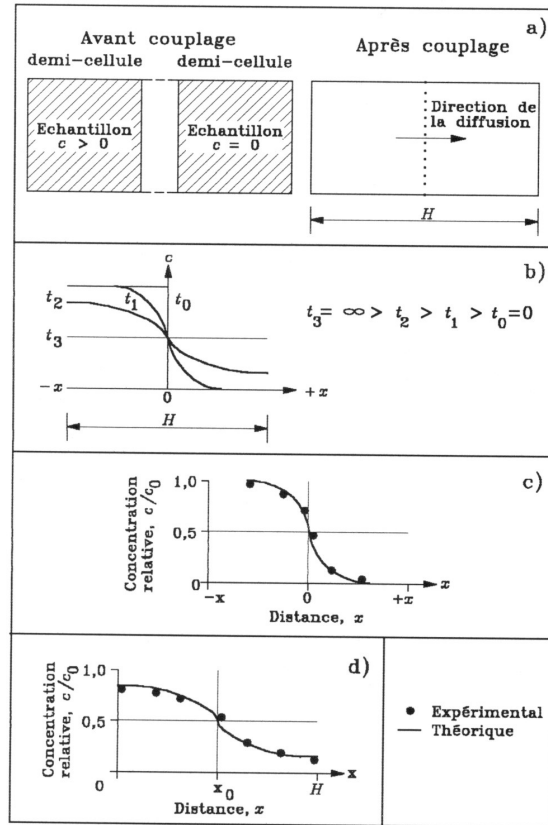


Figure 2.12 - Schéma de l'essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode de la demi cellule: a) cellule de diffusion; b) variation de la concentration des espèces chimiques dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur et du temps; c) variation de la concentration dans le cas d'un milieu infini; d) variation de la concentration dans le cas d'un milieu fini (adaptée de SHACKELFORD, 1991).

2.4.3.3. Méthodes des réservoirs :

i. Méthode des deux réservoirs (diminution de la concentration dans le réservoir d'alimentation)

La méthode des deux réservoirs a été présentée par ROWE *et col.* (1988). Le dispositif (figure 2.13) est identique à celui présenté sur la Figure 2.10, mais il n'y a pas d'écoulement advectif ($v_s = 0$). La pierre poreuse a été remplacée par un second réservoir et les espèces s'accumulent dans le réservoir collecteur sont échantillonnées.

Les principales étapes de la méthode sont résumées sur la Figure 2.13. Le principe général du test est le suivant :

- à l'une des extrémités de l'éprouvette, est placée le réservoir d'alimentation et à l'autre extrémité, le réservoir collecteur;
- mise en contact avec l'éprouvette de la solution du réservoir d'alimentation ayant les espèces à concentration initiale c_0 ;

- dû au transport diffusif des espèces à travers l'éprouvette, les concentrations des espèces diminuent dans le réservoir d'alimentation et augmentent éventuellement dans le réservoir collecteur au cours du test;
- démontage de la cellule à la fin du test, découpage de l'éprouvette en plusieurs tranches d'où on mesure la concentration des espèces;
- construction graphique de l'évolution de la concentration des espèces dans les réservoirs d'alimentation et collecteur en fonction du temps;
- construction graphique de la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur.

Dans cette méthode, l'exploitation des résultats est essentiellement la même que celle utilisée dans la méthode de la colonne avec la diminution de la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation. Le calcul du coefficient de diffusion effective peut ainsi être réalisé en utilisant le logiciel POLLUTE. La Figure 2.13 montre que la concentration des espèces évolue au cours du temps jusqu'à l'établissement du régime permanent à la fin d'une période de temps donné.

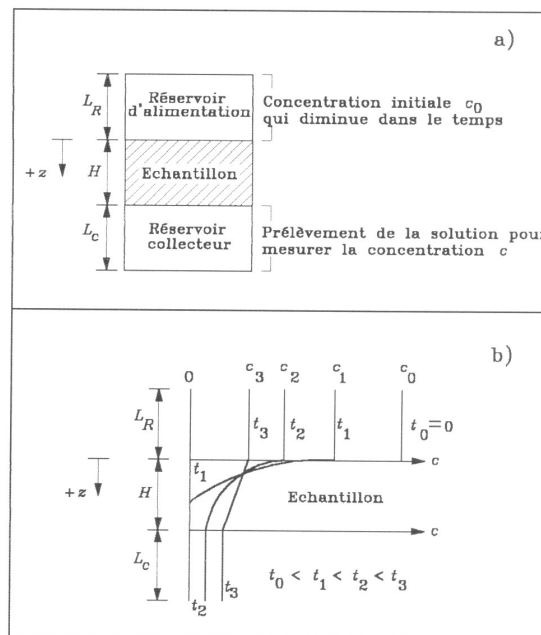


Figure 2.13 - Schéma de l'essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode des deux réservoirs: a) cellule de diffusion; b) variation de la concentration des espèces chimiques dans les réservoirs d'alimentation et collecteur en fonction du temps et dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur et du temps (adaptée de SHACKELFORD, 1991).

ii. Méthode du réservoir simple :

Le dispositif d'essai est identique à celui décrit pour la méthode des deux réservoirs, à l'exception du fait que le réservoir collecteur est retiré. Dans la méthode du réservoir simple, les conditions de test se divisent selon les deux types suivants : i) concentration

constante dans le réservoir d'alimentation; ii) diminution de la concentration dans le réservoir d'alimentation.

ii.1 Concentration constante dans le réservoir d'alimentation :

La Figure 2.14 illustre les principales étapes de la méthode du réservoir simple avec concentration constante dans le réservoir d'alimentation. Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la méthode des deux réservoirs, à l'exception du fait que le réservoir collecteur est retiré et la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation est constante au cours du test. Sur la Figure 2.14, on présente les profils de concentration des espèces qui peuvent être obtenus par la méthode du réservoir simple ayant une concentration constante dans le réservoir d'alimentation.

Dans cette méthode la valeur du coefficient de diffusion effective D^* retenue est celle qui conduit au meilleur ajustement, par des courbes théoriques, des valeurs expérimentales obtenues à partir de la mesure de la concentration des espèces chimiques dans l'éprouvette à divers niveaux.

Les expressions de ces courbes théoriques ont été établies par CRANK (1975) dans le cas d'un milieu infini (Figure 2.14c) et fini (Figure 2.14d), respectivement, alors:

$$\frac{c_i}{c_{0i}} = \frac{1}{2} \operatorname{Erfc} \left(\frac{z_i}{2\sqrt{D_i^* t / R_{di}}} \right) \quad (2.47)$$

$$\frac{c_i}{c_{0i}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} e^{-\left[\frac{D_i^* (2m+1)^2 \pi^2 t}{4R_{di} H^2} \right]} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi z_i}{2H} \right] \quad (2.48)$$

où z_i est la profondeur à laquelle l'espèce chimique i d'une concentration chimique donnée a migré dans la direction de transport.

L'expression (2.47) peut être également obtenue à partir de l'expression (2.41) en annulant le v_s . L'expression (2.48) permet également de calculer la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette à divers niveaux en utilisant les valeurs du coefficient de diffusion effective obtenues par une analyse à rebours.

Alternativement, la masse totale M_{ti} de l'espèce i dans l'éprouvette à l'instant t repéré à l'instant initial de la phase diffusive peut être mesurée puis utilisée dans l'expression suivante pour déterminer le coefficient de diffusion effective (CRANK, 1975):

$$\frac{M_{ti}}{M_{\infty i}} = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8}{(2m+1)^2 \pi^2} e^{-\left[\frac{D_i^* (2m+1)^2 \pi^2 t}{4R_{di} H^2} \right]} \quad (2.49)$$

où $M_{\infty i}$ est la masse totale de l'espèce i dans l'éprouvette en un temps infini (en équilibre). L'expression de $M_{\infty i}$ est:

$$M_{\infty i} = A H n_t R_{di} c_{0i} \quad (2.50)$$

ii.2 Diminution de la concentration dans le réservoir d'alimentation :

Les principales étapes de la méthode sont résumées sur la Figure 2.15. Cette méthode est identique à la précédente, excepté que dans ce cas, la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation diminue au cours du temps (Figure 2.15e). La Figure 2.16 montre la cellule de diffusion utilisée par BARONE *et col.* (1989) pour estimer, en utilisant un lixiviat complexe, l'influence des interactions soluté-soluté sur la diffusion et l'adsorption de chacune des espèces dans un sol argileux.

Comme dans la méthode de la colonne et des deux réservoirs avec la diminution de la concentration dans le réservoir d'alimentation, le coefficient de diffusion effective peut être déterminé à partir du profil de concentration des espèces dans l'éprouvette à la fin du test (Figures 2.15c et 2.15d), et à partir de la diminution de la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation en fonction du temps (Figure 2.15e). Les deux conditions aux limites qu'il faut considérer sont les milieux infini (Figure 2.15c) et fini (Figure 2.15d).

Dans le cas du milieu infini, le profil de concentration n'a pas atteint la base de l'éprouvette (temps t_1 sur la Figure 2.15b). Une solution analytique pour ces conditions est (CARSLAW et JAEGER, 1959):

$$\frac{c_i}{c_{0i}} = e^{-\left[\frac{n_t R_{di} z_i}{L_R} + \left(\frac{n}{L_R}\right)^2 D_i^* R_{di} t\right]} \operatorname{Erfc}\left(\frac{z_i}{2\sqrt{D_i^* t / R_{di}}} + \frac{n_t}{L_R} \sqrt{D_i^* R_{di} t}\right) \quad (2.51)$$

Où L_R est la hauteur de la solution dans le réservoir d'alimentation.

L'expression (2.51) permet également de calculer la variation de la concentration des espèces dans l'éprouvette à différents niveaux en utilisant les valeurs du coefficient de diffusion effective obtenues par une analyse à rebours.

Dans le cas du milieu fini (temps t_2 sur la Figure 2.15b), la valeur du coefficient de diffusion effective peut être déterminée à l'aide du logiciel POLLUTE, soit en utilisant le profil de concentration des espèces dans l'éprouvette à la fin du test, soit en utilisant la diminution de la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation en fonction du temps. Alternativement à cette dernière procédure, CRANK (1975) et SHACKELFORD *et col.* (1989) ont indiqué la solution analytique suivante :

$$\frac{M_{ti}}{M_{\infty i}} = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\alpha_i(1 + \alpha_i)}{1 + \alpha_i + \alpha_i^2 q_m^2} e^{-\left(\frac{D_i^* q_m^2 t}{R_{di} H^2}\right)} \quad (2.52)$$

où α est un coefficient qui est fonction de la géométrie de la cellule de diffusion, de la teneur en eau volumique de l'éprouvette et du facteur de retardement des espèces chimiques et q_m un paramètre qui correspond à des racines positives non nulles données par l'expression:

$$\tan q_m = \alpha q_m \quad (2.53)$$

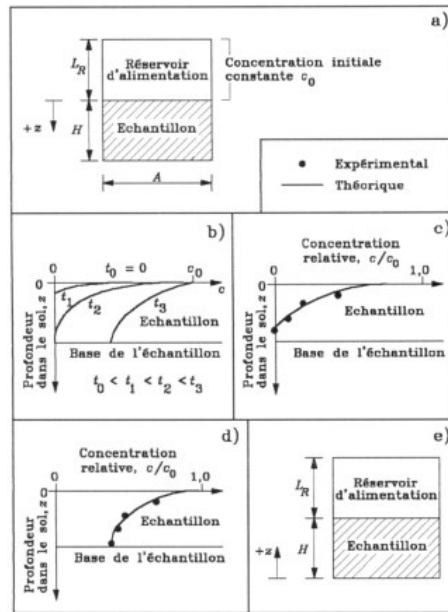


Figure 2.14 – Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode du réservoir simple avec concentration constante des espèces chimiques dans le réservoir d’alimentation: a) cellule de diffusion; b) variation de la concentration dans l’éprouvette en fonction de sa hauteur et du temps; c) variation de la concentration dans le cas d’un milieu infini; d) variation de la concentration dans le cas d’un milieu fini; e) distance z repérée par rapport à la base de l’éprouvette dans le cas d’un milieu fini (adaptée de SHACKELFORD, 1991).

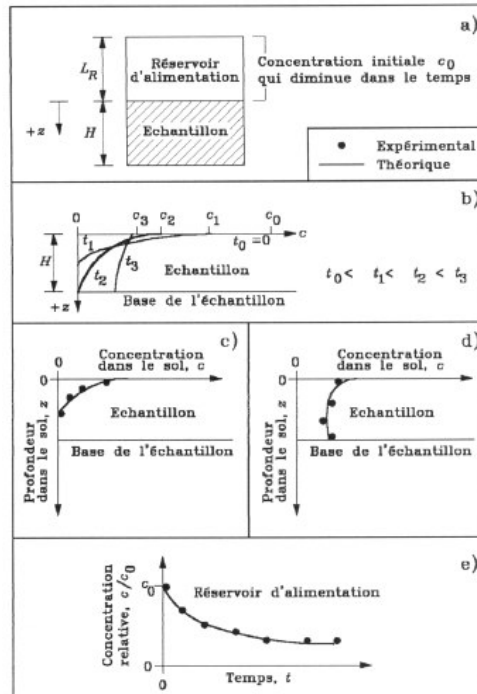


Figure 2.15 – Schéma de l’essai de diffusion à régime transitoire selon la méthode du réservoir simple avec diminution de la concentration des espèces chimiques dans le réservoir d’alimentation: a) cellule de diffusion; b) variation de la concentration dans l’éprouvette en fonction de sa hauteur; c) variation de la concentration dans le cas d’un milieu infini; d) variation de la concentration dans le cas d’un milieu fini; e) évolution de la concentration dans le réservoir d’alimentation en fonction du temps (adaptée de SHACKELFORD, 1991).

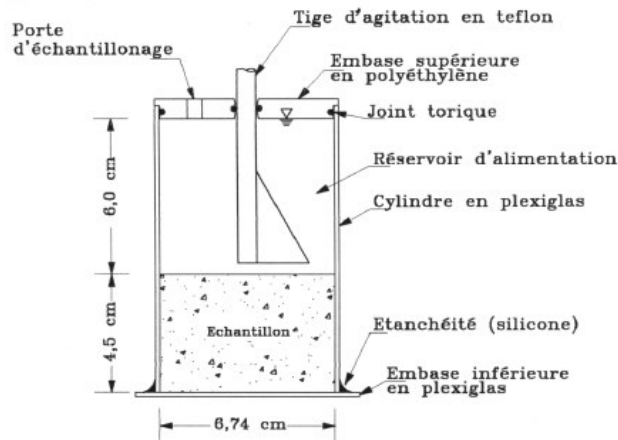


Figure 2.16 – Cellule de diffusion à paroi rigide pour les essais réalisés à régime transitoire selon la méthode du réservoir simple avec diminution de la concentration des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation dans le cas d'un écoulement advectif nul (d'après BARONE *et col.*, 1989).

2.4.4 Synthèse des méthodes de mesure du coefficient de diffusion effective et justification du type d'essai dans le programme expérimentale :

Le tableau 2.5 représente une synthèse des avantages et inconvénients des différentes méthodes de mesure du coefficient de diffusion.

Les essais de diffusion peuvent être réalisés en régime permanent ou en régime transitoire. Les essais de diffusion selon la méthode à régime permanent nécessitent l'établissement de ce régime, ce qui peut prolonger de manière excessive le temps de réalisation des essais de diffusion. De ce fait, nous avons choisi dans le cadre de notre travail de réaliser des essais de diffusion selon la méthode à régime transitoire.

Les essais de diffusion effectués selon la méthode à régime transitoire peuvent utiliser deux techniques différentes: la concentration du lixiviat dans le réservoir d'alimentation reste constante durant tout l'essai; ou bien la concentration du lixiviat dans le réservoir d'alimentation diminue durant l'essai. Nous avons opté pour la réalisation des essais de diffusion avec une concentration constante du lixiviat dans le réservoir d'alimentation. D'un côté, la concentration constante du lixiviat dans le réservoir d'alimentation simule de façon plus adéquate le comportement du lixiviat dans les centres de stockage des déchets pendant la période active de celui-ci, selon BONAPARTE R. (1995). D'un autre côté, maintenir constante la concentration dans le réservoir se met en concordance avec les études de transfert des polluants par diffusion à travers les sols réalisées en laboratoire par des méthodes destructives ou encore par des méthodes non destructives, qui font l'objectif principal de cette étude. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, celle

réalisé par BLEWETT et col. (2003). Ainsi, il sera possible d'effectuer des comparaisons avec certaines des études déjà publiées.

Afin de réaliser les essais où le mécanisme prépondérant de transfert des espèces chimiques à travers les sols échantillonnés est celui de la diffusion, les autres mécanismes étant alors négligeables, nous avons imposé une vitesse de percolation nulle ($v_s = 0$).

Les conditions spécifiées ci-après (régime transitoire, concentration constante du lixiviat dans le réservoir, d'alimentation et vitesse de percolation nulle) peuvent être remplies moyennant l'utilisation de la méthode de la colonne, de la méthode des deux réservoirs ou de la méthode du réservoir simple. Par rapport à la méthode de la colonne et de la cellule de diffusion avec les deux réservoirs, la cellule de diffusion avec le réservoir simple présente les deux avantages suivants: a) les espèces chimiques n'ont pas besoin de traverser l'éprouvette; b) les conditions aux limites entre le réservoir d'alimentation et l'éprouvette sont analogues à celles *in situ* entre le lixiviat produit dans le centre de stockage des déchets et la barrière d'étanchéité minérale. Nous avons donc opté de réaliser le programme expérimental en utilisant une cellule de diffusion ayant un seul réservoir.

En conclusion, les essais de diffusion, dont les résultats et interprétations sont présentés dans le chapitre 4, ont été effectués moyennant l'utilisation de cellules de diffusion de réservoir simple, en régime transitoire, avec concentration constante du lixiviat dans le réservoir d'alimentation et à gradient hydraulique et vitesse de percolation nuls en utilisant une méthode de mesure non destructive.

Tableau 2.5 :

Avantages et inconvénients des méthodes de mesure en laboratoire du coefficient de diffusion effective

Méthodes d'essais	Avantages	Inconvénients :
	Méthodes à régime permanent	
<p>concentration constante des espèces chimiques dans le réservoir d'alimentation</p>	<p>Le coefficient de diffusion effective des espèces chimiques réactives peut être déterminé sans qu'il soit nécessaire de déterminer le facteur de retardement R_d (par définition, il n'existe pas de retardement d'une espèce en régime permanent).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - la durée nécessaire à l'établissement du régime permanent peut être trop longue, en particulier pour des espèces chimiques réactives et/ou pour des éprouvettes de hauteur relativement élevée (la durée du test peut être réduite par pré-saturation du complexe d'échange du sol avec les espèces réactives à utiliser dans le test); - le maintien d'un gradient de concentration constant durant tout le test oblige au rétablissement continu, dans le réservoir d'alimentation, de la concentration des espèces qui migrent par diffusion et au prélèvement continu des espèces dans le réservoir collecteur.
<p>Méthode du temps de réponse</p>	<p>Il exige moins de contrôles des conditions d'essai que la méthode classique du régime permanent précédemment évoquée, car il faut seulement établir les conditions du régime permanent et ne pas veiller à le maintenir tout au long de l'essai.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - le facteur de retardement des espèces réactives doit être préalablement déterminé; - le temps nécessaire à l'établissement des conditions de régime permanent peut être trop long (par exemple, les tests de MUURINEN, 1990 ont duré entre 150 et 200 jours).

Tableau 2.5 (suite) :

Avantages et inconvénients des méthodes de mesure en laboratoire du coefficient de diffusion effective

Méthodes à régime transitoire		
Méthodes de la colonne	<ul style="list-style-type: none"> - le coefficient de diffusion effective et le facteur de retardement peuvent être déterminés à partir d'un seul test; - la diminution de la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation simule mieux les conditions aux limites dans les centres de stockage des déchets que la concentration constante; - la diminution de la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation durant le test est plus facile à gérer que le maintien d'une concentration constante. 	<p>Pour des vitesses d'écoulement faibles, le test peut être trop long, sauf si les éprouvettes sont de faible hauteur (pour des éprouvettes de très faible hauteur, leur représentativité peut être remise en cause);</p>
Méthode de la demi cellule	<p>Le grand nombre d'études qui ont déjà utilisé la méthode et donc l'importante expérience accumulée, en particulier par la discipline des sciences du sol.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - difficulté à garantir un contact parfait entre les deux demi-cellules, en particulier pour des éprouvettes de section transversale relativement grande; - difficulté à saturer les éprouvettes et délai de saturation éventuellement trop important; - les conditions aux limites en laboratoire ne simulent pas correctement les conditions aux limites dans des centres de stockage des déchets et de ce fait, les résultats peuvent ne pas être représentatifs.

Tableau 2.5 (suite) :

Avantages et inconvénients des méthodes de mesure en laboratoire du coefficient de diffusion effective

Méthode des deux réservoirs	<ul style="list-style-type: none"> - le transport par advection est nul $v_s = 0$ et $D_h \cong D^*$; - il n'est pas nécessaire d'établir le régime permanent, l'essai est plus rapide que celui la méthode à régime permanent. 	<ul style="list-style-type: none"> - l'écoulement par advection étant nul, la durée du test peut rester encore trop importante; - la saturation de l'éprouvette avant la phase de diffusion peut être difficile ou d'une durée importante.
Méthode du réservoir simple	<ul style="list-style-type: none"> - du fait que le transport par advection est nul, le coefficient de dispersion mécanique D_m est négligeable et ainsi $D_h \cong D^*$; - la durée de l'essai est plus petite que celle de la méthode des deux réservoirs, du fait qu'il n'est pas nécessaire que le transport s'effectue au travers de la totalité de l'éprouvette; - dans la méthode du réservoir simple avec diminution de la concentration des espèces dans le réservoir d'alimentation, les conditions aux limites à l'interface réservoir d'alimentation-éprouvette sont analogues aux conditions aux limites à l'interface lixiviat-barrière d'étanchéité minérale dans les centres de stockage de déchets. 	<ul style="list-style-type: none"> - dans la méthode du réservoir simple avec concentration constante des espèces dans le réservoir d'alimentation, le maintien d'une concentration constante nécessite des procédures expérimentales intensives et complexes et de durées importantes (selon ROWE <i>et col.</i>, 1985, la substitution fréquente de la solution dans le réservoir d'alimentation peut induire des fluctuations indésirables sur le transport diffusif); - la saturation de l'éprouvette avant la phase de diffusion peut être difficile ou trop longue.

2. 5. PARAMETRES INFLUENÇANT LES ESSAIS DE DIFFUSION :

2.5.1 Introduction :

Quelques-uns des principaux travaux de recherche développés en laboratoire ayant contribué à une meilleure compréhension de la détermination du coefficient de diffusion effective d'espèces chimiques inorganiques dans les sols saturés sont les suivants:

- sur des éprouvettes préparées à partir d'échantillons intacts, ceux de ROWE *et col.* (1988), BARONE *et col.* (1989), BARONE *et col.* (1990), et GARGA et O'SHAUGHNESSY (1994);
- sur des éprouvettes de sols argileux compactées, ceux de CROOKS et QUIGLEY (1984), SHACKELFORD *et col.* (1989), MANASSERO *et col.* (1995) et MANASSERO *et col.* (1996);
- sur des éprouvettes compactées constituées de mélanges de sable avec de la bentonite, celui de GILLHAM *et col.* (1984);
- sur des éprouvettes compactées constituées de mélanges de sable avec de l'attapulgite, ceux de SHACKELFORD *et col.* (1997) et COTTEN *et col.* (1998).

Toutefois, COTTEN *et col.* (1998) ont souligné qu'il existe encore une confusion importante quant au mode opératoire de l'essai de diffusion. En particulier, il n'existe aucune uniformisation relative au dispositif d'essai, à la durée d'essai et à la hauteur de l'éprouvette. Afin de surmonter quelques-unes de ces lacunes, COTTEN *et col.* (1998) ont étudié l'influence de la durée d'essai et de la hauteur de l'éprouvette sur les valeurs du coefficient de diffusion effective du chlorure et du zinc qui ont migré à travers des éprouvettes, constituées de mélanges de sable avec de l'attapulgite, compactées et non confinées.

2.5.2 Paramètres influençant les essais de diffusion :

2.5.2.1 Teneur en eau de compactage :

SHACKELFORD (1988) a étudié l'influence de la teneur en eau de compactage d'un mélange de kaolinite et du sable d'Ottawa sur le coefficient de diffusion effective des espèces chimiques Cl^- , K^+ , Zn^{2+} et Cd^{2+} . La teneur en eau de compactage a varié entre $W_{OPN-9\%}$ et $W_{OPN+7\%}$. L'auteur a effectué les essais de diffusion en utilisant la méthode du réservoir simple, en régime transitoire, avec diminution de la concentration chimique du lixiviat dans le réservoir d'alimentation, gradient hydraulique et vitesse de percolation du lixiviat à travers l'éprouvette étant nuls et sans confinement de l'éprouvette. La méthode utilisée par cet auteur, illustrée schématiquement sur la Figure 2.15. Les Figures 2.17a à 2.17d montrent que la valeur du coefficient de diffusion effective D^* est peu sensible à la teneur en eau de compactage. Ces résultats permettent de faire l'hypothèse que le coefficient de diffusion effective des quatre espèces chimiques mentionnées ci-dessus n'est pas très sensible à la variation de la teneur en eau de compactage.

SHACKELFORD (1988) a considéré que les légères variations de D^* en fonction de la teneur en eau de compactage sont plutôt dues aux imprécisions techniques sur l'ensemble des essais effectués concernant chaque espèce.

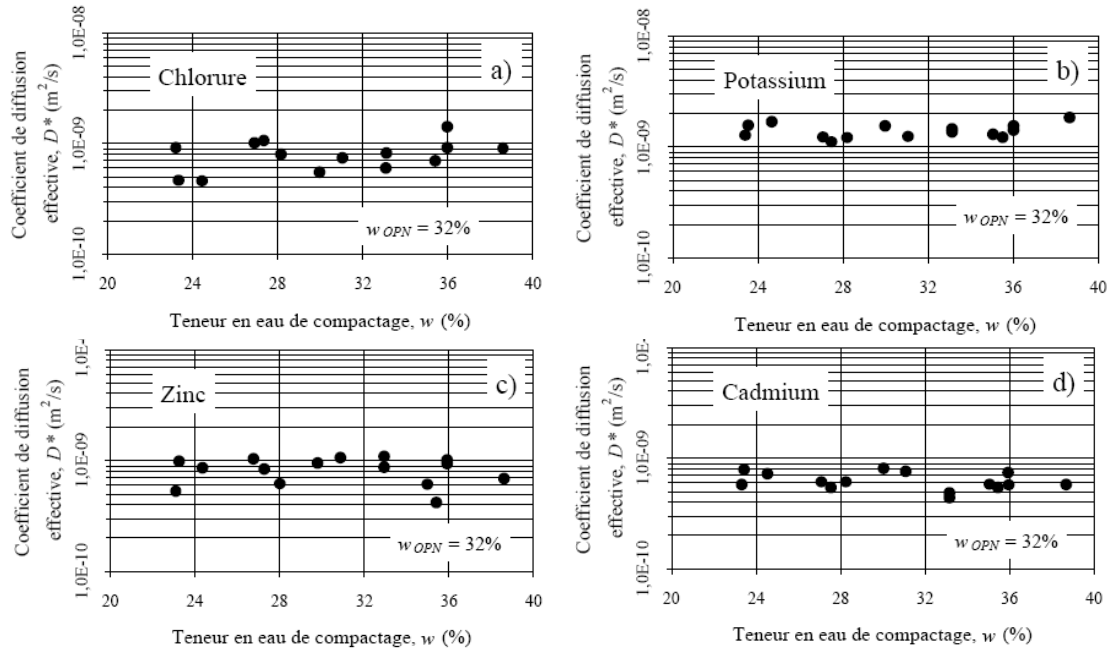


Figure 2.17 – Influence de la teneur en eau de compactage d'une kaolinite sur les valeurs du coefficient de diffusion effective: a) du chlorure; b) du potassium; c) du zinc; d) du cadmium (d'après SHACKELFORD, 1988).

2.5.2.2 Méthode de compactage :

SHACKELFORD (1988) a étudié l'influence de trois méthodes de compactage (Proctor normal, statique et pétrissage) d'une kaolinite sur le coefficient de diffusion effective des espèces chimiques Cl^- , K^+ , Zn^{2+} et Cd^{2+} . Il a conclu que, dans les conditions où se sont réalisés les essais, le coefficient de diffusion effective des espèces chimiques a peu été influencé par la méthode de compactage.

Les influences de la teneur en eau de compactage et de la méthode de compactage sur la valeur de D^* présentées précédemment, laissent supposer que le taux de la masse polluante transportée par diffusion sera moins influencé par la macrostructure et la microstructure des sols que celle transportée par advection. En se basant sur ces résultats, nous avons considéré qu'il n'est pas fondamental de rechercher l'influence de la teneur en eau de compactage et de la méthode de compactage des éprouvettes sur le coefficient de diffusion effective.

2.5.2.3 Hauteur de l'éprouvette et durée d'essai :

COTTEN *et col.* (1998) ont étudié le potentiel de la hauteur de l'éprouvette et de la durée de l'essai sur le coefficient de diffusion effective dans la migration du chlorure et du zinc à travers un mélange constitué de 75% de sable avec 25% d'attapulgite, compacté à $W_{OPN+6\%}$.

La méthode du réservoir simple était utilisée, en régime transitoire, avec diminution de la concentration chimique du lixiviat dans le réservoir d'alimentation, gradient hydraulique et vitesse de percolation du lixiviat à travers l'éprouvette étant nuls et sans confinement de l'éprouvette.

La Figure 2.18 présente les résultats des essais de diffusion effectués sur des éprouvettes de 2,91 cm de hauteur, pour lesquels la durée de la phase de diffusion a été de 7, 14 et 21 jours. Les valeurs du coefficient de diffusion effective du chlorure et du zinc, déterminées à partir de la variation de la concentration chimique de ces espèces dans l'éprouvette en fonction de sa hauteur, ont diminué légèrement lorsque la durée de la phase de diffusion a augmenté de 7 à 14 jours. L'augmentation de la durée de la phase de diffusion de 14 à 21 jours n'a produit aucun effet particulier. Ces résultats permettent de conclure que, dans les conditions où se sont réalisés les essais, le coefficient de diffusion effective ne dépend pas de la durée de la phase de diffusion si elle dépasse 14 jours. Les valeurs du coefficient de diffusion effective du chlorure et du zinc, déterminées à partir de l'évolution de la concentration chimique de ces espèces dans le réservoir d'alimentation, ont évolué différemment:

- le coefficient de diffusion effective du chlorure a diminué avec l'augmentation de la durée de la phase de diffusion;
- le coefficient de diffusion effective du zinc a diminué légèrement quand la durée de la phase de diffusion est passée de 7 à 14 jours et a augmenté quand cette durée est passée de 14 à 21 jours.

Etant donné que la gamme des valeurs du coefficient de diffusion effective pour ces deux espèces chimiques est plutôt réduite, COTTEN *et col.* (1998) ont considéré que l'influence de la durée de la phase de diffusion sur le coefficient de diffusion effective est peu significative.

La Figure 2.19 présente les résultats des essais de diffusion effectués sur trois types d'éprouvettes de 2,91 5,83 et 11,60 cm de hauteur, pour lesquels la durée de la phase de diffusion a été de 14 jours. Le coefficient de diffusion effective du chlorure a varié entre $4,25 \times 10^{-10}$ et $9,60 \times 10^{-10}$ m²/s et celui du zinc entre $1,05 \times 10^{-10}$ et $2,20 \times 10^{-10}$ m²/s. COTTEN *et col.* (1998) en ont conclu que, dans les conditions où se sont réalisés les essais, l'influence de la hauteur des éprouvettes sur le coefficient de diffusion effective est peu significative. Alors nous avons essayé de confirmer cela dans notre

programme expérimental. Les cellules développées vont avoir trois hauteurs 4, 20 et 40 cm.

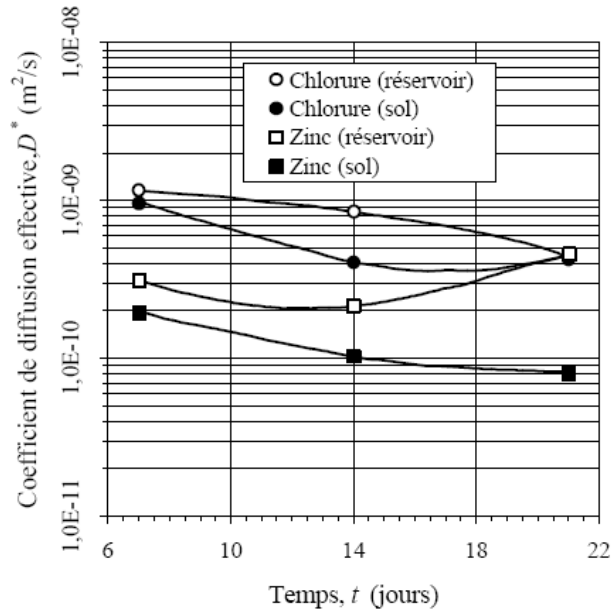


Figure 2.18 – Influence de la durée d’essai de diffusion sur les valeurs du coefficient de diffusion effective du chlorure et du zinc en utilisant des éprouvettes de 2,91cm de hauteur constituées d’un mélange de 75% de sable avec 25% d’attapulgite compactées à $w_{OPN+6\%}$ (d’après COTTEN *et col.*, 1998).

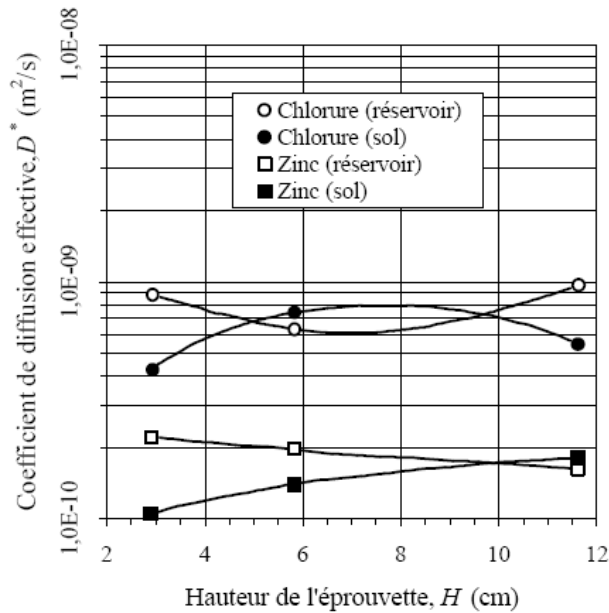


Figure 2.19 – Influence de la hauteur des éprouvettes constituées d’un mélange de 75% de sable avec 25% d’attapulgite compactées à $w_{OPN+6\%}$ sur les valeurs du coefficient de diffusion effective du chlorure et du zinc dans des essais de diffusion réalisés durant 14 jours (d’après COTTEN *et col.*, 1998).

2.5.2.4 Composition chimique du lixiviat :

L'influence de la composition chimique des lixiviats sur le coefficient de diffusion effective sont présentées ci-après. SHACKELFORD (1988) a déterminé les coefficients de diffusion effective pour les espèces chimiques Cl^- , K^+ , Cd^{2+} et Zn^{2+} transportées à travers un mélange d'argile de Lufkin (smectite naturelle) et le sable d'Ottawa, dans le but d'estimer l'influence de la concentration chimique des lixiviats sur ce coefficient. Il a utilisé un lixiviat synthétique ayant deux concentrations chimiques différentes (0,0013 **N** et 0,04 **N**). Cet auteur a remarqué que pour une espèce chimique et un sol donnés, les valeurs du coefficient de diffusion effective ne présentaient aucune tendance particulière. ACHARI *et col.* (1997) ont quant à eux constaté une corrélation linéaire négative entre le coefficient de diffusion effective et la racine carrée de la concentration chimique de la solution (Figure 2.20).

En se basant sur ces résultats, nous avons travaillé dans nos essais de diffusions sur deux concentrations du traceur type NaCl et qui sont de l'ordre de 0,5 M et 2 M.

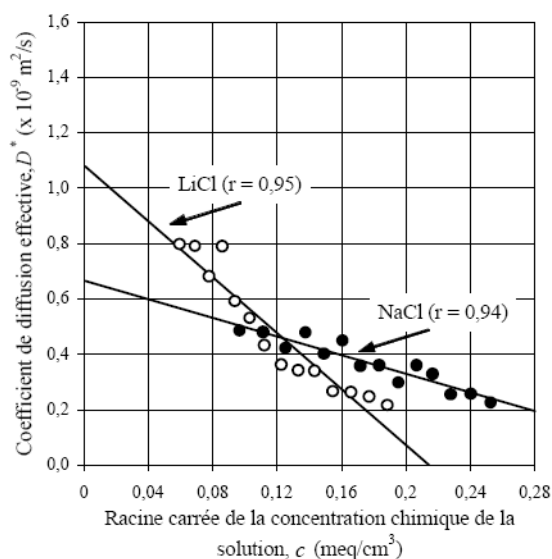


Figure 2.20 – Variation des valeurs du coefficient de diffusion effective du lithium et du sodium en fonction de la racine carrée de la concentration chimique de la solution (d'après ACHARI *et col.*, 1997).

2. 6. CONCLUSION ET COMMENTAIRES :

D'après l'étude bibliographique effectuée dans ce chapitre, nous retiendrons les enseignements suivants :

Le transport diffusif des espèces chimiques atteint la vitesse maximale dans des solutions libres (matrice poreuse inexistante) infiniment diluées. Dans des solutions libres non diluées, lorsque deux ions de charge opposée diffusent selon la même direction dans la solution, une différence de charge microscopique ou un gradient de potentiel électrique s'établit entre les ions dus à leurs différentes mobilités. L'effet de cette différence de charge est d'accélérer la vitesse de l'ion qui se déplace le plus lentement et de ralentir la vitesse de celui qui se déplace le plus rapidement. Etant donné qu'à une échelle macroscopique l'électroneutralité de la solution doit être satisfaite, les vitesses résultantes des deux ions doivent être égales.

Intuitivement, on conçoit que la diffusion d'une espèce chimique dans le sol est différente de celle dans la solution libre. A cause des effets de la matrice poreuse sur la diffusion des espèces chimiques, la vitesse maximale du transport diffusif de celles-ci est plus faible dans le sol que dans la solution libre. De façon à tenir compte de la différence entre la diffusion des espèces chimiques dans le sol et celle dans la solution libre, il faut procéder à plusieurs modifications dans les expressions de la première loi de Fick (transport en régime permanent) et de la seconde loi de Fick (transport en régime transitoire) utilisées pour décrire la diffusion des espèces dans des solutions libres, pour prendre en considération les divers effets de la matrice poreuse (par exemple la réduction de la section transversale au transport des espèces et la tortuosité du parcours de transport des espèces) sur la diffusion des espèces.

Dans les sections 2.4.2 et 2.4.3 ont été présentées plusieurs cellules de diffusion et méthodes d'essai habituellement utilisées en laboratoire pour déterminer les coefficients de diffusion effective des espèces chimiques à travers les sols. Les critères retenus pour la sélection de la cellule de diffusion et de la méthode d'essai pour le programme expérimental, prenant en compte les objectifs que nous nous sommes fixé dans la recherche.

La synthèse des différents essais de diffusion présentés nous a permis de choisir le type d'essai le plus adapté à notre problématique. Le programme expérimental a été effectué en utilisant des cellules de diffusion à réservoir simple, en régime transitoire, avec concentration constante du lixiviat dans le réservoir d'alimentation et à gradient hydraulique et vitesse de percolation nuls en utilisant une méthode de mesure non destructive.

Les éléments recueillis dans la bibliographie ont permis l'identification des principales incertitudes et des domaines encore peu exploités. COTTEN *et col.* (1998) ont constaté qu'il existe encore une confusion importante quant au mode opératoire de l'essai de diffusion. Selon la bibliographie les différents paramètres étudiés comme : la teneur en eau de compactage, le mode de compactage, hauteur des éprouvettes, temps de l'essai et enfin la concentration des polluants dans les lixiviats montrent que leur influence n'est pas substantielle sur la valeur du coefficient de diffusion. Alors dans notre programme expérimental nous avons choisis trois hauteurs de cellule 4, 20 et 40 cm. Sachant que cette hauteur n'influence pas les résultats des essais, Alors les différentes hauteurs choisies vont nous permettre de tester l'instrumentation utilisée dans les cellules.

3.1 INTRODUCTION :

Ce chapitre présente un certain nombre de notions importantes sur la conduction électrique et la polarisation diélectrique dans les matériaux granulaires. Nous commençons par introduire les paramètres qui peuvent être obtenus par les mesures électriques (la conductivité et la permittivité diélectrique), les relations qui les lient aux ondes électromagnétiques, et les phénomènes physiques dont ils sont l'expression.

Les principaux mécanismes de la conduction et de la polarisation sont ensuite brièvement expliqués ; ils sont dus à la réponse des différents types de charges du milieu (électrons, ions, molécules dipolaires) à l'application d'un champ électrique. Dans les sols saturés, il faut tenir compte des propriétés électriques et diélectriques de la matrice (grains secs), de celles du fluide remplissant les pores (électrolyte), mais aussi des phénomènes physiques qui ont lieu aux interfaces solide/fluide, tels que la conduction de surface, les processus d'échange d'ions et la polarisation des ions de la double couche électronique.

Un état de l'art relatif aux différentes méthodes non destructives utilisées pour caractériser les propriétés des sols a été dressé.

3.2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE, PERMITTIVITE DIELECTRIQUE :**3.2.1 Les équations de l'électromagnétisme :**

La propagation d'un courant électrique ou d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de ses propriétés électriques et magnétiques. Ces propriétés sont la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique. Des relations entre ces différentes propriétés et les champs électromagnétiques ont été établies par MAXWELL (1881). Les équations de Maxwell sont complétées par des relations constitutives impliquant des paramètres complexes, dépendant de la fréquence, qui représentent les propriétés électromagnétiques microscopiques des matériaux. Ces relations sont examinées en profondeur dans tous les livres traitant de l'électromagnétisme.

Dans la suite, les lettres minuscules représentent des fonctions du temps tandis que les lettres majuscules représentent des fonctions de la fréquence (domaine de Fourier).

3.2.1.1 Les équations de Maxwell dans le domaine temporel :

A la fin du 19^{ème} siècle, MAXWELL (1881) a proposé, pour décrire le comportement macroscopique des champs électromagnétiques en termes de source de ces champs, le système d'équations suivant :

$$\operatorname{div} \vec{d} = q_v \quad (\text{Loi de GAUSS}) \quad (3.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{b} = 0 \quad (\text{Non existence de charges magnétiques isolées}) \quad (3.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{e} = -\frac{\partial \vec{b}}{\partial t} \quad (\text{Loi de Faraday}) \quad (3.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{h} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{d}}{\partial t} \quad (\text{Extension de la loi d'Ampère}) \quad (3.4)$$

où : d [C/m²] déplacement diélectrique, b [Wb/m²] induction magnétique, e [V/m] champ électrique, h [A/m] champ magnétique, j [A/m²] densité de courant électrique due au déplacement des charges libres, et q_v [C/m³] densité volumique de charges. Ces paramètres sont des fonctions du temps et de l'espace. Les équations de Maxwell (3.1 à 3.4) reconnaissent deux sources pour le champ électrique : une distribution de charges électriques et une distribution de courant.

3.2.1.2 Les relations constitutives :

Bien que les champs \vec{d} et \vec{b} apparaissent dans deux des équations précédentes, les équations de Maxwell ne sont pas entièrement déterminées : elles ne peuvent pas être résolues sans information additionnelle. Une façon d'apporter cette information est de supposer des relations constitutives entre la densité de courant et le champ électrique, le déplacement diélectrique et le champ électrique, l'induction magnétique et le champ magnétique. En principe, ces relations peuvent prendre n'importe quelle forme, seule l'expérimentation peut les valider. Une forme possible, déductible de considérations atomiques, et cohérente avec la plupart des observations expérimentales, est (dans le domaine de Fourier) :

$$\vec{j} = \sigma^*(x, y, z, \omega, E, T, P, \dots) \vec{E} \quad (\text{Loi d'Ohm}) \quad (3.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon^*(x, y, z, \omega, E, T, P, \dots) \vec{E} \quad (3.6)$$

$$\vec{B} = \mu^*(x, y, z, \omega, E, T, P, \dots) \vec{H} \quad (3.7)$$

Les facteurs de proportionnalité σ^* , ε^* et μ^* (paramètres constitutifs) sont appelés respectivement : la conductivité électrique [S/m], la permittivité diélectrique [F/m] et la perméabilité magnétique [H/m]. Ils dépendent en particulier de la position dans l'espace (x, y, z) , de la fréquence de l'onde électromagnétique (ω), de l'intensité d'un champ E ou H , de la température (T), de la pression (P), ainsi que d'autres paramètres de moindre importance. Le symbole « * » indique que ces paramètres sont généralement des grandeurs complexes.

Si l'on fait les hypothèses suivantes :

- le matériau est isotrope et homogène par rapport aux propriétés électromagnétiques ;
- toutes les relations constitutives sont linéaires ;
- la perméabilité magnétique de tous les matériaux est indépendante de la fréquence et égale à la perméabilité magnétique du vide (μ_0) ;

Nous pouvons écrire les relations constitutives (équations 3.5 à 3.7) sous la forme suivante :

$$\vec{J} = \sigma^*(\omega)\vec{E} = [\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)]\vec{E} \quad (\text{Loi d'Ohm}) \quad (3.8)$$

$$\vec{D} = \varepsilon^*(\omega)\vec{E} = [\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)]\vec{E} \quad (3.9)$$

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} \quad (3.10)$$

Les parties réelles et imaginaires de la conductivité électrique complexe (σ^*) et de la permittivité diélectrique complexe (ε^*) sont notées ('') et (") respectivement, et les signes associés sont choisis de telle sorte que les valeurs des paramètres, déterminés expérimentalement, soient strictement positifs. Nous pouvons noter que les parties réelles et imaginaires dépendent de la fréquence ; ceci est nécessaire pour les systèmes causaux mettant en jeu des paramètres complexes FULLER et WARD, (1970).

3.2.2 Paramètres effectifs et paramètres intrinsèques :

3.2.2.1 La densité totale de courant :

Dans la pratique, on a accès à la densité de courant totale \vec{J}_t , qui est la somme de deux contributions :

i. la densité de courant de conduction \vec{J}_c :

\vec{J}_c est Directement proportionnelle au champ électrique E selon la loi d'Ohm :

$$\vec{j}_c = \sigma^*\vec{E} \quad (3.11)$$

La conductivité électrique, σ^* [S/m], est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (i^2 = -1) \quad (3.12)$$

σ' représente le transfert d'énergie par migration des charges (conduction ohmique), tandis que σ'' représente la dissipation due à la vitesse finie des porteurs de charges et aux différentes pertes par dispersion (réactions chimiques ou pertes thermiques).

ii. la densité de courant de déplacement \vec{J}_D ,

\vec{J}_D qui est la dérivée de l'induction électrique \vec{D} (équations de Maxwell) ; elle s'écrit : dans le domaine temporel

$$\vec{j}_D = \frac{d\vec{d}}{dt} \quad (3.13a)$$

et dans le domaine fréquentiel :

$$\vec{j}_D = i\omega\vec{D} \quad (3.13b)$$

L'induction électrique est directement proportionnelle au champ électrique \vec{E} via la relation constitutive suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon^* \vec{E} \quad (3.14)$$

$$\vec{j}_D = i\omega\varepsilon^* \vec{E} \quad (3.15)$$

La permittivité diélectrique, ε^* , [F/m] est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme :

$$\varepsilon_d^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.16)$$

ε' représente le transfert d'énergie par les courants de déplacement, tandis que ε'' correspond à la perte d'énergie due au retard de la polarisation.

Par ailleurs, chaque élément de diélectrique constituant le milieu étudié se comportant comme un dipôle électrostatique, Nous pouvons définir le *vecteur de polarisation électrique* \vec{P}_e [C/m²], comme le moment dipolaire total par unité de volume. Dans ce cas on a la relation suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_e \quad (3.17)$$

où D est le déplacement électrique, E le champ électrique, et ε_0 la permittivité diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8,8541 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Dans le cas des diélectriques linéaires et isotropes, les vecteurs polarisations et champ électriques sont liés par :

$$\vec{P}_e = \varepsilon_0 X_e \vec{E} \quad (3.18)$$

où X_e est la *susceptibilité électrique* [sans dimension], liée à la permittivité diélectrique du milieu, ε , par : $X_e = \varepsilon / \varepsilon_0 - 1$.

3.2.2.2 Les paramètres effectifs :

$$\vec{J}_t = [\sigma^*(\omega) + i\omega\varepsilon^*(\omega)]\vec{E} = \{[\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)] + i\omega[\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)]\}\vec{E}$$

$$\vec{J}_t = \left\{ \underbrace{[\sigma'(\omega) + \omega\varepsilon''(\omega)]}_{\sigma'_{eff}(\omega)} + i\omega \underbrace{\left[\varepsilon'(\omega) + \frac{\sigma''(\omega)}{\omega} \right]}_{\varepsilon'_{eff}(\omega)} \right\} \vec{E} \quad (3.19)$$

L'équation 3.19 montre que lorsqu'on mesure la densité totale de courant à l'échelle macroscopique, on mesure d'une part une densité de courant en phase avec le champ électrique appliqué ; elle lui est proportionnelle via une conductivité électrique effective σ'_{eff} ; et on mesure d'autre part une densité de courant en quadrature par rapport au champ électrique, et qui lui est proportionnelle via une permittivité diélectrique effective ε'_{eff} .

Les paramètres intrinsèques ne peuvent pas à priori être déterminés individuellement par des mesures expérimentales : σ' et ε'' , et σ'' et ε' sont mesurés par seulement deux paramètres indépendants.

3.2.2.3 Les paramètres électriques mesurés :

On dispose de paramètres intensifs pour représenter les résultats de mesures électriques complexes (paramètres du matériau granulaire) :

i. la permittivité diélectrique efficace, ε_{eff}^* :

Avec une partie réelle $\varepsilon_{eff}'(\omega)$ et une partie imaginaire $\varepsilon_{eff}''(\omega)$ telles que :

$$\varepsilon_{eff}^*(\omega) = \varepsilon_{eff}'(\omega) - i\varepsilon_{eff}''(\omega) \quad (3.20)$$

ii. la permittivité diélectrique relative efficace κ_{eff}^* :

Egalement appelée constante diélectrique) efficace, avec une partie réelle $\kappa_{eff}'(\omega)$ et une partie imaginaire $\kappa_{eff}''(\omega)$:

$$\kappa_{eff}^*(\omega) = \varepsilon_{eff}^*(\omega) / \varepsilon_0 = \kappa_{eff}'(\omega) - i\kappa_{eff}''(\omega) \quad (3.21)$$

iii. la conductivité efficace, σ_{eff}^* :

Avec une partie réelle, $\sigma_{eff}'(\omega)$, et une partie imaginaire, $\sigma_{eff}''(\omega)$:

$$\begin{aligned} \sigma_{eff}^*(\omega) &= \sigma_{eff}'(\omega) + i\sigma_{eff}''(\omega) \\ \sigma_{eff}^*(\omega) &= i\omega\varepsilon_{eff}^*(\omega) \end{aligned} \quad (3.22)$$

vi. la résistivité efficace réelle, ρ_{eff}^* :

avec une partie $\rho_{eff}'(\omega)$, et imaginaire, $\rho_{eff}''(\omega)$:

$$\rho_{eff}^*(\omega) = 1 / \sigma_{eff}^*(\omega) \quad (3.23)$$

v. La tangente de pertes, $\tan \delta$:

$$\text{Définie par : } \tan \delta = \varepsilon_{\text{eff}}'' / \varepsilon_{\text{eff}}' = \sigma_{\text{eff}}' / \sigma_{\text{eff}}'' \quad (3.24)$$

La tangente de pertes comprend les pertes diélectriques et les pertes ohmiques.

vi. L'angle de phase (φ [°]) :

Entre le champ électrique E et la densité de courant J est la différence entre δ et 90° :

$$\varphi = \delta - 90 \quad (3.25)$$

On dispose de plus de grandeurs *extensives* associées à ces paramètres, qui sont, pour un échantillon de longueur l et de section S :

i. l'impédance complexe Z^* :

Elle s'exprime en fonction de la résistivité du matériau granulaire :

$$Z^* = \frac{\rho^* l}{S} \quad (3.26)$$

Avec : $Z^* = Z' + Z''$

Z' est la résistance de l'échantillon

Z'' est la réactance de l'échantillon

ii. l'admittance complexe Y^*

$$Y^* : = Y' + Y'' = 1/Z^* \quad (3.27)$$

Y' est la conductance de l'échantillon

Y'' est la susceptance de l'échantillon

iii. la capacité, C :

Elle s'exprime en fonction de la permittivité diélectrique du matériau granulaire:

$$C = \frac{\varepsilon^* S}{l} \quad (3.28)$$

Les données (conductivité, permittivité diélectrique, résistivité, etc.) sont représentées sous formes de spectres (en fonction de la fréquence, ou le plus souvent en fonction du logarithme de la fréquence) ; ou sous forme de diagramme d'Argand, qui est le graphe de la partie imaginaire d'un paramètre en fonction de sa partie réelle.

3.2.2.4 Les paramètres microscopiques :

Les deux paramètres macroscopiques « effectifs », σ_{eff} et ε_{eff} , sont donc les paramètres réellement obtenus expérimentalement. On voit donc qu'il est impossible, dans le cas général, et sans autre hypothèse, de séparer les effets de la conduction de ceux de la polarisation diélectrique, et donc de connaître la conductivité et la permittivité diélectrique microscopiques. Toutefois, dans le cas des grès, et lorsqu'on travaille à hautes fréquences, on fait souvent l'approximation que la conductivité est réelle et constante, égale à la conductivité basse fréquence, « Direct Current », σ_{DC} FULLER et WARD (1970) ; SHERMAN (1988) ; GUEGUEN et PALCIAUSKAS, (1992). Dans ce cas :

$$\sigma_{eff}(\omega) = \sigma_{DC} + \omega\varepsilon''(\omega) \quad (3.29a)$$

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon'(\omega) \quad (3.29b)$$

Dans le cas des sols soumis à des courants ayant des fréquences inférieures à 100 kHz, le deuxième terme de l'équation (3.29a), disparaît et la conductivité électrique du milieu sera égale σ_{DC} un paramètre indépendant de la fréquence RINALDI et *col.* (2002),

3.3 CONDUCTION ET POLARISATION : DESCRIPTION PHYSIQUE DES PHENOMENES :

Les propriétés électriques et diélectriques décrivent la capacité que les charges ont à se déplacer dans un milieu lorsqu'une force externe est appliquée. On distingue deux types de mouvement : celui des charges libres (décrit par la conductivité électrique) et celui des charges liées (décrit par la permittivité diélectrique).

3.3.1 La conduction électrique :

Dans la plupart des matériaux granulaires, la conduction est essentiellement électrolytique ; elle dépend en particulier de la quantité et de la salinité du fluide contenu dans le réseau poreux, ainsi que de la géométrie de ce réseau. La matrice elle-même est généralement isolante et ne participe pas à la conduction.

Une conductivité secondaire, électronique, peut cependant exister si le matériau granulaire contient des impuretés comme des oxydes ou des sulfures ; dans ce cas, des réactions électrochimiques localisées aux interfaces solide/liquide, provoquent des transferts de charges OLHOEFT (1985). Les interfaces solide/liquide sont également le siège de diffusion (dite conduction faradique) : c'est un type de conduction particulier, caractérisé par une relaxation, fréquemment observé dans les phénomènes diélectriques. La distance de diffusion, d , est proportionnelle à la racine carrée du rapport [coefficient de diffusion / fréquence]. La diffusion est possible dans les matériaux granulaires pour des fréquences entre 10^{-4} et 10^6 Hz. OLHOEFT (1985) classifie les matériaux en fonction du type de conduction :

- *Conducteurs métalliques* : ce sont des matériaux ayant une distribution uniforme de la valence des électrons, qui ne sont pas liés fortement ou associés à un atome particulier.
- *Non conducteurs* : dans ces matériaux, les électrons sont piégés au voisinage des atomes à cause de barrières d'énergie très élevées entre les atomes. La plupart des roches et des matériaux granulaires sont non conducteurs ; on peut les séparer en trois catégories :
 - *isolants* : les barrières d'énergie sont si élevées que les électrons sont très rarement des porteurs de charge ;
 - *semi conducteurs* : il s'agit des matériaux dont les barrières d'énergie sont légèrement supérieures à l'énergie disponible par activation thermique à température ambiante. A plus haute température, les électrons peuvent devenir suffisamment activés pour passer ces barrières. A plus basse température, le transport de charges se fait si les barrières d'énergie sont abaissées par la présence d'impuretés dans le matériau ;
 - *électrolytes* : il s'agit de matériaux qui peuvent se dissocier en ions de charges opposées, lorsqu'ils sont dissous dans une solution aqueuse par exemple.

3.3.2 La polarisation diélectrique :

Un processus de polarisation correspond au déplacement des particules chargées de telle façon que leurs champs électriques de Coulomb créent un champ électrique net. Le vide a une polarisation due aux positrons et aux électrons DIRAC (1967), ce qui lui confère une permittivité diélectrique finie et non nulle. La permittivité du vide (ϵ_0) sert de référence aux permittivités de tous les matériaux pour définir leur constante diélectrique ($\kappa = \epsilon / \epsilon_0$).

Un matériau se polarise sous l'effet d'un champ électrique externe si les charges liées (c'est-à-dire les charges qui ne peuvent se déplacer librement dans le matériau granulaire) se déplacent sur des courtes distances ou se réorientent. La polarisation contribue à la conductivité totale tant que le champ électrique est alternatif, mais cette contribution va dépendre de la fréquence du champ. Cette dépendance en fréquence est due au fait que les charges liées ont d'autant plus de mal à suivre les variations du champ que ces variations sont rapides ; et cette difficulté est d'autant plus grande que la masse de la particule chargée est grande.

Ainsi les charges de plus petite masse peuvent se polariser jusqu'à des fréquences élevées, tandis que les charges de masse plus importante ne peuvent se polariser qu'aux basses fréquences.

La polarisation totale est la contribution de plusieurs mécanismes distincts dus à des types de charge différents, qui se mettent en place sur des gammes de fréquence

différentes. A chaque processus de polarisation correspond une constante de temps différente, encore appelée temps de relaxation du processus total tant que le champ électrique est alternatif.

Si l'on exclut les processus de polarisation extrêmement peu courant dans les matériaux naturels généralement étudiés (polarisation magnétoélectrique, pyroélectrique, piézoélectrique, ferroélectrique), les différentes contributions observées dans les milieux poreux habituels sont OLHOEFT (1976) et (1979b) ; CHELIDZE et GUEGUEN (1999).

3.3.2.1 La polarisation électronique :

Cette polarisation est due à la distorsion des couches électroniques par rapport au noyau atomique sous l'effet du champ électrique ; elle a lieu dans un atome neutre et lui confère un moment dipolaire. Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences très élevées de l'ordre de 10^{15} Hz (correspondant à un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-15} s). En deçà de cette fréquence, la polarisation électronique peut être considérée comme constante et proportionnelle au nombre d'électrons par unité de volume. Cette polarisation existe dans tous les matériaux ;

3.3.2.2 La polarisation ionique :

Ce processus de polarisation est lié au déplacement relatif des atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur même d'une molécule sous l'effet d'un champ électrique externe. Il dépend de la nature des atomes de la molécule et de leurs interactions. La masse des atomes étant bien supérieure à la masse des électrons, les temps de relaxation correspondants à la polarisation ionique sont supérieurs à celui de la polarisation électronique : de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} s. Pour des fréquences inférieures aux fréquences radio, les contributions ioniques et électroniques sont toujours présentes. Ce sont les seules contributions pour des matériaux isolants, dont les constantes diélectriques varient entre 4 et 15.

3.3.2.3 La polarisation dipolaire :

Ce processus de polarisation est lié à l'orientation des molécules dipolaires (c'est-à-dire porteuses d'un moment électrique permanent) dans la direction du champ, l'agitation thermique tendant à maintenir les molécules dans un état d'orientation aléatoire. Ce processus montre donc une forte dépendance avec la température.

3.3.2.4 La polarisation des charges d'espace :

La polarisation d'interface (aussi désignée par polarisation des charges d'espace) a lieu lorsque des porteurs de charges migrent sous l'effet du champ électrique externe et se retrouvent piégés, ou limités dans leurs mouvements, par des potentiels chimiques ou électriques locaux, ce qui induit une distorsion macroscopique du champ électrique total. Les milieux hétérogènes (composés par exemple d'une matrice isolante et de particules conductrices) peuvent présenter de fortes polarisations dues à ces effets d'interface. Ces effets dépendent de la microstructure et des minéraux constitutifs, et sont importants à des fréquences relativement faibles, de l'ordre du kiloHertz. Si un milieu poreux contenant une solution d'électrolyte est placé dans un champ électrique, les ions de charges opposées se déplacent dans des directions opposées et s'accumulent aux interfaces grains/fluide où ils restent bloqués; ce phénomène est connu sous le nom d'effet Maxwell-Wagner.

A basse fréquence, tous ces phénomènes de polarisation (électronique, ionique, dipolaire, charges d'espace) sont présents, puisque toutes les charges liées, même les plus lourdes, peuvent suivre les variations du champ.

La figure 3.1 représente les différents processus en fonction de la fréquence par un spectre de permittivité diélectrique réelle simplifié. Les processus de polarisation de charges d'espaces et de polarisation dipolaire sont des phénomènes de relaxation (la relaxation peut se résumer par un phénomène général qui consiste en l'existence d'un délai de réponse pour un système soumis à une excitation extérieure), mais les processus de polarisation atomique et électronique sont plutôt des phénomènes de résonance.

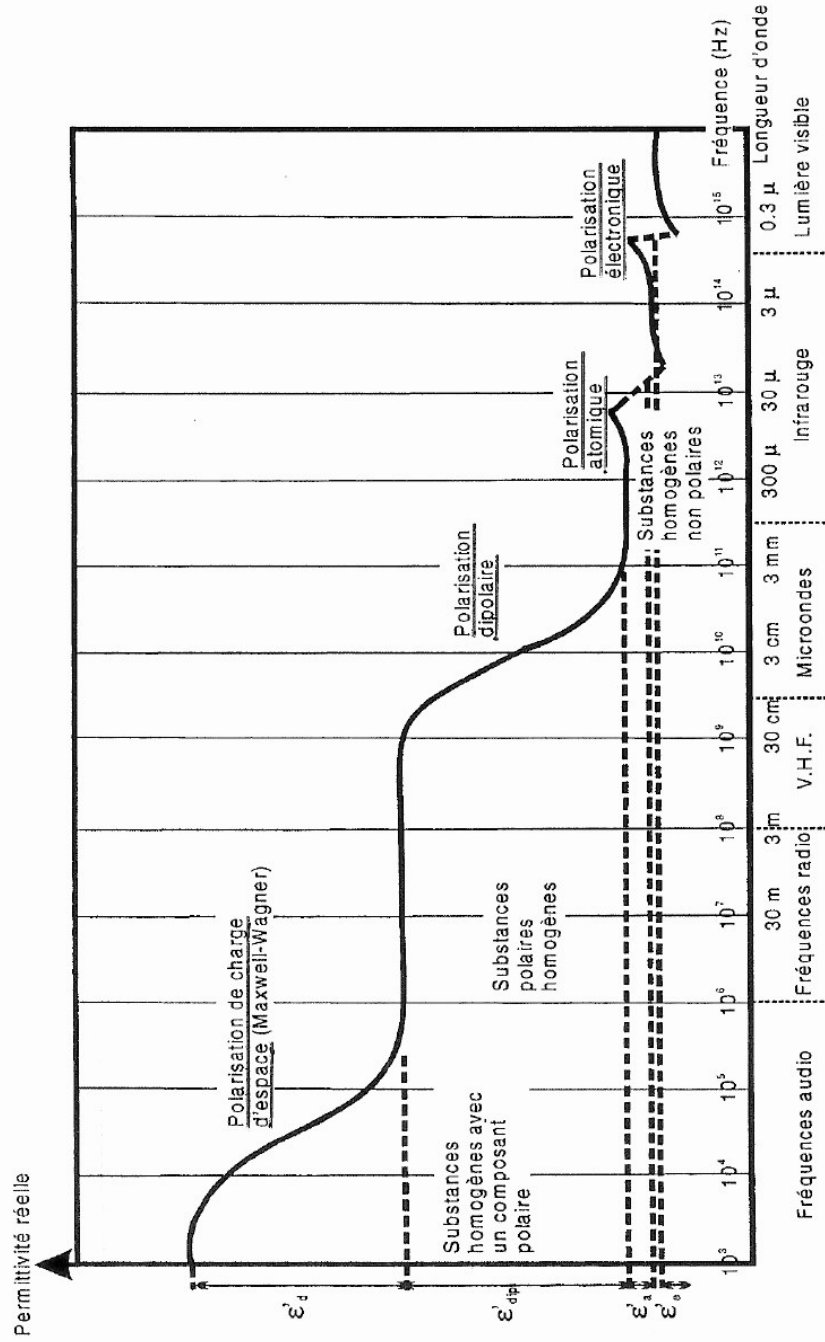


Figure 3.1 - Dispersion diélectrique des différents types de polarisation. D'après (GUEGUEN et PALCIAUSKAS, 1992).

3.4 CONDUCTION ELECTRIQUE ET POLARISATION DIELECTRIQUE DANS UN MILIEU POREUX SATURE :

Le comportement électrique d'un sol dépend de :

- la matrice, constituée de grains de géométrie variable
- le réseau de pores qui permet, éventuellement, la circulation d'un fluide dans le milieu.

En plus des grains et des pores, les interfaces entre les pores et la matrice ont une importance qui est loin d'être négligeable. La complexité et la variété des arrangements donnent lieu à des gammes de conductivité et de permittivité diélectrique des sols extrêmement larges (tableau 3.1), ce qui rend ces propriétés riches d'information physique.

3.4.1 Les grains :

Les propriétés électriques du matériau sec dépendent des propriétés individuelles des différents grains constituant la matrice, de leurs proportions relatives et de leur agencement. La plupart des minéraux sont des isolants ; une conduction pure DC (très basse fréquence) peut y exister sous forme de conduction ionique lorsqu'il y a des défauts dans le réseau cristallin du minéral. Il existe également dans certaines formations des minéraux semi-conducteurs (sulfides, oxydes) et quelques bons conducteurs métalliques (cuivre, argent).

Le caractère diélectrique des roches provient de tous les phénomènes de polarisation précédemment cités (polarisation électronique, d'interface, etc.). Le matériau sec sans composant métallique, à température ambiante, sont de bons diélectriques, avec une conductivité de l'ordre de 10^{-10} S/m et une permittivité diélectrique relative de l'ordre de quelques unités (voir valeurs de conductivité et de permittivité des minéraux du tableau 3.2. Dans le cas d'inclusions métalliques on observe une forte dépendance des propriétés avec la fréquence.

L'eau peut jouer à la fois un rôle passif, en participant à la conductivité DC (en permettant le transport des ions, des réactions d'échanges de cations ou des processus d'adsorption/ désorption), et un rôle actif quand des processus de relaxation diélectrique ont lieu, comme par exemple la polarisation due à l'orientation des molécules d'eau dipolaires ou la polarisation de charge d'espace autour des particules d'argile. Le tableau 3-1 donne un ordre de grandeur de la conductivité et de la permittivité diélectrique relative de l'eau sous différentes formes (eau douce, glace, eau de mer).

Tableau 3.1 :

Ordre de grandeur de la conductivité à basse fréquence et de la permittivité diélectriques à haute fréquence de quelques Matériau et de l'eau (d'après PARKHOMENKO 1967).

Matériau et eau	Conductivité [S/m]	Résistivité [Ω m]	Constante diélectrique
Argiles (*)	$10^{-3} - 2$	0,5 - 1000	8 - 12
Basaltes / Andésites (*)	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^4$	5 - 7
Calcaires secs (*)	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^4$	6 - 8
Granites (*)	$7 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$	$10^3 - 1,5 \cdot 10^4$	5 - 6,5
Grès (*)	$3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	500 - $3 \cdot 10^3$	4 - 5
Quartziques (*)	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^4$	4 - 5
Sables secs	$10^{-7} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^7$	4 - 6
Sables saturés d'eau douce	$10^{-4} - 10^{-1}$	$10 - 10^4$	30
Sel	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^5 - 10^6$	5 - 6
Glace	$10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^4 - 10^6$	3,2
Eau douce	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^4 - 10^6$	81
Eau de mer (salinité=32‰)	3	0,3	77

(*) Conditions naturelles – Matériaux saturés d'eau de formation.

Tableau 3.2 :

Valeurs de conductivité et de permittivité diélectrique moyennes de certains minéraux (d'après Robinson, 2004).

Minéral	Résistivité [Ω .m]	Constante diélectrique			
		OLHOEFT (1979) 1 MHz	KELLER (1989) Radio-fréquences	FICAI (1959) 2,5 MHz	ROBINSON (2004)
Calcite	$9 \cdot 10^{13}$	6,4 - 8,8	7,8 - 8,5		9,1
Quartz	$2 \cdot 10^{14}$	4,5	4,19-5,0		4,4
Kaolinite		11,8		5,24	5,1
Montmorillonite		10		8,44	5,5
Illite		207		10,41	5,8

3.4.2 Les pores – Sols saturés

L'ajout d'une petite quantité d'eau même minime peut modifier de façon drastique les propriétés électriques d'un milieu poreux. Voyons quelques points importants concernant le réseau poreux et le fluide contenu dans les pores.

Ce sont principalement le type d'eau contenue dans les pores des sols et le degré de saturation qui vont contrôler l'influence du réseau poreux sur les propriétés électriques du milieu.

3.4.2.1 L'eau dans les pores :

L'eau est présente sous trois formes dans les sols:

i. l'eau libre : il s'agit des molécules d'eau situées dans les pores au delà de quelques dizaines de diamètres atomiques par rapport à la surface des grains.

ii. l'eau liée : il s'agit de l'eau présente à des distances inférieures à quelques dizaines de diamètres atomiques par rapport à la surface des grains. Les propriétés électriques et diélectriques de l'eau liée sont différentes de celles de l'eau libre.

iii. l'eau cristalline : dans certains minéraux comme les argiles, les molécules d'eau font partie du réseau cristallin ; ces molécules ne se dissocient du minéral que lorsque la roche est chauffée à des températures suffisamment élevées.

3.4.2.2 Conduction des solutions :

L'eau porale d'un sol peut contenir différents sels. L'eau contenue naturellement dans une roche présente souvent les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et les anions, Cl^- , SO_4^{2-} (d'autres ions peuvent évidemment exister). La concentration et la présence de ces ions dépendent par exemple de la quantité de gaz dissous dans l'eau, de la composition chimique de la roche, de la durée de contact entre la roche et le liquide.

Des sels comme NaCl ou KCl sont totalement dissociés en solution. Les ions se déplacent indépendamment sous l'influence d'un champ électrique E appliqué, et il en résulte un courant électrique. En régime stationnaire, la force de frottement visqueux et la force électrique se compensent (loi de Stock) :

$$q\vec{E} = 6\pi\eta r\vec{v} \quad (3.30)$$

où η est la viscosité de l'eau, r le rayon effectif de l'ion, q sa charge et v la vitesse des ions. La conductivité équivalente d'un ion est :

$$\sigma_e = \frac{N_a q^2}{6\pi\eta r} \quad (3.31)$$

Où : N_a est le nombre d'Avogadro.

La conductivité d'un électrolyte dépend de la concentration molaire, et du type d'électrolyte, ainsi que de la température.

3.4.2.3 Polarisation de l'eau libre :

La molécule d'eau, fortement dipolaire, subit une polarisation d'orientation voire figure 3.2 très forte, qui a pour conséquence une permittivité diélectrique élevée. La polarisabilité d'une molécule d'eau individuelle est indépendante de la température et de la pression, mais la permittivité diélectrique (qui est une polarisabilité par unité de volume) est influencée par la température et la pression, dont dépend la densité de l'eau HASTED, (1973) ; OLHOEFT, (1979b).

Il est connu depuis longtemps (HASTED, 1961) que la relaxation dipolaire de l'eau a lieu dans la région autour de 17 GHz à 20°C ; elle s'écrit :

$$\epsilon'_r - i\epsilon''_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_s)^{1-\alpha}} \quad (3.32)$$

où ϵ_s est la permittivité de l'eau mesurée à basse fréquence (dépendant de la température et de la salinité), ϵ_∞ la permittivité de l'eau mesurée à très haute fréquence ($\epsilon_\infty = 5,5 \pm 1$, au delà de 30 GHz), α une constante ($\alpha = 0,02 \pm 0,007$), et τ_s le temps caractéristique de la relaxation.

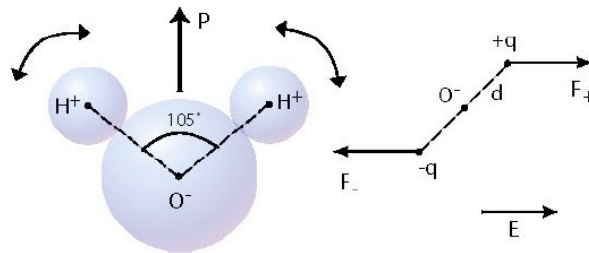


Figure 3.2 - Polarisation des liaisons OH de l'eau (H₂O)

L'augmentation de température conduit à diminuer la force et l'extension de la liaison de l'hydrogène, et donc (1) à faire décroître les permittivités statiques et hautes fréquences, ϵ_s et ϵ_∞ , (2) à faciliter le mouvement du dipôle et à permettre à la molécule d'eau d'osciller à des fréquences plus élevées (diminution de τ_s), et (3) à réduire la friction lors de la rotation de la molécule d'eau et donc à décroître les pertes diélectriques (ϵ''). Pour l'eau pure, la fréquence de relaxation est de 9 GHz à 0°C, 17,2 GHz à 20°C et 33,7 GHz à 50°C HASTED (1961).

L'eau liée et la glace (eau solide) ont des fréquences critiques vers environ 10 MHz, et des permittivités diélectriques statiques plus élevées.

De nombreuses mesures ont mis en évidence la dépendance de la permittivité diélectrique des solutions salines (solutions aqueuses de NaCl par exemple) avec la

température et la salinité. Quelle que soit la salinité des solutions considérées, la fréquence de relaxation dipolaire reste toutefois proche de 20 GHz à température ambiante. Le constant diélectrique peut s'exprimer en fonction de la concentration en sels (C) et du nombre d'hydratation moyen des ions individuels (HN) :

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_s - 2H_N C - \epsilon_\infty}{1 + i\omega^2 \tau_s^2} + \epsilon_\infty \quad (3.33)$$

Le sel fait décroître la structuration naturelle de l'eau, ce qui entraîne une décroissance de la permittivité diélectrique statique. A basse fréquences (par rapport à la fréquence de relaxation dipolaire), les ions sont capables de se déplacer avec les variations du champ, et donc de créer des forces de friction (et donc d'entraîner une augmentation des pertes diélectriques).

3.4.2.4 Effet du degré de saturation en eau :

L'effet du degré de saturation des sols sur ses propriétés électriques et diélectriques a commencé à être étudié par les pétroliers pour déterminer les potentiels des réservoirs par diagraphies. Les mesures systématiques en laboratoire sont délicates (maintien d'une salinité constante, détermination précise du degré de saturation, connaissance de la distribution des fluides dans le réseau poreux).

La figure 3.3 illustre l'influence de la saturation : la conductivité électrique commence à évoluer lorsqu'une quantité suffisante de liquide conducteur est introduite pour former un film à la surface des grains qui percole à travers l'échantillon. Lorsqu'une première monocouche se forme, la permittivité varie peu car l'eau est fortement adsorbée par la surface, le mouvement de rotation des molécules est fortement gêné, ce qui réduit la permittivité relative à 6 au lieu de 80 pour l'eau libre. Puis la conductivité et la permittivité diélectrique augmentent avec la teneur en eau, car la concentration en ions croît et la polarisabilité des molécules d'eau croît au fur et à mesure qu'elles s'éloignent des surfaces, et atteignent leur maximum au delà de 7 monocouches.

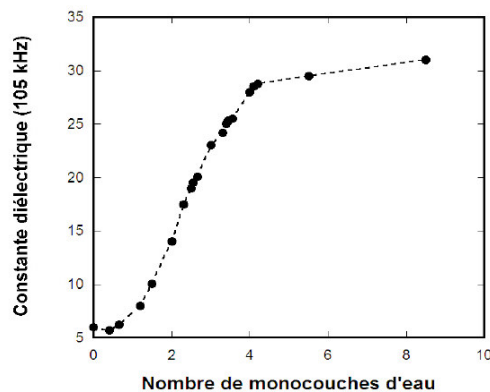


Figure 3.3 - Effet de la saturation sur la partie réelle de la permittivité diélectrique (mesures pour un échantillon de grès, à la fréquence de 105 kHz).
D'après (KNIGHT et ENDRES 1990).

3.5 MESURES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES SUR LES SOLS FINS :

3.5.1. Introduction :

Nous présentons dans cette partie les travaux les plus complets et les plus systématiques que nous avons trouvés dans la littérature, sur des milieux sans argile et sur des mélanges contenant des argiles. Chaque étude a été faite sur une gamme de fréquence limitée, sur un type de mélange donné, et en faisant varier un ou plusieurs paramètres (salinité du fluide, porosité, teneur en eau, teneur en argile).

3.5.2 Milieux peu ou non argileux :

La réponse électrique des milieux non argileux est maintenant assez bien connue. COUTANCEAU et MONTEIL (1989) a effectué des mesures sur des carbonates et des grès de Fontainebleau secs et saturés à l'aide de fréquences intermédiaires à hautes (20 MHz - 1 GHz).

Dans cette gamme de fréquences, la permittivité diélectrique des grès de Fontainebleau montre peu de dispersion, dans le cas sec comme dans le cas saturé avec de l'eau déminéralisée. Quand les grès sont saturés par un électrolyte conducteur, on constate que les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique décroissent avec la fréquence. Il en va de même pour les calcaires cf. figure 3.4). Les comportements diélectriques des grès et des calcaires dans la gamme de fréquences investiguée sont assez bien décrits par des modèles simples de mélange et de milieu effectif citée ci dessous. Ces mesures sont en accord avec les mesures sur des grès de POLEY et *col.* (1978).

Différents auteurs se sont intéressés aux propriétés des sols « propres » (sans argile) dans des gammes de fréquences plus basses RUFFET, (1993), LESMES et FRYE, (2001). Ces derniers, par exemple, ont réalisé des mesures de la conductivité et de la permittivité diélectrique sur un grès de Berea, entre 1mHz et 1 MHz, à différentes salinités du fluide saturant les pores (figure 3.15). Ils montrent que la permittivité diélectrique du grès est une fonction décroissante de la fréquence ; à basse fréquence la permittivité n'atteint pas un palier. La conductivité électrique croît avec la fréquence, avec un palier entre 1 Hz et 1 kHz.

RUFFET (1993) a observé deux processus de polarisation, l'un à très basses fréquences (inférieure au Hz), et l'autre à plus hautes fréquences (au delà de 100 kHz). Le processus à très basse fréquence est lié à l'état de surface des grains, et celui à hautes fréquences n'est pas clairement identifié : il s'agit d'un processus d'accumulation des charges au niveau des interfaces fluide/grain, et/ou d'un processus électrochimique lié à la double couche à la surface des minéraux.

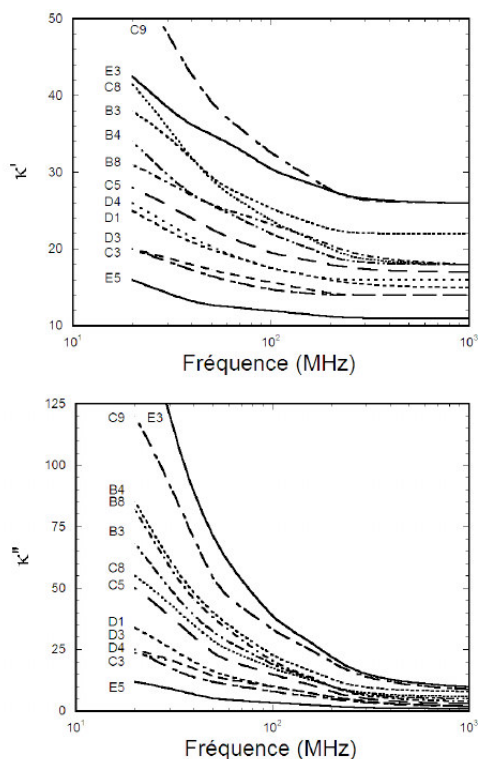


Figure 3.4 - Mesures de permittivité diélectrique complexe sur des calcaires de carrière (origine France), saturés avec un électrolyte à 0,1 M NaCl. D'après (COUTANCEAU-MONTEIL 1989).

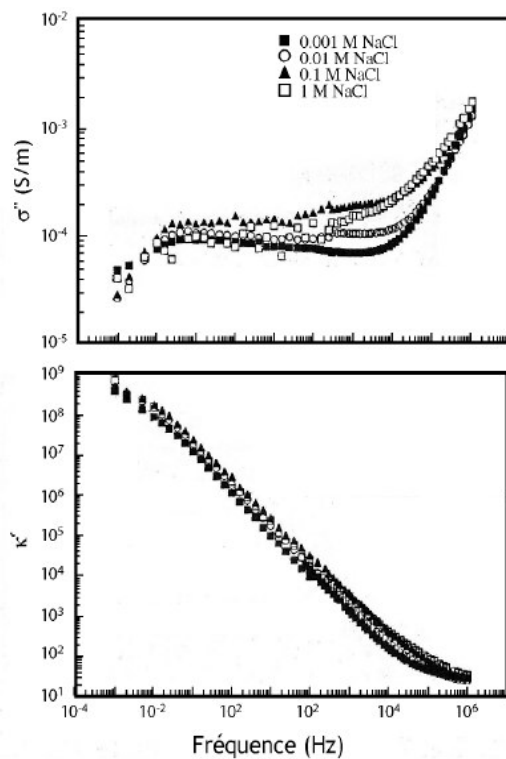


Figure 3.5 - Mesures de la conductivité et de la permittivité diélectrique pour un grès Berea pour 4 salinités du fluide saturant les pores à pH=8. D'après (LESMES et FRYE 2001).

3.5.3 Sables et grès argileux

3.5.3.1 Mesures à basses fréquences :

VINEGAR et WAXMAN proposent en 1984 un jeu de données de conductivité complexe pour des grès argileux, à fréquence fixe (30Hz), et pour différentes salinités du fluide saturant les pores. Les échantillons contiennent différents pourcentages d'argile et types d'argile. Ces données sont très largement utilisées pour tester les modèles de conductivité DC. La permittivité diélectrique à basse fréquence est corrélée à la teneur en argiles via le paramètre Q_v cf. figure 3.6, défini comme la capacité d'échange cationique par unité de volume de l'espace poreux, appelé également paramètre d'argilosité.

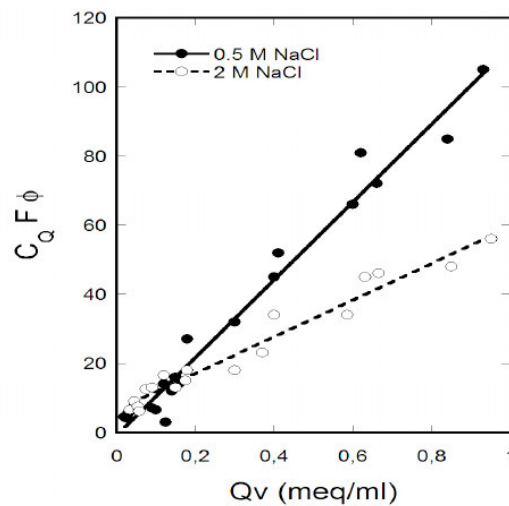


Figure 3.6 : Corrélation entre la conductivité en quadrature ($C_Q=2\pi f \epsilon$, où f est la fréquence de mesure, 30 Hz, et ϵ la permittivité diélectrique), et du paramètre d'argilosité Q_v , pour des grès argileux.
D'après Vinegar et Waxman (1984)

3.5.3.2 Mesures à très hautes fréquences :

Un grand nombre de mesures de la constante diélectrique à très haute fréquence existe dans le domaine des sols TOPP et *col.*, (1980) ; DIRKSEN et DASBERG, (1993). Ces études montrent qu'il est possible d'obtenir des relations simples entre la constante diélectrique à très haute fréquence et la teneur en eau. Un certain nombre de relations empiriques ont ainsi été déterminées, en fonction du type de milieu investigué. La figure 3.7 illustre la cohérence du modèle empirique de TOPP et *col.*, (1980) avec les données diélectriques sur différents mélanges sable/kaolinite de ZAKRI (1997). SABBURG et *col.* (1997) ont également étudié l'effet du type d'argile et de la teneur en eau sur la constante diélectrique complexe entre 4 et 12 GHz. Ils montrent qu'à la fois la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique augmentent avec la teneur en

eau, et que les relations observées dépendent du type d'argile (figure 3.8). La relation de TOPP et *col.* (1980) ne semble pas adaptée à ces sols très argileux.

Topp et *col.* (1980), par exemple, proposent une loi polynomiale reliant la permittivité diélectrique ϵ à haute fréquence et la teneur volumétrique en eau, θ_v , pour quatre sols, contenant de 9 à 66% d'argile :

$$\theta_v = -0,0053 + 0,029\epsilon - 5,5 \times 10^{-4} \epsilon^2 + 4,3 \times 10^{-6} \epsilon^3 \quad (3-34)$$

GAIDI et ALIM ICHOLA (2000) ont utilisé des sondes TDR (time domain reflectometry) et ils ont établi des relations d'une part entre la teneur en eau volumique et la constante diélectrique matériau étudié (Argile du Gault) et d'autre part entre la fraction soluble FS (ions dissous dans la phase solide) et la conductivité électrique σ . Avec FS fraction soluble dans la phase liquide.

$$\theta_v = 0,0548 + 0,0153.\epsilon - 5.10^{-5}.\epsilon^2 + 8.10^{-8}.\epsilon^3 \quad (3-35)$$

$$FS/FS_0 = 2.10^{-06}.\sigma^3 - 0,0004.\sigma^2 + 0,0305.\sigma - 0,0724 \quad (3-36)$$

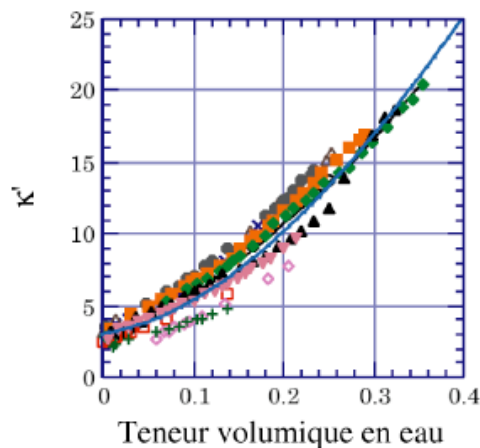


Figure 3.7 - Mesures de la constante diélectrique par méthode TDR (fréquences entre 200 MHz et 1 GHz) d'échantillons de sols reconstitués (mélanges sable/kaolin consolidés, de densités apparentes comprises entre 1,3 et 1,8 g/cm³). Données expérimentales de ZAKRI (1997), et comparaison avec la courbe de Topp et *col.* (1980) en trait plein.

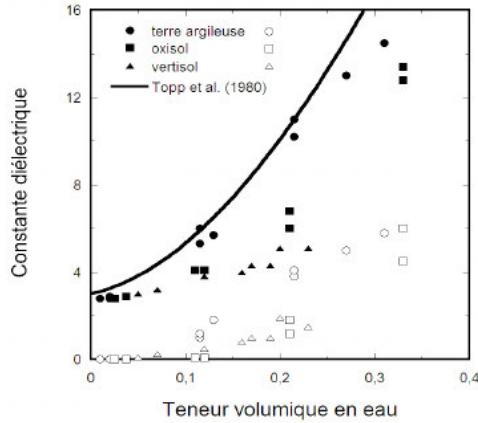


Figure 3.8 - Partie réelle (figurés pleins) et partie imaginaire (figurés vides) de la constante diélectrique en fonction de la teneur volumique en eau, pour 3 sols argileux (terre argileuse contenant 19% d’argile, oxisol contenant 62% d’argile et de CEC=10 meq/100g, vertisol contenant 70% d’argile et de CEC=68 meq/100g). D’après (Sabburgh et col. 1997).

3.5.3.3 Mesures en fonction de la fréquence :

L’effet de la teneur en argile a été étudié à plus basses fréquences par différents auteurs KNOLL (1996) ; DENICOL et JING (1998) ; AL’MJENI et col. (2002). Ce dernier a étudié l’effet de la teneur en argile et du type d’argile sur les spectres de conductivité et de permittivité diélectrique dans le domaine des fréquences basses à intermédiaires (10 Hz - 1 MHz). Ces effets sont visibles dans toute la gamme de fréquence. Même une petite fraction d’argile modifie la réponse électrique du milieu de façon importante voir les figures 3.9 et 3.10.

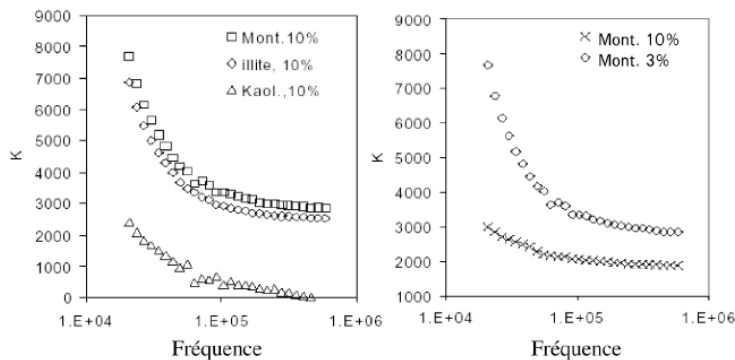


Figure 3.9 - Effet du type d’argile (à gauche) et du contenu en argile (à droite) sur la constante diélectrique mesurée entre 10 kHz et 100 MHz. D’après (AL’MJENI et col. 2002).

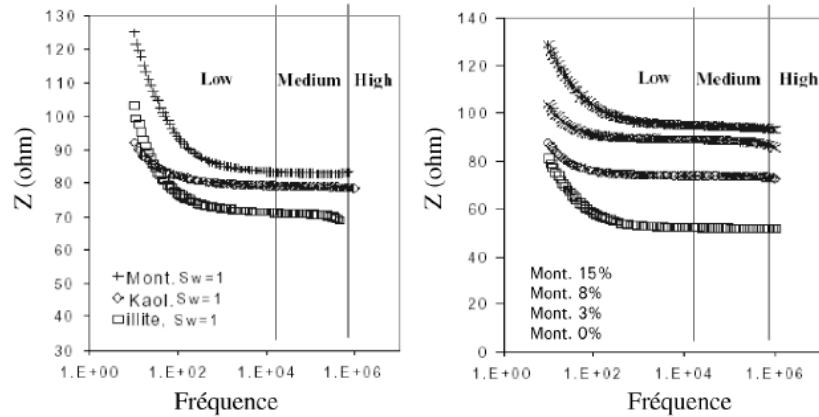


Figure 3.10 - Effet du type d'argile (à gauche) et du contenu en argile montmorillonite (à droite) sur la conductivité électrique mesurée entre 10 Hz et 1 MHz. D'après (AL'MJENI et *col.* 2002).

KNOLL (1996) a mis en évidence de façon plus systématique l'effet de la porosité et de la teneur en eau pour des mélanges sable/kaolinite et sable/montmorillonite (cas sec seulement). Il observe que la constante diélectrique et la conductivité électrique augmentent avec la teneur en argile, même dans le cas de mélanges secs, et qu'il existe une teneur en argile critique (vers 15% de teneur massique en argile, figure 3.11), au-delà de laquelle la constante diélectrique augmente de façon plus importante et montre une plus grande dispersion fréquentielle, et au delà de laquelle la conductivité varie peu.

RINALDI et *col.* (2002) ont étudié l'effet de la concentration de NaCl dans l'eau interstitielle sur un sable argileux (16% d'argile) sur la conductivité électrique σ à des fréquences allant de (100 Hz à 100KHz). La figure 3.21 montre la variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à une teneur en eau constante ($\omega = 32\%$) et une densité constante $\gamma_d = 13,7 \text{ kN/m}^3$. RINALDI et *col.* (2002) observent pour les concentrations $C < 1 \%$ la conductivité électrique est indépendante de la gamme de fréquence étudiée. Les échantillons étudiés à des concentrations plus grandes développent un comportement non linéaire à des fréquences inférieure à 3 kHz. Ce comportement est attribué à la polarisation des électrodes. Cependant la mesure de la conductivité électrique à des gammes de fréquence supérieure à 3 kHz est considérée comme indépendante de la polarisation des électrodes cf. (figure 3.12)

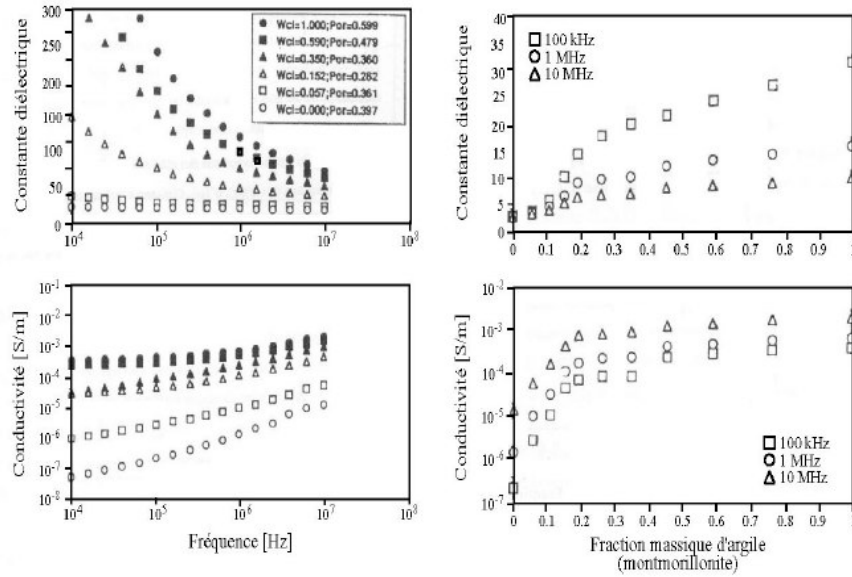


Figure 3.11 - Effet du contenu en argile sur la réponse électrique et diélectrique de mélanges argile/sable (cas sec). L'argile est une montmorillonite. D'après Knoll (1996).

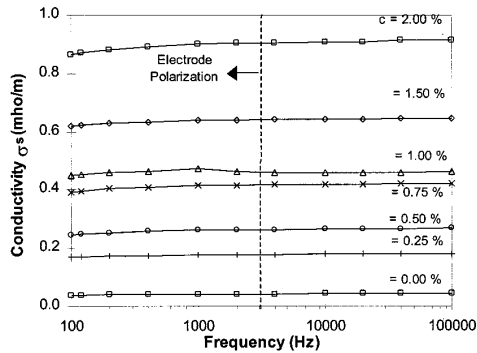


Figure 3.12 - Variation de la conductivité électrique σ en fonction de la fréquence à une teneur en eau ($\omega = 32\%$) et une densité $\gamma_d = 13,7 \text{ kN/m}^3$. D'après (RINALDI et col. 2002)

3.5.3.4 Effet de la saturation en eau :

La réponse électrique et diélectrique de différents milieux, en fonction de la saturation en eau, a également été investiguée sur toute la gamme de fréquence POLEY et col. 1978 ; KNIGHT et NUR (1987) ; KNIGHT et ENDRES (1990).

L'effet de la saturation en eau est un sujet d'étude particulièrement important dans le domaine pétrolier, et a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales et théoriques. Ce type d'étude est également nécessaire dans l'étude de sols. Parmi ces

études expérimentales récentes, on peut citer celles de RANKIN et SINGH (1985) ; WELLER et *col.* (1999) ; MOSS et *col.* (2002), BONA et *col.* (2002) WEST et *col.* (2003).

Toutes ces études montrent que les variations de teneur en eau ont un effet sur la magnitude de la conductivité de la permittivité, et sur les fréquences auxquelles ont lieu les polarisations (décroissances brutales sur spectre de résistivité ou de permittivité diélectrique). La figure 3.13 illustre ces conclusions avec des mesures de SU et *col.* (2000) sur un grès argileux, dans le domaine 100 Hz – 15 MHz. La conductivité et la permittivité diélectrique augmentent avec la saturation, ainsi que la fréquence de polarisation (notée F_1 sur la figure 3.13).

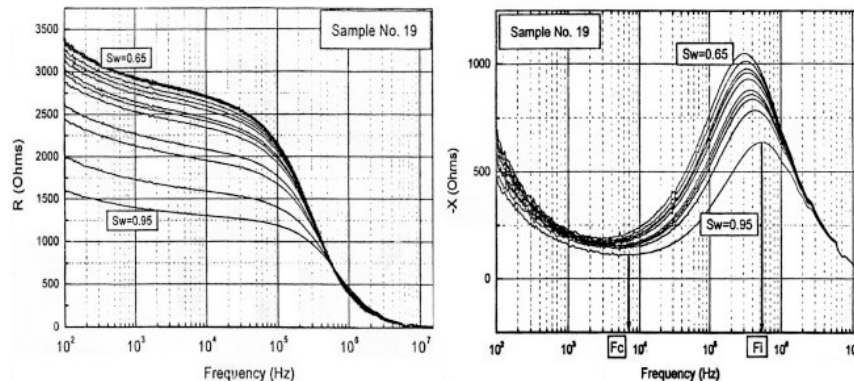


Figure 3.13 - Effet de la saturation en eau S_r , pour un grès argileux ayant une porosité de 18%, et une teneur massique en argile de 21,5%. R est la partie réelle de l'impédance mesurée et X la partie imaginaire de l'impédance. D'après expérimentales de Su et *col.* (2000).

3.6. METHODES DE MESURES ELECTRIQUES :

3.6.1 Introduction :

Cette partie de ce chapitre est consacré aux méthodes de mesure de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique dans les différentes gammes de fréquence. Ces méthodes diffèrent par la gamme de fréquence d'étude et par les caractéristiques des échantillons (solide ou liquide ; milieu peu ou très atténuant, etc.). Nous présentons ici brièvement les principes d'un certain nombre de ces méthodes et nous terminons par le choix de la méthode utilisée dans notre programme expérimental.

3.6.2 Les méthodes de mesures des propriétés électriques en laboratoire

3.6.2.1 Les méthodes capacitives

Les méthodes capacitives sont très utilisées pour étudier les variations dans la gamme de fréquence allant de 1 mHz (voire 1 μ Hz) à 10 MHz (1-40 MHz). L'échantillon de matériau diélectrique est placé entre deux ou quatre électrodes SCOTT (1967) ; KNIGHT et NUR

(1987), et l'on impose une tension ou un courant électrique à l'échantillon par une paire d'électrodes tout en mesurant la potentiel résultant par la même paire d'électrodes (dispositif à deux électrodes) ou une autre paire d'électrodes (dispositif à quatre électrodes). Ceci permet de calculer l'impédance complexe Z^* de l'échantillon ($Z^*=U/I$) et donc d'en déduire la conductivité électrique et la permittivité diélectrique complexes du matériau étudié.

Ces méthodes sont inadaptées à plus haute fréquence à cause du rayonnement de l'énergie.

i. Mesures d'impédance complexe par dispositifs à deux et quatre électrodes :

C'est le dispositif « à deux électrodes » qui est la méthode la plus classique et la plus simple à mettre en oeuvre.

L'échantillon est placé entre deux électrodes métalliques, qui servent à la fois d'électrodes d'injection de courant et d'électrodes de prise de potentiel (figure 3.14).

Dans le dispositif « à quatre électrodes », les électrodes d'injection de courant et les électrodes de mesure de potentiel sont découplées.

Dans les deux cas, on mesure le courant fourni par un générateur (I^*), et la différence de potentiel entre deux points de l'échantillon (U^*).

Un analyseur d'impédance permet la mesure de l'impédance complexe de l'échantillon :

$$U^* = Z^* I^* \quad (3.37)$$

Supposons que l'échantillon soit équivalent à un circuit électrique RC en parallèle, la relation entre l'impédance et les éléments du circuit est :

$$\frac{1}{Z^*} = G_p + i\omega C_p \quad (3-38)$$

où G_p est la conductance [S], et C_p la capacitance [F] du circuit parallèle équivalent.

Le problème est maintenant de relier les paramètres mesurés, C_p et G_p , aux paramètres du sol qui nous intéressent, à savoir la permittivité diélectrique effective (ϵ_{eff}) et la conductivité électrique effective (σ_{eff}).

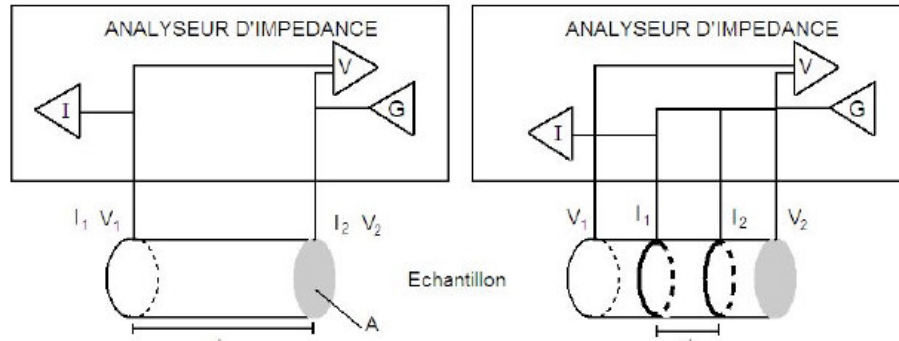


Figure 3.14 - Représentation schématique du dispositif à deux électrodes (à gauche) et du dispositif à quatre électrodes (à droite).

L’approche couramment utilisée est de résoudre les équations de l’électromagnétisme avec une condition aux limites (dépendant de la géométrie de l’échantillon), et en se plaçant dans le cas de la théorie des champs électro-magnétiques électrostatiques SHEN et col., (1987). Dans cette théorie, les effets magnétiques sont complètement négligés, ainsi que les termes aux ordres supérieurs du champ électrique ; le champ quasi-statique est la valeur à l’ordre zéro du champ électrique. Les solutions du problème sont les suivantes :

$$\sigma_{eff} = \frac{G_p d}{A} \tag{3-39}$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{C_p d}{A} \tag{3-40}$$

où A est l’aire de la section des électrodes, et d la distance séparant les deux électrodes (figure 3.25). Le rapport d/A est le facteur géométrique du dispositif de mesure.

SHEN et col. (1987) comparent les équations précédentes dérivées de la théorie quasistatique, à l’expression de l’impédance dérivée d’une théorie plus rigoureuse du champ électrique dynamique :

$$\epsilon_{eff} = \frac{C_p d}{A} \tag{3-41}$$

$$\frac{1}{Z^*} = G_p + i\omega C_p = \frac{A}{d} (\sigma_{eff} + i\omega\epsilon_{eff}) \frac{2J_1(k \cdot r)}{krJ_0(k \cdot r)} \tag{3-42}$$

où J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel respectivement d’ordre 0 et 1, r est le rayon de l’éprouvette cylindrique, k est le nombre d’onde.

Leur analyse montre que les équations quasi-statiques ne sont précises que si le terme contenant les fonctions de Bessel est proche de l'unité ; ceci n'est vérifié que si la fréquence est inférieure à 20 MHz et σ_{eff} est inférieur à 0,3 S/m.

ii. Comparaison des techniques à deux et quatre électrodes :

i.1) Le dispositif à deux électrodes

Lorsque l'on représente une mesure réalisée avec un dispositif à deux électrodes dans un diagramme d'Argand en résistivité (partie réelle de la résistivité en fonction de la partie imaginaire de la résistivité), on observe en général une partie haute fréquence en forme de demi-cercle, qui correspond effectivement à la réponse de l'échantillon (figure 3.15). En effet, s'il on refait la mesure pour des échantillons similaires de longueurs différentes, le diamètre du cercle varie alors proportionnellement au facteur de forme (d/A) de l'échantillon (équation 3-39). Quant à la partie basse fréquence, elle forme un segment de droite (figure 3.15). Elle est due à la polarisation d'interface entre l'échantillon et l'électrode. En effet, l'électrode n'étant pas réversible, les ions de la solution de pores y sont bloqués et viennent former une double couche électrique du fait de la compétition entre l'attraction électrique et la diffusion. La polarisation y est d'autant plus importante que le courant parcourant les électrodes, qui servent à la fois à l'injection de courant et à la prise de potentiel, y est fort. Cet effet est également d'autant plus important que le matériau contient beaucoup de fluide et que l'électrolyte est très conducteur.

L'existence de la polarisation d'électrodes implique que la mesure électrique n'est valide qu'au-delà de la fréquence à laquelle la polarisation d'électrode devient négligeable.

Cette fréquence est appelée fréquence de coupure. Afin de s'affranchir des phénomènes de polarisation d'électrodes qui perturbent la mesure et conduisent à des valeurs de permittivité trop fortes à basse fréquence, deux solutions existent :

(1) la première est d'utiliser des électrodes faiblement polarisables.

On s'attend à ce que des systèmes électrodes réversibles / électrolyte, dans lesquels les réactions chimiques entre électrodes et électrolyte sont réversibles avec peu de pertes d'énergies, soient peu polarisables. Selon SCOTT et *col.* (1967), le meilleur système est celui constitué par des électrodes platinisées en contact avec un filtre saturé d'une suspension aqueuse diluée d'argent et de chlorure d'argent. Ce type d'électrode assure la réversibilité par échange d'ions Cl^- entre la solution et le filtre par réaction chimique (précipitation d'argent) puis par échange électronique entre l'argent et le platine.

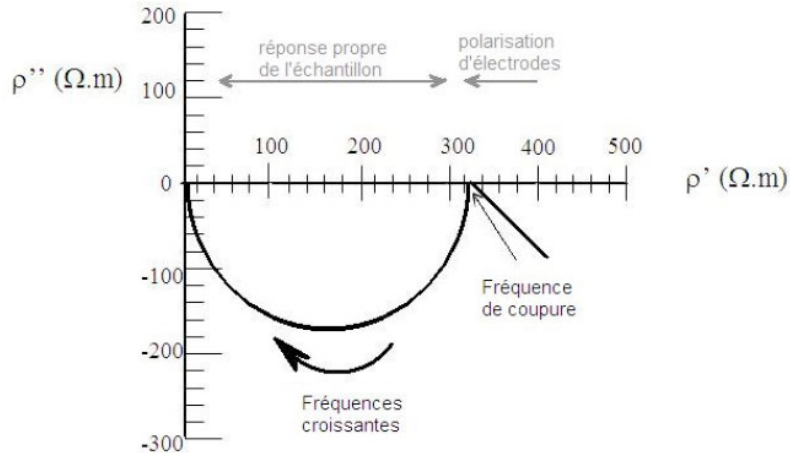


Figure 3.15 - Représentation schématique de l'allure de données de résistivité classiques par un dispositif à deux électrodes.

(2) la seconde consiste à mesurer deux échantillons absolument identiques en composition et structure mais de longueurs différentes. Connaissant alors la résistivité (ρ_i) et le facteur géométrique ($g_i = \text{longueur/surface}$) pour chacun des deux échantillons ($i=1$ ou 2), on peut déduire les propriétés électriques intrinsèques ρ^* du sol en utilisant la relation :

$$\rho^* = \frac{\rho_1^* g_1 + \rho_2^* g_2}{g_1 - g_2} \quad (3-43)$$

Cette méthode nécessite d'utiliser des échantillons et des électrodes identiques d'une mesure à l'autre. Elle conduit souvent à des erreurs importantes à basses fréquences (en dessous de 100 Hz), où la permittivité due à la polarisation d'électrodes peut atteindre des valeurs extrêmement élevées, supérieures à 10⁵ LESMES et FRYE, (2001).

Si l'on veut descendre en fréquence, un autre type de dispositif doit être utilisé, le dispositif dit « à quatre électrodes ». Il s'agit d'un dispositif dans lequel les électrodes d'injection de courant et les électrodes de potentiel sont découplées.

ii.2) Le dispositif à quatre électrodes

La conception d'une cellule « à quatre électrodes » implique des choix qui doivent être les plus judicieux possibles :

(1) *Choix des séparateurs* : les électrodes de potentiel V_1 et V_2 doivent être séparées des électrodes de courant I_1 et I_2 , par un milieu qui permette le transport du courant sous forme autre qu'électronique. Les séparateurs les plus couramment utilisés sont soit des électrolytes liquides OLHOEFT (1979) ; VINEGAR et WAXMAN (1984) ; LESMES et FRYE, (2001), qui suffisent pour des mesures dans les conditions ambiantes, soit des céramiques poreuses saturées d'électrolyte, plus adaptées aux mesures sous pression

LOCKNER et BYERLEE, (1985). Dans les deux cas l'électrolyte est naturellement le même que celui saturant la roche. TAYLOR et BARKER (2002) proposent d'utiliser un gel d'agar, conducteur (qui ne pénètre pas dans le milieu poreux lorsqu'il est partiellement saturé).

Une solution alternative est de placer les électrodes de potentiel sur les parois de l'échantillon, mais en dehors des lignes de courant ; les électrodes peuvent être des anneaux métalliques parallèles WILDENSCHILD et *col.*, (1999) ou des électrodes Ag/AgCl dans un capillaire mis en contact avec la paroi SLATER et *col.*, (2000), ULRICH et SLATER (2004).

(2) Choix des électrodes : même si le courant les parcourant est le plus faible possible, il est préférable de choisir les électrodes de potentiel les moins polarisables possibles (métal noble ou inerte comme le platine ou l'or, ou électrodes réversibles type Ag/AgCl) ; quant aux électrodes de courant, elles peuvent être métalliques VINEGAR et WAXMAN, (1984).

3.6.2.2 La propagation libre :

La méthode de propagation libre est fondée sur le rayonnement électromagnétique et l'analyse du signal réfléchi par le diélectrique. Cette méthode permet de travailler sur des échantillons de grandes dimensions, mais nécessite d'utiliser d'une chambre anéchoïde pour les études en laboratoire, afin d'éliminer les réflexions parasites sur tout autre élément que l'échantillon étudié.

L'échantillon, supposé de grande taille, plane et uniforme, est placé dans la chambre anéchoïde. Des antennes, émettrice du champ électromagnétique et réceptrice, sont placées dans l'espace libre au dessus de l'échantillon. Elles sont connectées à un analyseur de réseau vectoriel qui mesure les coefficients de réflexion et de transmission de l'échantillon. Ces coefficients sont ensuite transformés en permittivité diélectrique et perméabilité magnétique.

Il s'agit d'une technique hautes fréquences (la limite basse fréquence dépend de la taille de l'échantillon). Elle est sans contact et non destructive. La propagation libre est idéale pour des mesures à hautes températures puisque l'échantillon n'est pas entouré par un dispositif ou porte échantillon quelconque.

Il existe différentes méthodes de propagation libre ; parmi elles nous pouvons citer les méthodes en réflexion, comme le 'Radar Cross Section' (figure 3.16) et l'arc NRL (figure 3.17).

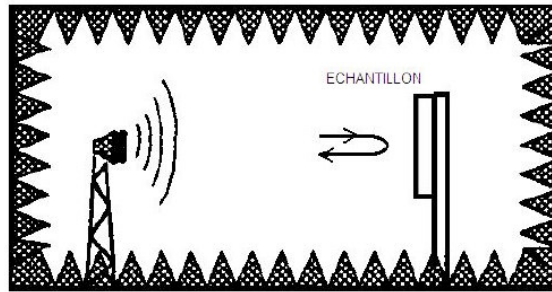


Figure 3.16 - Schéma d'un dispositif RCS (Radar Cross Section) : l'échantillon, placé dans une chambre anéchoïque, est soumis à un champ électromagnétique ; les propriétés électromagnétiques du matériau sont déduites de l'onde réfléchi par l'échantillon.

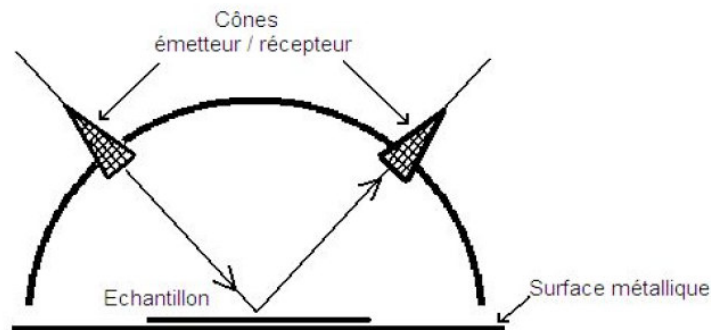


Figure 3.17 - Schéma d'un arc NRL. La réflectivité de l'échantillon est mesurée par rapport à celle d'une surface métallique plane qui sert de référence.

3.6.2.3 Cavités résonantes :

Les cavités résonantes sont constituées par un domaine diélectrique limité par une surface métallique, ce domaine étant le siège d'ondes stationnaires. La fréquence de résonance dépend de l'ordre du mode, des dimensions de la cavité et du diélectrique placé à l'intérieur. Cette méthode, réputée pour la précision de la détermination de la permittivité diélectrique réelle LI (1981), perd sa sensibilité lorsque le diélectrique est atténuant. Elle présente l'inconvénient de ne pas permettre un balayage en fréquence sur une gamme étendue de fréquences. On peut utiliser des modes de résonance de la cavité d'ordre supérieur aux modes fondamentaux, mais cette situation est difficile à mettre en œuvre (plus le mode est élevé et plus les différents modes sont proches ; on n'est donc pas sûr d'être accordé sur le même mode en changeant de diélectrique).

La cavité résonante permet donc de mesurer la permittivité complexe ϵ^* et les pertes associées ($\tan \delta$). Il s'agit d'une mesure mono-fréquentielle. Les matériaux caractérisés doivent être isotropes, mais peuvent se présenter aussi bien sous la forme solide, liquide ou de poudre.

La cavité résonante peut être de forme cylindrique (figures 3.31 et 3.32). Les modes propres exploités sont de type transverse magnétique. L'échantillon de forme cylindrique (bâtonnet) est inséré au centre de la cavité, où le champ électrique est maximum et quasi-constant dans un rayon de quelques millimètres. La constante diélectrique et la tangente de pertes sont calculées à partir de la variation de la fréquence de résonance Δf et de la modification du facteur de qualité ΔQ de la cavité dues à la présence de l'échantillon dans la cavité.

Les fréquences exploitées sont comprises entre 5 et 12 GHz. Les matériaux testés sont en général des diélectriques à faibles pertes ($\tan \delta < 10^{-3}$). Les erreurs relatives sont inférieures à 2% pour ϵ' , et l'erreur absolue est autour de $5 \cdot 10^{-4}$ pour $\tan \delta$. La figure 3.33 montre une mesure du coefficient de réflexion pour une cellule vide et pour une cellule contenant un échantillon.

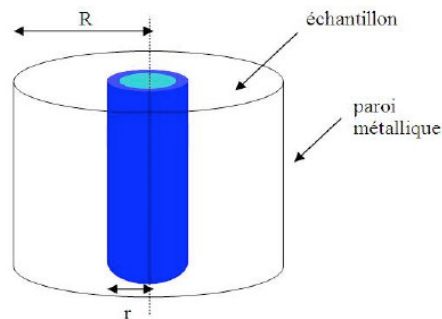


Figure 3.18 - Schéma d'une cavité résonante

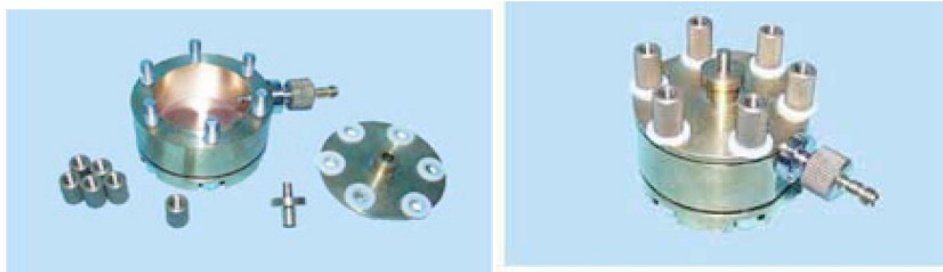


Figure 3.19 - Photographies d'une cavité résonante

3.6.2.4 La propagation guidée :

L'énergie électromagnétique est guidée le long de parois métalliques ; en fonction de la géométrie du guide, différents modes peuvent se propager. La propagation d'un mode TEM (électromagnétique transverse) dans un guide à deux ou plusieurs conducteurs présente l'avantage de ne pas posséder de fréquence de coupure et donc de permettre une étude large bande.

En fonction de l'impédance terminale de la ligne, il s'agira :

- d'un résonateur « ligne » (court-circuit ou circuit ouvert), la méthode est alors utilisée pour l'étude des milieux peu atténuants. Ce dispositif est désigné par le terme sonde coaxiale ;
- d'une ligne à transmission (charge adaptée), la méthode est particulièrement adaptée aux matériaux atténuants.

Les différentes lignes utilisées sont soit de géométrie coaxiale, soit de géométrie plane.

Ces méthodes nécessitent :

- un calibrage soigné pour prendre en compte les désadaptations d'impédance dans le circuit de mesure (connecteurs, câbles, le générateur et l'analyseur) autres que celles produites par l'échantillon ;
- un bon ajustage mécanique de l'interface ligne-diélectrique.
-

Un analyseur de réseau permet de mesurer les coefficients de réflexion et transmission.

i. Sonde coaxiale :

La sonde permet une mesure en fréquence (large bande) et en température de la permittivité complexe de matériaux anisotropes, se présentant sous la forme de liquides, de poudres, ou de solides.

Une onde électromagnétique se propage le long de la sonde (ligne coaxiale), puis est partiellement réfléchi à la surface du matériau. Le coefficient de réflexion de la discontinuité est mesuré à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel sur une large bande de fréquence (200 MHz - 20 GHz). La représentation de la discontinuité à partir d'un schéma électrique équivalent permet de déterminer simplement la permittivité du matériau (figure 3-20). Ce type de matériel est largement utilisé pour caractériser les propriétés diélectriques de liquides.

L'analyse électromagnétique de la discontinuité ligne coaxiale/matériau est fondée sur une modélisation électrique par éléments localisés en supposant un demi-espace infini (pas de réflexions sur la deuxième face de l'échantillon). Un programme de dépouillement des mesures effectue le calcul de la permittivité complexe à partir de la mesure du coefficient de réflexion. Le domaine de validité de ce modèle s'étend jusqu'à la fréquence d'apparition du premier mode supérieur (vers 20 GHz en général).

Une procédure d'étalonnage est nécessaire pour compenser les erreurs de mesures liées aux imperfections de la cellule (désadaptation, joint en plexiglas, etc.) et du câble de jonction. Cette procédure comprend une mesure en terminaison ouverte et une terminaison en court-circuit. Une mesure sur des matériaux de permittivité connue (éthanol et eau distillée pour les liquides, téflon et polyéthylène pour les solides) est également effectuée afin de valider la procédure d'étalonnage.

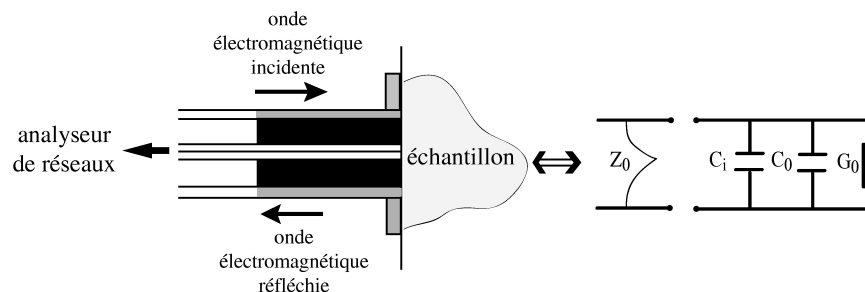


Figure 3.20 - Principe de la méthode de mesure par une sonde coaxiale.

ii. Ligne à transmission et guide d'onde

La technique à transmission permet de mesurer, en plus du signal réfléchi par le matériau, le signal transmis dans l'échantillon. Il existe deux types de dispositifs, selon que l'échantillon est placé dans un guide d'onde ou dans une ligne coaxiale (figure 3.21).

La forme de l'échantillon doit être adaptée aux dimensions du dispositif. Il ne doit pas y avoir de zones d'air entre les parois de l'échantillon et le porte échantillon. Les extrémités de l'échantillon doivent être planes, parallèles entre elles et orthogonales à l'axe du dispositif ; et que l'échantillon est homogène. La résolution est limitée pour les matériaux peu atténuants. Par contre, les matériaux peuvent être magnétiques.

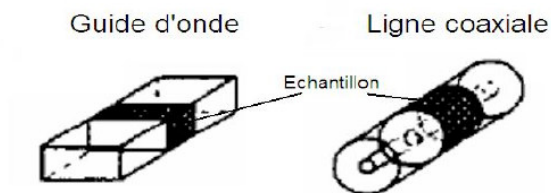


Figure 3.21 - Géométries d'un guide d'onde et d'une ligne coaxiale.

ii.1. Ligne coaxiale :

Cette méthode permet de mesurer, sur une large bande de fréquences, la permittivité et la perméabilité complexes des matériaux solides isotropes. L'échantillon à analyser se présente sous la forme d'un tore usiné aux dimensions géométriques de la ligne coaxiale utilisée (figures 3.22 et 3.23).

La mesure par un analyseur de réseau des coefficients de réflexion et de transmission permet l'estimation simultanée de la permittivité diélectrique complexe, ϵ^* , et de la perméabilité magnétique, μ^* , du matériau étudié. La figure 3.24 est un exemple de mesure.

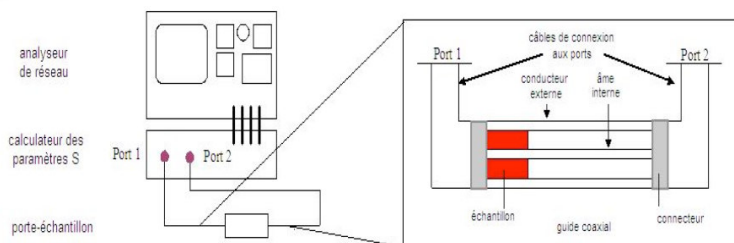


Figure 3.22 - Représentation schématique (en coupe) d'une ligne coaxiale.



Figure 3.23 - Photographie du porte échantillon : conducteurs interne et externe

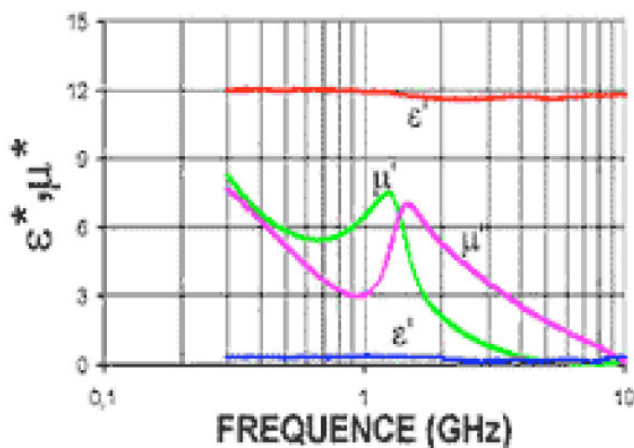


Figure 3.24 - Mesure en fonction de la fréquence de la permittivité et de la perméabilité d'un ferri-composite

ii.2 Guide d'onde :

Il s'agit d'une méthode de mesure large bande des éléments du tenseur de perméabilité et de la permittivité complexe des matériaux ferrimagnétiques ou ferrocomposites aimantés. Le tenseur de perméabilité $\vec{\mu}$ s'exprime en fonction de la perméabilité μ et de la constante diélectrique κ du matériau :

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu & j\kappa & 0 \\ -j\kappa & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_c \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{aligned} \mu &= \mu' - j\mu'' \\ \kappa &= \kappa' - j\kappa'' \\ \mu_c &= \mu'_c - j\mu''_c \end{aligned} \quad (3-44)$$

La méthode est fondée sur la mesure des paramètres de répartition (paramètres S_{ij}) d'un guide d'onde rectangulaire dont la section est partiellement remplie par le matériau à étudier (figures 3.25 et 3.26). Les paramètres S_{ij} sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriels. L'échantillon testé est de forme rectangulaire (plaquette ou couche épaisse). Le dépouillement des mesures, c'est-à-dire la détermination de la perméabilité magnétique et de la constante diélectrique du matériau à partir des paramètres S_{ij} du dispositif, nécessite d'associer à l'analyse électromagnétique dynamique de la cellule (problème direct) un programme d'optimisation (problème inverse).

Le problème direct implique le calcul des modes de propagation dans les différentes régions de la cellule, puis le raccordement des champs électromagnétiques dans le plan des discontinuités cellule vide - cellule chargée. Cette analyse permet la description rigoureuse du comportement dynamique de la cellule. Pour assurer une bonne précision des résultats théoriques, dix modes sont pris en compte dans les calculs.

La résolution du problème inverse consiste à effectuer, à une fréquence donnée, partant d'un état initial, une série d'itérations des inconnues du problème, afin d'obtenir la convergence des paramètres S_{ij} théoriques, calculés à partir du logiciel de simulation de la cellule, vers les paramètres S_{ij} mesurés. Pour cela, une procédure d'optimisation numérique est utilisée.

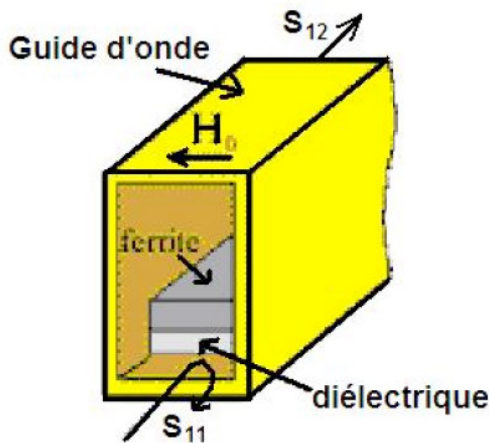


Figure 3.25 - Représentation schématique d'un guide d'onde.

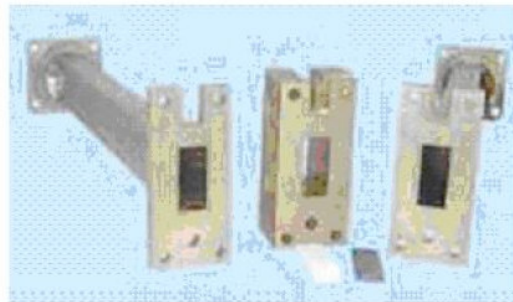


Figure 3.26 - Photographie d'un guide d'onde ;

3.6.2.5 Time Domain Reflectometry (TDR)

La méthode de réflectométrie en domaine temporel, « TDR », est une méthode de mesure de la teneur en eau et de la conductivité électrique des sols relativement récente DAVIS et CHUDOBIAK (1975) ; TOPP et *col.*, 1980 ; DALTON et *col.*, 1984). Les principaux avantages du TDR sont sa bonne précision, une calibration minimale (pour beaucoup de sols, il n'y a pas besoin de calibration spécifique), une bonne résolution spatiale et temporelle, et une utilisation simple, rapide et qui peut être automatisée.

Un système TDR comprend l'appareil TDR proprement dit, un oscilloscope numérique couplé à un générateur d'impulsions, connecté par un câble coaxial à une ligne à transmission de longueur L plantée dans le sol (figure 3.27). Un signal électromagnétique (rampe) est généré par le TDR et se propage le long de la sonde. A partir de l'analyse du temps de propagation de l'onde, la constante diélectrique du sol peut être déterminée. La constante diélectrique effective, κ_e , du sol autour de la sonde, est fonction de la vitesse de la propagation:

$$\kappa_e = \left(\frac{c}{v}\right)^2 = \left(\frac{cT}{2L}\right)^2 \quad (3-45)$$

où c est la vitesse de la lumière, T le temps de trajet de l'impulsion électromagnétique le long de la sonde (aller et retour : $2L$).

Le système TDR peut également fournir la conductivité électrique du sol DALTON et *col.*, (1984). La mesure de la conductivité est fondée sur l'atténuation du signal qui se propage le long de la sonde. Les guides d'ondes sont formés de plusieurs conducteurs (figure 3.28). La géométrie de la sonde permet de minimiser le bruit perturbateur et les pertes. Les mesures sont réalisées sur une bande de fréquences allant de 500 MHz à 1,2 GHz.

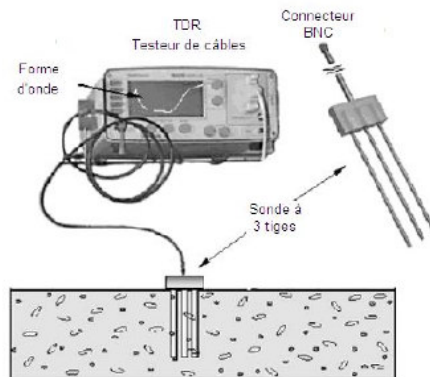


Figure 3.27 - Schéma d'un système de mesure de permittivité diélectrique d'un sol par TDR. La sonde est plantée dans le sol ; elle est reliée à un appareil de mesure dit testeur de câbles (utilisé dans l'industrie des télécommunications). D'après JONES et *col.* (2002).

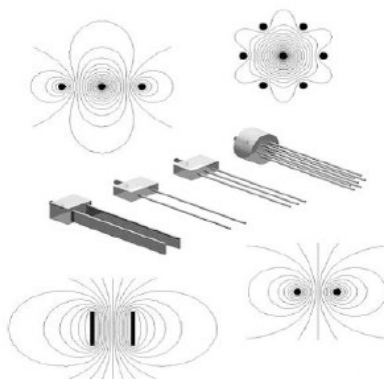


Figure 3.28 - Différentes sondes TDR : la sonde à tiges multiples, sonde à trois et deux tiges, configuration à plaques parallèles. D'après JONES et *col.* (2002).

La mesure TDR est généralement une mesure in situ de l'état des sols, mais elle a été également utilisée en laboratoire ZAKRI (1997). Les lignes utilisées sont décimétriques, et les échantillons de taille relativement grande. Elle est particulièrement bien adaptée pour l'étude de matériaux non consolidés

3.6.2.6. CONCLUSION :

Les méthodes de mesure de la conductivité (ou de la permittivité diélectrique) complexe en laboratoire sont séparées en quatre groupes principaux dont les caractéristiques, géométrie, fréquences de mesure, paramètres mesurés, grandeurs physiques estimées, types d'échantillons, etc., sont résumées dans le tableau 3.3 et la figure 3.29.

Tableau 3.3 :

Principaux types de méthodes de mesure de la permittivité diélectrique ϵ (σ est la conductivité électrique et μ la perméabilité magnétique).

Cellule de mesure	Configuration de l'échantillon	Paramètres mesurés	Grandeurs physiques	Bande de fréquence
<i>Surfaces Parallèles</i>	Entre deux ou quatre électrodes	<i>Impédance complexe</i>	ϵ et σ	Large bande
<i>Lignes de transmission ou guides d'ondes</i>	Au centre de la cellule	S_{11} et S_{21}	ϵ et μ	Large bande
	Devant un court-circuit	S_{11}	μ	Basse fréquence
	Devant un circuit ouvert	S_{11}	μ	Large bande
	Au contact d'une sonde	S_{11}	μ	Large bande
<i>Cavités résonantes</i>	Seul	Module de : S_{11} ou S_{21}	ϵ ou μ	Large bande
<i>Espace libre</i>	Devant un court-circuit	S_{11}	Z_s , ϵ ou μ	Large bande
	Seul	S_{11} et S_{21}	ϵ et μ	Large bande

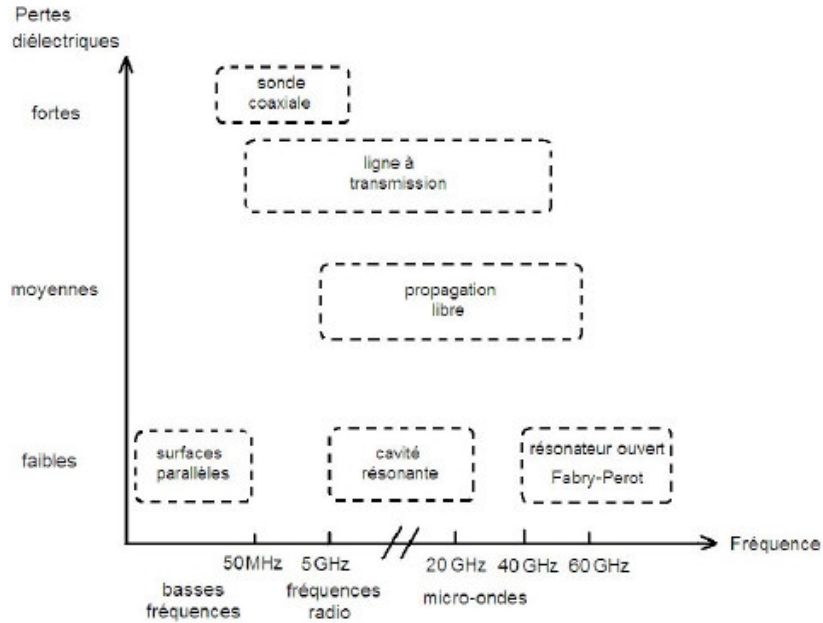


Figure 3.29 - Bandes de fréquences et gammes de pertes diélectriques associées aux différentes méthodes de mesure de permittivité diélectrique.

3.7. CONCLUSION ET COMMENTAIRES :

D'après l'étude bibliographique effectuée dans ce chapitre, nous retiendrons les enseignements suivants :

La propagation d'un courant électrique ou d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de ses propriétés électriques et magnétiques. Ces propriétés sont la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique.

Les propriétés électriques et diélectriques décrivent la capacité que les charges ont à se déplacer dans un milieu lorsqu'une force externe est appliquée. On distingue deux types de mouvement : celui des charges libres (décrit par la conductivité électrique) et celui des charges liées (décrit par la permittivité diélectrique).

Dans la plupart des matériaux poreux, la conduction est essentiellement électrolytique ; elle dépend en particulier de la quantité et de la salinité du fluide contenu dans le réseau poreux, ainsi que de la géométrie de ce réseau. La matrice elle-même est généralement isolante et ne participe pas à la conduction. Alors ce paramètre peut être corrélé à la concentration des éléments dissous dans la phase liquide.

La permittivité électrique des matériaux poreux humides est fonction de leur teneur en eau et de la fréquence. Alors la permittivité d'une large gamme de matériaux peut être corrélé à la teneur en eau.

Du transfert des polluants par diffusion dans les milieux poreux résulte une augmentation de la concentration des ions en phase liquide. Puisque la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration des différents ions dans la phase liquide, nous avons jugé utile de suivre ce paramètre qui indirectement nous renseignera sur la concentration des polluants en phase liquide.

Nous avons développé des cellules de diffusion instrumentées par une série de deux électrodes, ce qui permet de mesurer l'impédance complexe Z^* de l'échantillon et donc d'en déduire la conductivité électrique

L'appareil de mesure utilisé est un impédance-mètre type HP4800 travaillant dans une gamme de fréquence 5 Hz à 550 KHz. Sachant que les essais de diffusion se faisaient sur des échantillons saturés, l'apport de l'impédance complexe suite à une variation de la teneur en eau reste nul. Cette variation ne peut avoir lieu que suite à une variation de la concentration. Selon RINALDI et *col.* (2002) qui ont étudié l'effet de la concentration de NaCl dans l'eau interstitielle sur un sable argileux (16% d'argile) sur la conductivité électrique σ à des fréquences allant de (100 Hz à 100KHz), la conductivité électrique est indépendante de la gamme de fréquence étudiée. Les échantillons étudiés développent un comportement non linéaire à des fréquences inférieures à 3 kHz. Ce comportement est attribué à la polarisation des électrodes. Cependant, la mesure de la conductivité électrique à des gammes de fréquence supérieures à 3 kHz est considérée comme indépendante de la polarisation des électrodes.

Alors, dans notre travail, nous avons choisis d'équiper nos cellules avec des paires d'électrodes. L'impédance est mesurée par un impédancemètre type HP4800, dans une gamme de fréquence variant entre 100 Hz et 100 KHZ.

4.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous allons détailler le protocole expérimental utilisé dans le cadre de cette étude. Le travail que nous allons développer se divise en deux grandes parties, la première est relative à l'interaction entre le lixiviat et les sols utilisés et la deuxième partie va traiter les essais de diffusion sur ces sols.

Dans la première partie nous allons parler de la méthodologie expérimentale suivie dans la préparation des lixiviats au laboratoire selon les caractéristiques des lixiviats réels produits sont réalisés dans les centres d'enfouissement techniques. Aussi, des essais d'adsorption type batch sont réalisés sur les matériaux étudiés.

La deuxième partie va traiter du protocole expérimental adopté pour la mesure de perméabilité des matériaux utilisés, ensuite les étapes suivies dans la réalisation de nos cellules de diffusion.

Les matériaux utilisés proviennent de Tlemcen : le premier est un mélange de sable et de bentonite industrielle (SB) et le deuxième est une argile naturelle utilisée dans le centre d'enfouissement technique du grand Tlemcen Saf saf (Ar).

4.2. CARACTERISTIQUES DES SOLS UTILISES:

4.2.1. Bentonite

La bentonite utilisée, est un produit fini, fabriquée dans l'usine de Bental implantée à Maghnia dans la wilaya de Tlemcen. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.1

4.2.2. Sable de Tergha :

Le sable de Tergha est un sable naturel roulé composé d'une frange importante de silice (quartz) et qui provient de la côte de Tergha de la wilaya de Ain Timouchent. Il est mélangé avec la bentonite, dans le cadre de cette étude, pour la réalisation de barrières étanches.

4.2.3. Argile Tlemcen :

Cette argile est celle utilisée dans la réalisation de la barrière étanche du centre d'enfouissement technique de Tlemcen. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 :
Caractéristiques des matériaux utilisés

	Bentonite	Argile Tlemcen	Référence utilisée
Limite de liquidité (%)	230.72 ^a	40	NF P 94-051
Limite de plasticité (%)	51.51 ^a	22	NF P 94-051
Indice de plasticité (%)	179.21 ^a	12	NF P 94-051
Surface spécifique (m ² /g)	579.76 ^a	116	NF P 94-068
CEC (meq/100g)	73	19,5	Fang et col. (1986)
Densité sèche max. γ_d (g/cm ³)	1,81 ^b	1,71	NF P 94-093
Teneur en eau Opt. ω_{opt} (%)	14,5 ^b	18	NF P 94-093
pH	10,5 ^b	9,2	NF B 35 506

(a) Abdellaoui 2007

(b) Mélange 90 % Sable Tergha + 10 % Bentonite (SB)

La capacité d'échange cationique de nos matériaux a été tirée directement de la figure 4.1 FANG *et col.* (1986). Dans son travail l'auteur a réalisé une étude de corrélation entre la capacité d'échange cationique des argiles par rapport à leurs surfaces spécifiques.

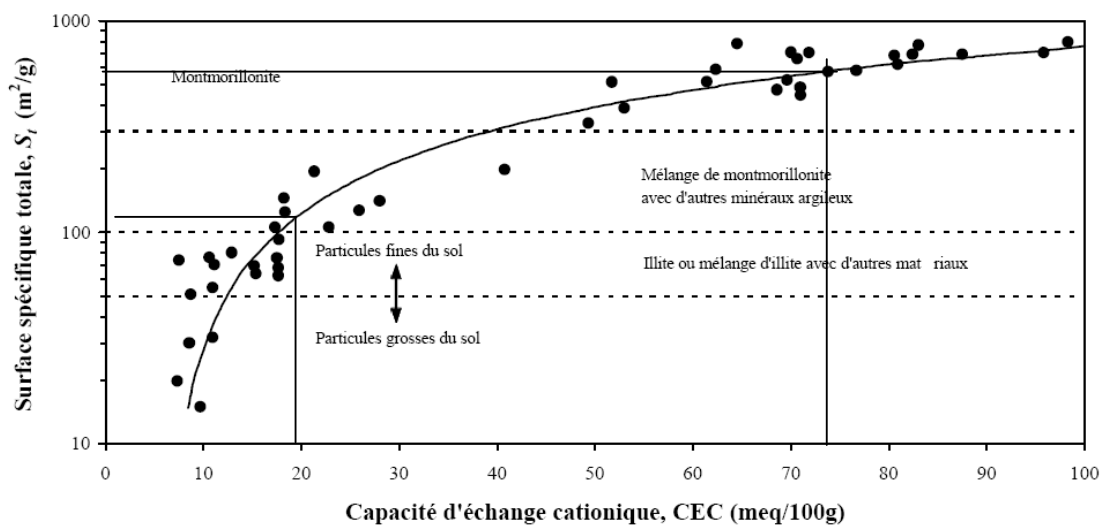


Figure 4.1 – Relation entre la capacité d'échange cationique et la surface spécifique totale de divers types de matériaux (d'après FANG *et col.*, 1986).

4.3. ESSAI D'ADSORPTION :

4.3.1. la préparation des lixiviats :

Le lixiviat représente toutes eaux ayant percolé à travers les déchets stockés en décharge, il se charge ; ainsi d'éléments chimiques de différente nature. Les types des déchets stockés dans une décharge varient d'une décharge à une autre et d'un pays à un autre. Alors, les lixiviats produits ne peuvent être que différents.

Il est évident que durant la phase de projet de tout nouvelle CET, il existe généralement très peu, voire aucune, information disponible sur les caractéristiques des lixiviats qui seront produits ultérieurement (Natures des déchets stockés).

La Figure 4.2 présente la variation de la concentration de quelques paramètres des lixiviats réels durant les phases aérobies et anaérobies. Les phases II et III correspondent à la période d'exploitation du CET, la phase IV correspond à la période de surveillance après fermeture du CET

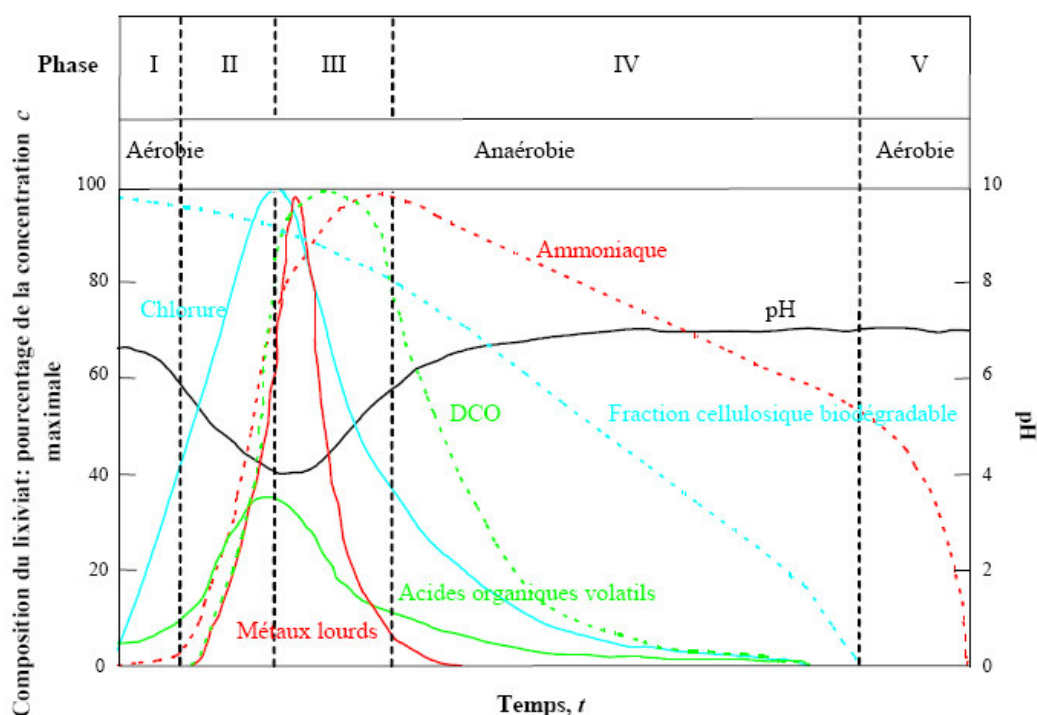


Figure 4.2 – Variation de la concentration chimique de quelques paramètres des lixiviats réels durant les phases aérobies et anaérobies (d'après DOE, 1995; citée par WILLIAMS, 1998)

Nous remarquons que durant la phase d'exploitation du CET, les éléments présents dans les lixiviats représentent un pic de concentration, et le pH de ces lixiviats est acide de l'ordre de 4. Après fermeture, la concentration des différents éléments commence à diminuer et le pH devient neutre, de l'ordre de 7.

Nous avons jugé nécessaire de récolter un ensemble de données de la littérature relative aux espèces chimiques inorganiques présentes généralement dans les lixiviats produits dans les CET de déchets ménagers et assimilés et de leurs concentrations. Le pH et la conductivité électrique (CE) et la concentration des différents polluants présents comme les Chlorures, Sulfates, Nitrates, Sodium, Potassium, Magnésium, Calcium, Zinc, Cuivre, Cadmium et Zinc sont nécessaires à la synthèse du lixiviat au laboratoire. Le tableau 4.2 résume l'ensemble de ces informations.

La préparation de ces lixiviats synthétiques nécessite l'utilisation de différents sels ou solutions pouvant amener les différents ions présent dans les décharges. Chaque élément est introduit comme suit :

- Le zinc : par une solution de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ ayant une concentration en Zinc (1g/l).
- Le Cadmium : par les nitrates de cadmium quatre fois hydratés $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.
- Le Plomb : par les nitrates de plomb $Pb(NO_3)_2$.
- Le cuivre : par les sulfates de cuivre cinq fois hydratés $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$.
- Le magnésium : par les chlorures de magnésium six fois hydratés $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et sulfate de magnésium $MgSO_4$.
- Le Calcium : par les chlorures de calcium deux fois hydratés $CaCl_2 \cdot 2H_2O$
- Le sodium : par de la soude NaOH.
- Le potassium : par la potasse KOH.
- Les chlorures : par les chlorures de magnésium six fois hydratés $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et les chlorures de calcium deux fois hydratés $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.
- Les nitrates : par les nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$, nitrates de cadmium quatre fois hydratés $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et les nitrates de plomb $Pb(NO_3)_2$.
- Les sulfates : par les sulfates de cuivre cinq fois hydratés $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$, et le sulfate de magnésium $MgSO_4$.

Afin de préparé un lixiviat ayant les caractéristiques requises nous avons suivie les étapes suivantes :

Dans un bécher de deux litres, placé sur un agitateur mécanique, nous avons versé une quantité d'un litre d'eau ultra pure.

Nous avons préparé les solutions mères par pesage successif des différents sels dans des béchers de 100 ml. Ces béchers sont remplis séparément par une eau ultra pure sous agitation aux ultrasons dans l'ordre suivant : 4,878 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 1,2 g de $MgSO_4$, 0,5488 g de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 7,34 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,26 g de $Pb(NO_3)_2$, 2,1 g de NaOH, 1,9 g de KOH et 0,784 g de $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$.

Nous avons versé successivement dans le bécher de deux litres : 200 ml de nitrate de Zinc (1g/l), et les solutions mères préparées précédemment. Après l'ajout de la solution

NaOH, le pH mesuré était de l'ordre de 2 et après l'incorporation de la solution du KOH le pH est monté à 6.

Nous avons ensuite ajouté après 300 µl d'acide nitrique HNO₃ pure à 65 % pour réguler le pH à 3,84. Après versement de la solution mère du Cu(SO₄)5H₂O dans le grand bécher, le pH mesuré remonte à 3,95.

Le pH du lixiviat a été porté à une valeur de 3 par ajout successif de petite quantité d'acide nitrique pure à 65 % HNO₃ qui est de l'ordre de 20 µl. Pour atteindre cette valeur du pH il a suffi d'ajouter 180 µl d'acide. Alors le volume total de l'acide ajouté est de 480 µl et la concentration des nitrates NO₃²⁻ ajoutée est de 0,21 mg/l.

Nous avons étalonné le volume final à deux litres dans une fiole avec de l'eau ultra pure, ensuite nous avons filtré cette solution à 0,45 µm. Après, nous avons pris un échantillon de 10 ml pour un contrôle du pH et de la conductivité électrique ; leurs valeurs respectives étaient de 3,0 et de 12,88 mS/cm. Le lixiviat obtenu est ensuite stocké dans une chambre frigorifique à 4 °C.

Le tableau 4.3 résume les quantités et les concentrations des sels utilisés ainsi que différents cations anions et métaux lourds présents dans le lixiviat préparé.

Le choix du pH de la solution mère au alentour de 3 (voir tableau 4.3) s'explique par le fait que les lixiviats aux jeunes âges sont acides. Aussi, les différents métaux lourds Cuivre, Cadmium, Zinc et Plomb ne se précipitent pas. Le cadmium se présente sous forme de Cd²⁺ dans des plages de pH entre 4 et 7. En ce qui concerne le plomb, il est sous forme de Pb²⁺ à des pH de 4 et diminue à des concentrations de 0,2 à des pH égal à 6. Le Zinc pour sa part dans la figure 1.26 est sous la forme Zn²⁺ à des pH de 4 à 7. Enfin le cuivre Cu²⁺ prédomine quand le pH est inférieur à 7,3. (LINDSAY, 1972; citée par BAGCHI, 1994).

Le tableau 4.4 montre un comparatif entre les éléments présents dans le lixiviat préparé pour notre étude et ceux récoltés dans la littérature. Les quantités des sels mise en solution offrent des concentrations pour les anions et les cations dans la gamme de variation des éléments respectifs. En ce qui concerne les métaux lourds, les concentrations ont été prises délibérément à des taux élevés 100 mg/l puisque les argiles sont fortement réactives avec ces éléments. L'utilisation de concentration proche de ces gammes, montré dans le tableau 4.3, offre après interaction avec les argiles des concentrations très faibles en deçà de la limite de détection des spectrophotomètres et surtout pour les fortes dilutions : 1/20 et 1/50.

Tableau 4.2 :
Concentration des différents polluants dans les lixiviats de décharges selon différentes références.

			Clément et <i>col.</i> 1993	Kjeldsen et <i>col.</i> 2002	Kéhila et <i>col.</i> 2006	H. KHETABI 2002		ADEME 1995
			Composition de 105 lixiviats de Plusieurs pays	Rapport scientifique Denmark	Analyses des lixiviat du CET d'Ouled Fayed Algérie	Station pilote France	Décharge d'Etueffont France	France
pH			4,9 ÷ 8,9	6,75	7,3	7,43	7,79	7,2
C. E. ^a		mS/cm	0,295 ÷ 38	18,750	-	15,410	6,240	13,392
Chlorure	Cl ⁻	(mg/l)	7 ÷ 8800	2325	5325	1200	590	1556,75
Sulfate	SO ₄ ²⁻	(mg/l)	3 ÷ 3239	3879	-	100	116	79,5
Nitrate	NO ₃ ⁻	(mg/l)	-	-	-	3	660	-
Sodium	Na ⁺	(mg/l)	35 ÷ 9500	3885	-	1130	780	1306
Potassium	K ⁺	(mg/l)	20 ÷ 1600	1875	-	1150	460	894
Magnésium	Mg ²⁺	(mg/l)	0,6 526	7515	-	238	50	294,5
Calcium	Ca ²⁺	(mg/l)	50 ÷ 3650	3605	-	110	120	78,5
Cuivre	Cu ²⁺	(mg/l)	0,0 ÷ 16	5,0025	< 0,018	0,08	0,27	0,325
Zinc	Zn ²⁺	(mg/l)	0,0 ÷ 326	6,5075	-	0,13	0,74	20,066
Cadmium	Cd ²⁺	(mg/l)	-	0,2000	< 0,03	0,014	0,01	0,0361
Plomb	Pb ²⁺	(mg/l)	-	2,500	0,1	0,1	0,1	0,3505

^a C. E. conductivité électrique

Tableau 4.3 :
Caractéristiques du lixiviat préparé.

		Zn(NO ₃) ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgSO ₄	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	Pb(NO ₃) ₂	NaOH	KOH	Cu(SO ₄)·5H ₂ O	HNO ₃	Total	unités
Quantité ajouté dans 2 litres		200 ml (1 g/l) Zn	4,878 g	1,2 g	0,5488 g	7,34 g	0,26 g	2,1 g	1,9 g	0,784 g	480 µl		
Masse molaire		127	203,21	120,30	308,4	147	331,16	40	56	249,54			
Normalité		0,0015	0,012	0,005	0,00088	0,025	0,00039	0,026	0,0169	0,00157			
Chlorure	Cl ⁻		852			1772,5						2624,5	mg/l
Sulfate	SO ₄ ²⁻			480						151		631	mg/l
Nitrate	NO ₃ ²⁻	186			110,32		48,67				0,21	345,2	mg/l
Sodium	Na ⁺							600				600	mg/l
Potassium	K ⁺								661			661	mg/l
Magnésium	Mg ²⁺		291,77	121,55								412,55	mg/l
Calcium	Ca ²⁺					1000,77						1000,77	mg/l
Cuivre	Cu ²⁺									100		100	mg/l
Zinc	Zn ²⁺	100										100	mg/l
Cadmium	Cd ²⁺				100							100	mg/l
Plomb	Pb ²⁺						81,32					81,32	mg/l

pH : 3,0 ;
CE : 12,88 mS/cm

Tableau 4.4 :

Comparaison des concentrations des polluants présents dans le lixiviat préparé et ceux récoltés dans les références bibliographiques.

		Gamme de concentration des polluants présents dans les lixiviats de décharge selon les références cités au tableau 4.2	Concentration des polluants obtenus dans le lixiviat préparé au labo
pH		6,75 ÷ 7,79	3
C. E.		(mS/cm) 6,24 ÷ 19,14	12,63
Chlorure	Cl ⁻	mg/l 590 ÷ 5325	2624,5
Sulfate	SO ₄ ²⁻	mg/l 79,5 ÷ 3879	631
Nitrate	NO ₃ ²⁻	mg/l 3 ÷ 660	345,2
Sodium	Na ⁺	mg/l 780 ÷ 4767,5	600
Potassium	K ⁺	mg/l 460 ÷ 1875	661
Magnésium	Mg ²⁺	mg/l 50 ÷ 7515	412,55
Calcium	Ca ²⁺	mg/l 78,5 ÷ 3605	1000,77
Cuivre	Cu ²⁺	mg/l 0,08 ÷ 8	100
Zinc	Zn ²⁺	mg/l 0,13 ÷ 163	100
Cadmium	Cd ²⁺	mg/l 0,01 ÷ 0,2	100
Plomb	Pb ²⁺	mg/l 0,1 ÷ 2,5	81,32

C. E. Conductivité électrique

Nous avons effectué par la suite quatre dilutions de la solution mère pour préparer les essais batch (cinq points nécessaires au traçage des isothermes). Ces dilutions sont le 1/2, 1/10, 1/20 et 1/50 et les volumes préparés sont de l'ordre de 1 litre. Dans cinq béchers de 1 litre chacun nous avons versé respectivement 500 ml, 100 ml, 50 ml et 20 ml de la solution mère préparée et ensuite nous avons ajouté respectivement 500 ml, 900 ml, 950 ml et 980 ml de l'eau ultra pure. Nous avons obtenu ainsi les quatre dilutions. Le pH et la conductivité électrique de chaque solution sont mesurés.

Tableau 4.5 :

Caractéristiques des solutions et dilutions utilisées pour l'essai batch.

Dilution	1 : 1	1 : 2	1 : 10	1 : 20	1 : 50
pH	3	3,3	3,3	3,4	3,5
C. E. (mS/cm)	12,63	6,67	1,754	0,998	0,534
Cl ⁻ (mg/l)	2624,5	1312,25	262,45	131,225	52,49
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	631	315,5	63,1	31,55	12,62
NO ₃ ²⁻ (mg/l)	345,2	172,6	34,52	17,26	6,9
Na ⁺ (mg/l)	600	300	60	30	12
K ⁺ (mg/l)	661	330,5	66,1	33,05	13,22
Mg ²⁺ (mg/l)	412,55	206,27	41,25	20,62	8,25
Ca ²⁺ (mg/l)	1000,77	500,38	100,07	50,03	20,01
Cu ²⁺ (mg/l)	100	50	10	5	2
Zn ²⁺ (mg/l)	100	50	10	5	2
Cd ²⁺ (mg/l)	100	50	10	5	2
Pb ²⁺ (mg/l)	81,32	40,66	8,13	4,06	1,62

4.3.2. Essais préliminaires:

Afin d'estimer les temps de contact nécessaire, une cinétique d'adsorption a été effectuée sur les deux matériaux mis en suspension avec la solution mère. Deux paramètres ont été suivis (le pH et la conductivité électrique du milieu) afin d'apprécier le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre chimique estimé.

Dans deux bouteilles de 200 ml remplies de la solution mère (1 : 1), 4 g des deux matériaux ont été ajoutés (L/S = 50 L.kg⁻¹). Le suivi du pH et de la conductivité électrique ont été faits pendant 24 heures. Les essais ont été réalisés aussi à une température ambiante.

4.3.3. Essais batch:

Les essais batch ont été effectués en réacteurs fermés et agités, dans des flacons de polyéthylène. Les échantillons de sol séché à l'étuve sont mis en contact avec la solution mère et les quatre dilutions. Leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau 4.5, en prenant un rapport de 50 L.kg⁻¹ à température ambiante sous une agitation continue à 23 tr/minutes.

Une fois que le temps de contact est déterminé à partir des essais préliminaires, les différents sols sont agités durant le temps fixé. La phase solide est ensuite séparé de la phase liquide par centrifugation à 4000 tr/min. Les solutions sont ensuite filtrées à 0,45 µm et acidifiées par HNO₃ avant leurs analyses. Nous avons utilisé un spectromètre à flamme type AA 200 Varian pour le Zn, Mg, K, Ca et Na et un spectromètre type four 220s Varian pour le Cd le Pb et Cu. Les anions Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ sont déterminés par la chromatographie ionique. Le pH et la conductivité électrique ont été contrôlés sur chaque solution avant d'ajouter les matériaux et après essais sur la solution filtrée. Ces essais ont été effectués au Laboratoire Centrale des Ponts et chaussées, Division Eau et Environnement à Nantes en France.

4.4. ESSAIS DE DIFFUSION:

4.4.1. Essais de perméabilité :

Les barrières d'étanchéité dans les centres d'enfouissement technique doivent avoir une perméabilité minimale de 1×10^{-9} m/s. Nous avons mesuré la perméabilité de nos sols avec un perméamètre à paroi souple (cf. figure 4.3). C'est une cellule du triaxial où trois pompes à eau (contrôleur pression volume CPV) ont été utilisés : la première pour assurer le confinement de l'échantillon et les deux autres assurent l'injection de l'eau par la partie inférieure de l'échantillon et l'enregistrement du débit sortant de l'échantillon. Les deux derniers CPV sont reliés à une centrale d'acquisition des données où le débit entrant et sortant de l'échantillon est enregistré (cf. photo 4.1).

Nous avons travaillé sur plusieurs configurations en contrainte de confinement fixe, et nous avons varié, par la suite, le gradient hydraulique. Ensuite nous avons fixé le gradient hydraulique tout en variant la contrainte de confinement.

La variation de ces paramètres est importante, sachant qu'une barrière d'étanchéité passe par plusieurs phases durant l'exploitation du CET. Le gradient hydraulique est relativement faible au début parce que le CET est équipé d'un réseau de drainage. Mais ces réseaux ont une durée de vie limitée. Avec l'obturation de ces réseaux, la charge hydraulique augmente. Durant l'exploitation des CET, la charge appliquée sur les barrières est de plus en plus grande suite au déversement des déchets, alors pour prendre en charge ce paramètre, nous avons fait varier la contrainte de confinement.

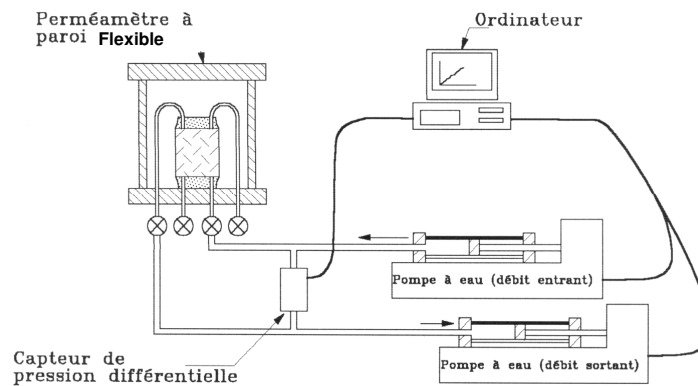


Figure 4.3 – Schéma de l'essai de perméabilité à débit constant (d'après DANIEL, 1994).



Photo 4. 1 - dispositif de mesure de la perméabilité (perméamètre à paroi souple) LMPG Université le Havre, France.

4.4.2. Préparation des cellules de diffusion :

4.4.2.1. Réflexion et approche :

La synthèse des différents essais de diffusion présentés nous a permis de choisir le type d'essai le plus adapté à notre problématique. Les cellules de diffusion utilisées sont à réservoir simple, en régime transitoire, avec concentration constante du lixiviat dans le réservoir d'alimentation, à gradient hydraulique et vitesse de percolation nul en utilisant une méthode de mesure non destructive. Nos cellules ont été munies de paires d'électrodes afin de mesurer l'impédance qui est proportionnelle à la concentration en polluants.

Nous avons commencé notre travail par la réalisation d'une petite cellule cubique de dimensions $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ en plexiglas où une paire d'électrodes de en acier inoxydable est placée d'une façon a ce qu'ils soient au contact avec le sol testé. Ces électrodes sont reliées à des connecteurs pour la mesure de l'impédance. La Figure 4.4 et la photo 4.2 montrent le dispositif réalisé.

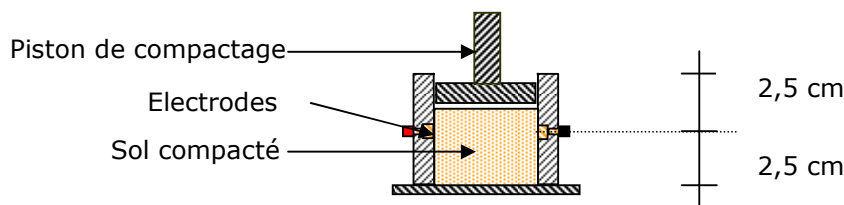


Figure 4.4 - Schéma de la cellule cubique $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$

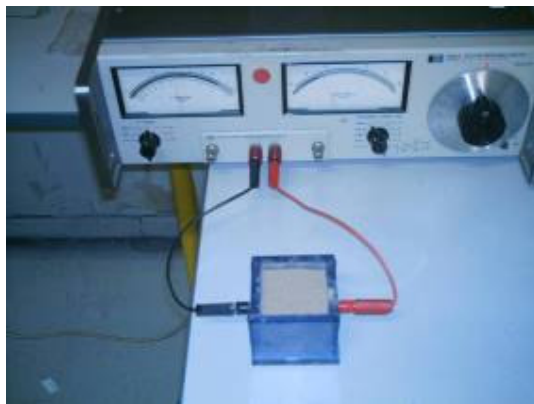


Photo 4.2 - Dispositif utilisé dans la cellule cubique $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$

Une fois le dispositif prêt, nous avons commencé une série de mesures préliminaires qui consistaient à compacter statiquement les sols testés dans la cellule à l'optimum Proctor en prenant en premier lieu une eau déminéralisée et ensuite de l'eau contenant des concentrations connues en NaCl. Nous avons mesuré pour chaque cas, l'impédance en

balayant toute la gamme des fréquences et nous avons par conséquent déduit la conductivité électrique du milieu.

Nous avons constaté que la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration du NaCl présent dans les pores du sol. Aussi une relation entre conductivité électrique et la concentration du sel NaCl a été déterminé.

La même cellule a été utilisée pour le test de diffusion (voire figure 4.5). Le sol compacté est mis en contact avec une solution de 29,25 g/l de NaCl. Cette configuration offre une vitesse d'écoulement nulle, avec un réservoir simple. Nous avons mesuré la conductivité électrique toutes les heures au début de l'essai et par la suite des mesures quotidiennes ont été effectuées sur une durée deux mois. L'essai a été effectué à température constante de 25° C.

Cet essai nous a permis de voir que la conductivité électrique (concentration du NaCl) du milieu croit en fonction du temps sachant que le seul phénomène pouvant se produire dans ce cas c'est la diffusion (configuration de la cellule), ce qui nous a permis de déterminer les paramètres de diffusion de ce sol en vue de procéder à la modélisation du phénomène.

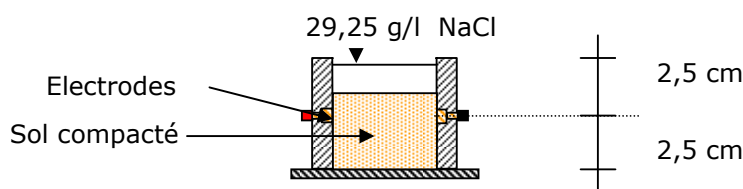


Figure 4.5 - Test de diffusion en cellule cubique $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$

Nous avons ensuite réalisé des cellules prismatique $5 \times 5 \times 25 \text{ cm}^3$ en utilisant toujours du plexiglas. Quatre paires d'électrodes ont été placées respectivement à de 2,5 7,5 12,5 et 17,5 cm par rapport à la base de la cellule. Le compactage se faisait d'une manière statique en quatre couches de 5 cm d'épaisseur. Le plexiglas a été choisi pour sa transparence ; mais ce matériau n'a pas résisté aux contraintes exercées lors du compactage.

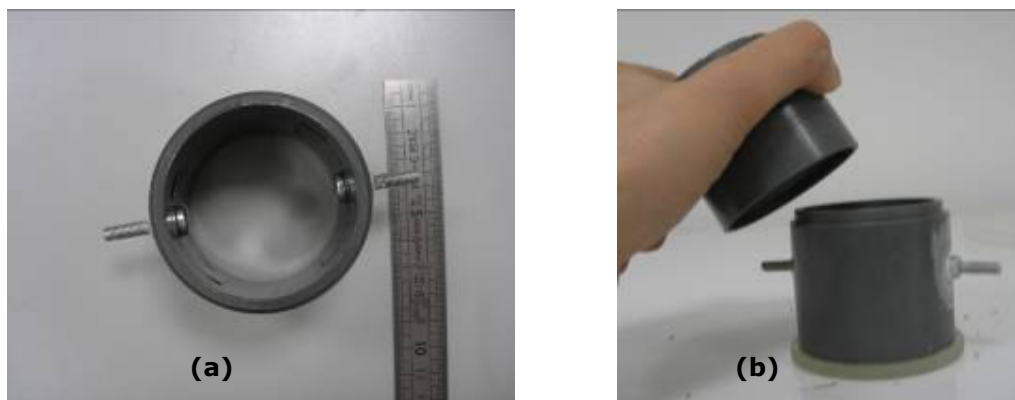
Pour palier à ce problème, les cellules ont été réalisées avec des plaques en PVC de 1 cm d'épaisseur aux dimensions souhaitées comme le montre la photo 4.3. Nous avons lancé les essais de diffusions dans ces cellules où le sol occupe une hauteur de 20 cm et la partie restante est utilisée comme réservoir. L'emplacement des électrodes nous a permis de suivre l'évolution de la concentration en fonction de la profondeur. Cependant les mesures présentaient des tendances anormales. La conductivité électrique mesurée à l'aide de la première paire d'électrode à partir de la base était plus grande que la deuxième paire et la troisième paire avait le même ordre de grandeur que celle qui est la plus proche de la solution du NaCl. Si le phénomène de la diffusion se faisait

normalement, la distribution de la conductivité électrique serait de moins en moins grande de haut en bas. Nous avons jugé que ce problème est essentiellement dû aux effets de coins de la section carrée des cellules, constituées de plaques de PVC soudées ce qui est à l'origine de chemins préférentiels de diffusion qui sont à éviter.



Photo 4.3 - Dispositif utilisé dans la cellule prismatique $5 \times 5 \times 25 \text{ cm}^3$

A cet effet, nous avons utilisé des anneaux cylindriques en PVC de 5 cm de diamètre intérieur et 5 cm de hauteur ou une paire d'électrodes est collée à la paroi intérieure. Les électrodes sont en contact avec des connecteurs pour effectuer les mesures d'impédance. Ces anneaux ont été usinés avec des rainures male-femelle de telle façon à ce que leur empilement, permet de constituer une colonne d'une certaine hauteur. (Photo 4.4)



Photos 4.4 - Cellule cylindrique ϕ 5 cm et hauteur 5 cm.

Le sol est directement compacté dans ces anneaux le contact entre les électrodes et le sol va se faire puisque les électrodes sont collées à l'intérieur de la paroi. L'empilement des quatre anneaux constitue une cellule de diffusion de 20 cm de hauteur avec quatre points ; de mesure un cinquième anneau vide est utilisé comme réservoir d'alimentation (Photo 4.5).



Photo 4.5 - Dispositif utilisé dans la cellule cylindrique
 ϕ 5 cm et hauteur 25 cm.

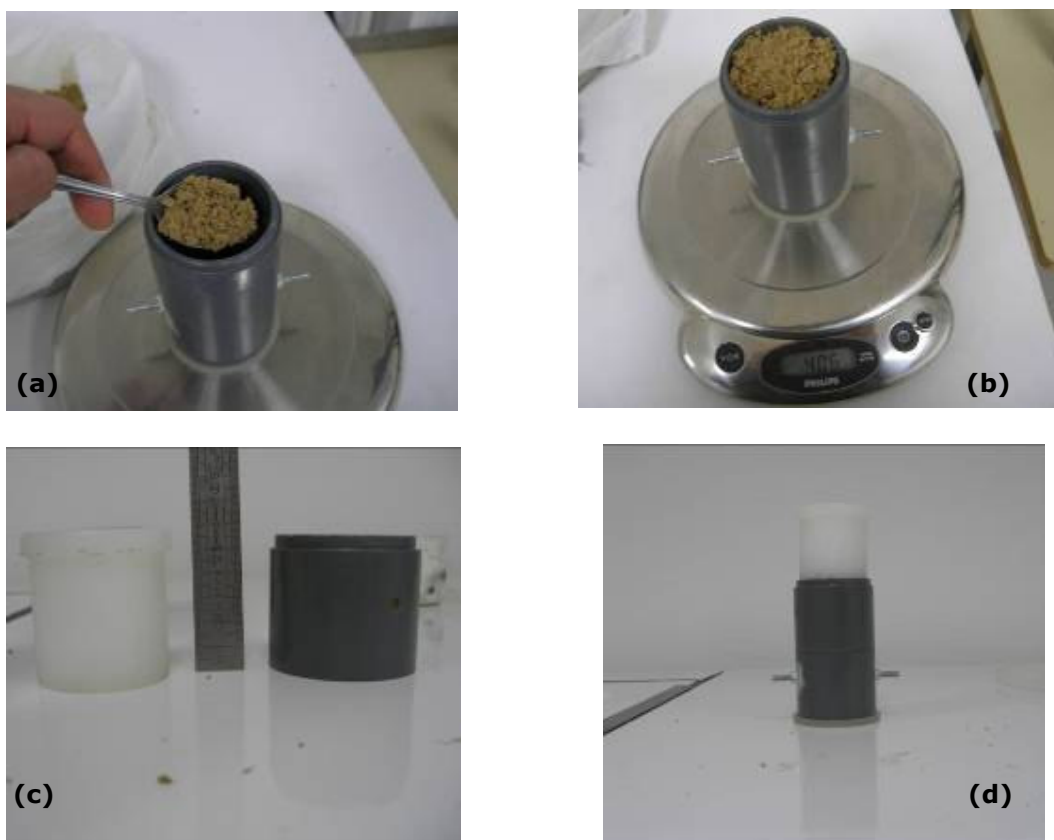
Une fois que la solution est placée dans le réservoir, nous avons remarqué que la variation de la conductivité électrique cette fois suivait une tendance logique avec une distribution décroissante du haut vers le bas en fonction du temps.

Nous avons alors adopté ce montage pour le reste de notre étude.

4.4.4.2. Etapes de montage des cellules de diffusion cylindrique :

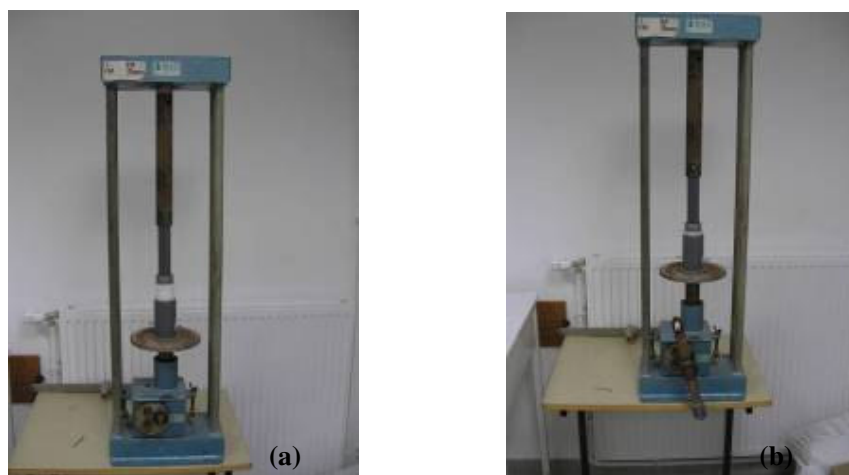
Les sols utilisés sont mélangés avec une quantité d'eau correspondant à la teneur en eau optimale. Le mélange est ensuite stocké dans un sac en plastique pendant une semaine afin d'assurer une distribution uniforme de la teneur en eau par évapotranspiration.

Après avoir badigeonné l'anneau supérieur d'une graisse de silicone, nous l'avons placé sur l'anneau comportant les électrodes. Une quantité du mélange étudié nécessaire pour donner à la fin la densité souhaitée a été ajoutée (voire les photos 4.6 (a) et (b)). Ensuite le piston enduit de graisse de silicone est placé sur l'anneau supérieur, le piston a une hauteur de 5 cm (voire les photos 4.6 (c) et 4.6 (d)). La graisse de silicone limite les frottements entre piston et l'intérieur du cylindre.



Photos 4.6 : Préparation d'un anneau

L'anneau préparé est compacté statiquement grâce à une presse manuelle représentée dans les photos 4.7(a) et 4.7(b).



Photos 4.7 : presse utilisée pour le compactage

La photo 4.8(a) montre un anneau après compactage, l'emboîtement de plusieurs anneaux l'un sur l'autre constitue la cellule de diffusion. Les photos 4.8(b) et (c) montrent les étapes du montage d'une cellule confectionnée par cinq anneaux ; les quatre premiers sont remplis d'échantillon de sol, et le cinquième anneau est considéré comme réservoir.

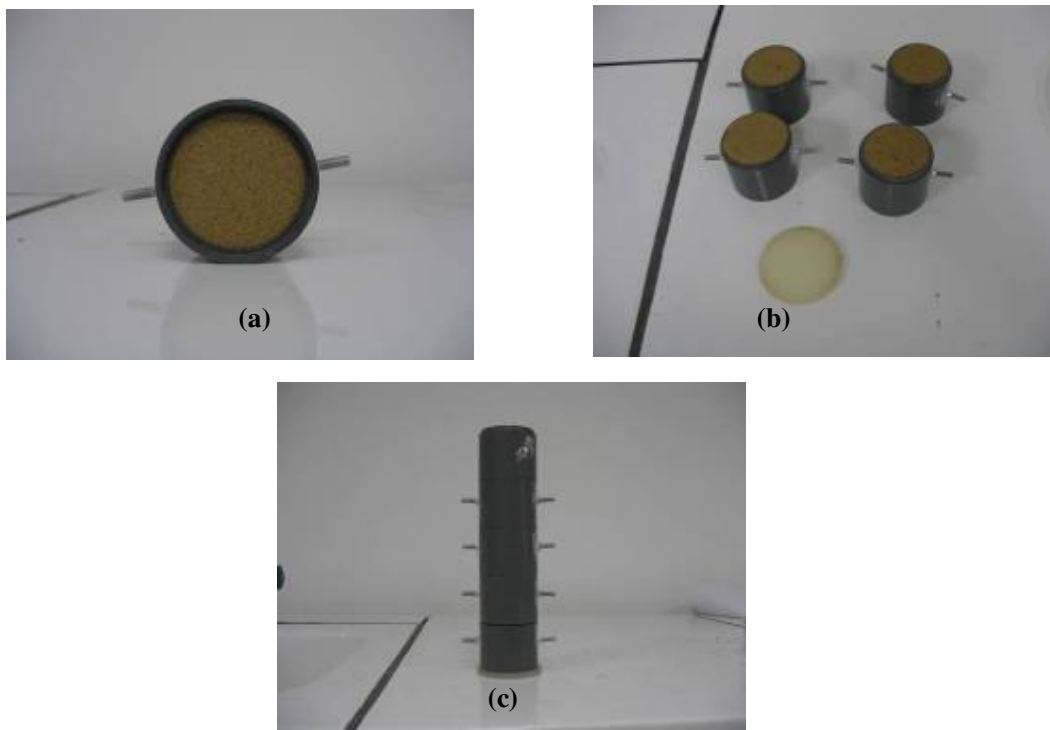


Photo 4.8 - Anneaux après compactage et montage d'une cellule

Une fois la cellule préparée le réservoir est rempli par une solution contenant différents polluants (voire la photo (4.9)).



Photos 4.9 : phase de remplissage du réservoir

Des mesures fréquentes de l'impédance seront prises. Pendant le premier jour à chaque heure et les jours suivants des mesures seront plus espacées dans le temps (quotidiennement). Photo 4.10.

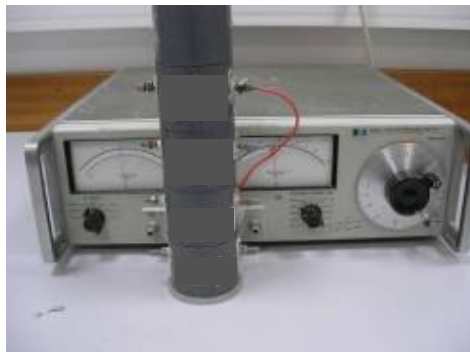


Photo 4.10 : mesure avec l'impédancemètre

Les cellules étudiées ont été stockées dans un dispositif assurant une température constante 25° C, sachant que la mesure de la conductivité électrique est influencée par la température. (Photo 4.11)



Photo 4.11 : stockage des cellules à température constante (25°C)

4.5. CONCLUSION :

Dans ce chapitre qui représente le Protocole expérimental, nous retiendrons les points suivants :

Nous avons fait une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des lixiviats. Ces derniers ont été préparés au laboratoire en utilisant des sels afin d'offrir des concentrations de polluants proches des lixiviats de décharges.

Nous avons utilisé un perméamètre à paroi flexible pour la mesure de la perméabilité, ce dernier nous permet en plus de la variation du gradient hydraulique, de faire varier la contrainte de confinement, sachant qu'une barrière d'étanchéité passe par plusieurs phases durant l'exploitation du CET. Le gradient hydraulique est relativement faible au départ parce que le CET est équipé d'un réseau de drainage. Mais ces réseaux ont une durée de vie ; avec leurs obturations, le gradient hydraulique augmente. Durant l'exploitation des CET la charge appliquée sur les barrières est de plus en plus grande suite au déversement des déchets, alors pour prendre en charge ce paramètre, nous avons fait varier la contrainte de confinement.

Ensuite, dans les essais de diffusion dans les chapitres 2 et 3, nous avons décidé d'utiliser des cellules de diffusions type colonne a réservoir simple présentant une vitesse d'infiltration nulle, instrumentée par des doubles électrodes pour la mesure de la concentration. Nous avons présenté l'approche méthodologique suivie pour obtenir la cellule appropriée. En effet, notre choix s'est porté sur des cellules cylindriques équipées d'électrodes inoxydables collées à leur paroi intérieure.

5.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement des matériaux selon trois aspects :

- l'adsorption des polluants présents, dans les lixiviats préparés, par les deux sols. Plus de 160 analyses ont été effectuées dans cette partie sur différents polluants pour estimer le taux d'adsorption ou de relargage des différents sols testés.
- En deuxième lieu nous allons détailler les essais de perméabilité en utilisant huit configurations prenant en considération les différents cas de figure rencontrés lors de la durée de vie d'une barrière d'étanchéité dans un centre d'enfouissement technique.
- En dernier lieu nous détaillerons les essais de diffusion en variant plusieurs paramètres : la hauteur de la cellule, la concentration des solutions, en vue de définir une configuration d'une cellule de diffusion en non destructif se rapprochant du phénomène de diffusion observé dans les CET.

5.2. ESSAIS D'ADSORPTION :

5.2.1. Introduction :

La cinétique de l'adsorption des différents éléments présents dans la solution mélange sable + bentonite (SB) et l'argile (Ar) a été effectuée pour estimer le temps nécessaire pour que l'adsorption des différents éléments soit complète. Nous avons par la suite effectué des essais batch sur les deux matériaux. L'adsorption des métaux lourds a été ajustée en utilisant deux modèles : Langmuir et Freundlich ; ces résultats ont été comparés à ceux obtenus dans la littérature.

Un bilan des concentrations des onze éléments présents dans la solution par la comparaison de la solution mère et la solution obtenue par des essais batch, afin de voir la mobilité des différents ions par rapport aux deux matériaux utilisés (SB et Ar).

5.2.2. Essais préliminaires :

La cinétique des mélanges solution mère dilution (1 :1) et les deux matériaux étudiés a été suivie en prenant en considération deux paramètres le pH et la conductivité électrique du mélange. La mesure de ces derniers a pour but la détermination du temps nécessaire pour que l'équilibre des réactions d'adsorption soit atteint entre les deux matériaux et le lixiviat sous une agitation continue de l'ordre de 23 tr/min.

Les figures 5.1 et 5.2 montrent respectivement la cinétique des réactions en prenant en considération le pH et la conductivité électrique. Les deux essais se sont étalés sur une période de 24 heures. Nous remarquons que le pH est passé d'une valeur de 2,9 avant la mise en place des deux matériaux en contact avec le lixiviat à des valeurs constantes respectives de 6 pour le mélange sable bentonite (SB) et 6,1 pour l'argileuse (Ar) après une heure.

Le même phénomène est observé pour la conductivité électrique. Une valeur constante de l'ordre de 12,25 mS/cm est mesurée après deux heures de contact entre les deux phases. Suite à ces résultats, un temps de contact de cinq heures intégrant un facteur de sécurité de 2.5, a été choisi pour tous les essais qui vont suivre. A titre indicatif nous avons tracé une droite en discontinu représentant les cinq heures (cf. Figures 5.1 et 5.2).

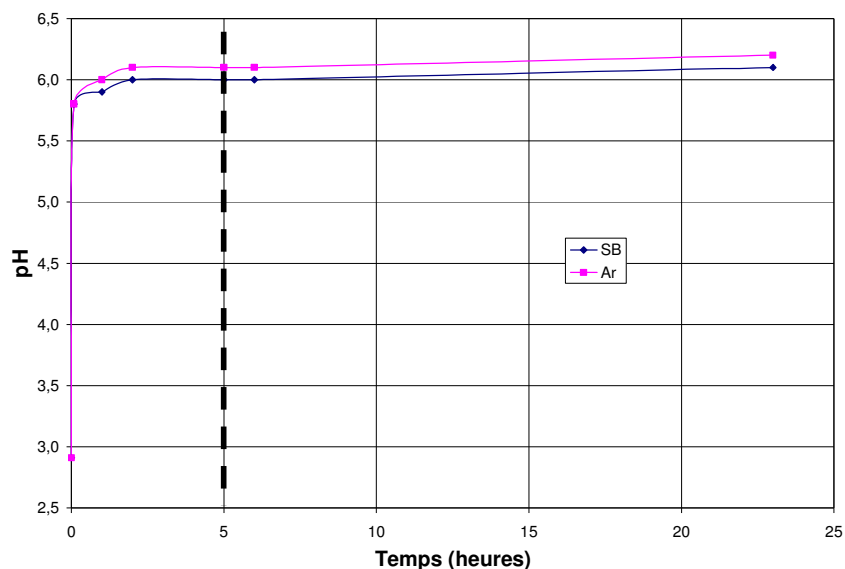


Figure 5.1 - Évolution du pH en fonction du temps des deux matériaux

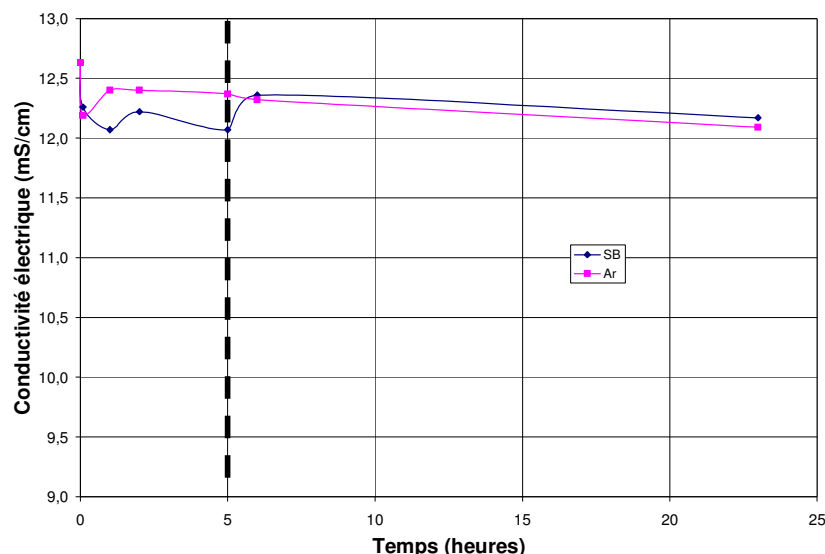


Figure 5.2 : Évolution de la conductivité électrique en fonction du temps des deux matériaux

5.2.3. Essais Batch :

Après un contact de cinq heures entre solution et les cinq dilutions, l'ajustement a été effectué en utilisant les modèles Langmuir et Freundlich pour les métaux lourds. Les paramètres obtenus par les deux modèles sont représentés dans le tableau (.1 Le modèle Langmuir offre des coefficients de corrélations supérieurs à 0,9 pour les deux matériaux étudiés avec les quatre métaux lourds : Plomb, Cadmium, Zinc et Cuivre. Nous remarquons que les paramètres de Freundlich et de Langmuir obtenus dans nos essais ont le même ordre de grandeur que ceux obtenus par différents auteurs cité dans le tableau 5.2.

Paramètre	Résultats obtenus	Résultats de la littérature
K_f	$9 \times 10^{-2} \div 1,99$	$6 \times 10^{-4} \div 55,4$
n_f	$0,09 \div 0,62$	$0,295 \div 2,2$
K_L	$0,01 \div 14,7$	$22.10^{-6} \div 0,20$
C_s	$0,14 \div 4,19$	$0,87 \div 88,50$

Les capacités d'adsorption maximale C_s obtenues montrent que pour le mélange Sable bentonite, le Plomb se place en premier avec 3,84 mg/g, ensuite le cuivre avec 1,53 mg/g, le Cadmium 0,31 mg/g et enfin le Zinc 0,14 mg/g. Soit une sélectivité d'adsorption $Pb > Cu > Cd > Zn$.

En ce qui concerne le deuxième matériau argileux (Ar) le Plomb se place aussi en premier avec 4,19 mg/g, ensuite le cuivre avec 2.43 mg/g, le Cadmium 0.33 mg/g et enfin le Zinc 0,27 mg/g. Soit la même sélectivité d'adsorption $Pb > Cu > Cd > Zn$.

Farrah et Pickering (1977) observent le même ordre de sélectivité $Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn$ Montmorillonite (pH = 3,5-6,0), Abdellaoui et col. (2007) Bentonite de Maghia $Pb > Cd > Zn$.

Si nous comparons le taux d'adsorption des deux matériaux, nous constaterons qu'ils ont le même ordre de grandeur sachant que le premier matériau est constitué de 90 % de sable et 10 % de bentonite. Nous pouvons dire que la quantité de bentonite qui représente le 1/10 en poids du deuxième matériau argileux a fixé la même quantité en métaux lourds. Nous pouvons dire aussi que les deux barrières auront les mêmes capacités d'adsorption avec une faible fraction argileuse. Aussi la sélectivité en métaux lourds reste la même pour les deux matériaux.

Tableau 5.1 :
Ajustements d'adsorption par les modèles Freundlich et Langmuir pour les deux matériaux

Zn						
	K _f	N _f	R ²	K _L (l/mg)	C _s (mg/g)	R ²
	Freundlich			Langmuir		
SB	0.009	0.62	0.95	0,1	0.14	0.91
AR	0.201	0.09	0,62	1,52	0.27	0.99
Pb						
	K _f	N _f	R ²	K _L (l/mg)	C _s (mg/g)	R ²
	Freundlich			Langmuir		
SB	0.64	0.58	0.94	0,33	3,84	0.94
AR	1,99	0.32	0,99	1,66	4,19	0.97
Cu						
	K _f	N _f	R ²	K _L (l/mg)	C _s (mg/g)	R ²
	Freundlich			Langmuir		
SB	0.4619	0.25	0.82	0.24	1.53	0,95
AR	0.2	0.0925	0.62	0.586	2.43	0.99
Cd						
	K _f	N _f	R ²	K _L (l/mg)	C _s (mg/g)	R ²
	Freundlich			Langmuir		
SB	0.01	0.6	0.99	0.01	0.31	0.99
AR	0.27	0.14	0.61	14,7	0.33	0.90

5.2.4. Taux de fixation ou relargage des différents ions:

Dans cette partie, un bilan total de tous les éléments présents dans les lixiviats a été effectué. Nous l'avons exprimé en taux de concentration qui est le rapport entre la différence des concentrations finale et initiale de la solution et entre la concentration initiale de la solution (voir Eq. 5.1). Ce taux peut prendre une valeur négative ou positive, qui représente soit la fixation ou le relargage des éléments. Nous avons travaillé sur cinq dilutions et deux matériaux et pour chaque dilution et chaque matériau nous avons calculé ce taux $T(\%)$. Les résultats sont présentés dans les figures en Annexe B et résumés dans le tableau 5.3.

$$T(\%) = \frac{C_f - C_i}{C_i} \quad (5.1)$$

C_i : Concentration initiale de l'élément,

C_f : Concentration finale de l'élément,

Tableau 5.2 :
Paramètres d'adsorption Freundlich et Langmuir selon les références bibliographiques

Elément	Type d'argile	Isotherme Freundlich		Isotherme Langmuir		Références
		K_f	n_f	C_s (mg/g)	K_L (l/mg)	
Cu (II)	Kaolinite (2g/l)	-	-	4,4	0,0189	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2006
Cu (II)	Montmorillonite (2g/l)	-	-	7,1	0,0066	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2006
Cd(II)	Montmorillonite (2g/l)	8,6	0,3	32,7	0,1917	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2007
Cu(II)	Montmorillonite (2g/l)	9,2	0,3	31,8	0,1928	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2007
Pb(II)	Montmorillonite (2g/l)	8,9	0,3	33	0,206	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2007
Pb(II)	Kaolinite (2g/l)	0,37	0,73	11,52	0,02070	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2006
Pb(II)	Montmorillonite (2g/l)	7,35	0,68	31,06	0,03096	Bhattacharyya <i>et col.</i> 2006
Pb(II)	Kaolinite imprégné dans tripolyphosphate (0,2mg/120ml)			88,50	$22 \cdot 10^{-6}$	Unuabonah <i>et col.</i> 2007
Cd(II)	Kaolinite imprégné dans tripolyphosphate (0,2mg/120ml)			53,48	$22 \cdot 10^{-6}$	Unuabonah <i>et col.</i> 2007
Cd(II)	pH = 4 vermiculite (10g/l)	5	0,79			Vieira dos santos <i>et col.</i> 2007
Cd(II)	pH = 5 vermiculite	8	0,78			Vieira dos santos <i>et col.</i> 2007
Cd(II)	pH = 6 vermiculite	0,3	0,97			Vieira dos santos <i>et col.</i> 2007
Pb(II)	pH = 4 vermiculite	$5 \cdot 10^{-3}$	1,54			
Pb(II)	pH = 5 vermiculite	$8 \cdot 10^{-2}$	1,18			
Pb(II)	pH = 6 vermiculite	0,1	1,28			
Cu(II)	pH = 4 vermiculite	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1,12			
Cu(II)	pH = 5 vermiculite	$6 \cdot 10^{-2}$	1,14			
Cu(II)	pH = 6 vermiculite	$6 \cdot 10^{-4}$	2,2			
Cd(II)	Ariak Clay Smectite 50g/l	123,97	0,295			Y.J. Du <i>et col.</i> 2006
Cd(II)	Ariak Clay Smectite 100g/l	75,05	0,346			
Cd(II)	Ariak Clay Smectite 250g/l	28,70	0,508			
Cd(II)	Ariak Clay Smectite 770g/l	12,23	0,602			Y.J. Du <i>et col.</i> 2006
Cu(II)	Kaolinite Constantine	55,41	0,58	0,87	0,14	K. Bellir <i>et col.</i> 2005

Tableau 5.3 :
Taux de fixation ou relargage des différents ions (%)

	Pb²⁺	Cd²⁺	Cu²⁺	Zn²⁺	Cl⁻	NO₃²⁻	SO₄²⁻	Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺
SB 1/1	-78,0	-45,8	-28,3	-2,8	1,2	2,9	-5,7	23,0	6,8	47,2	-17,2
Ar 1/1	-91,9	-42,1	-47,1	-5,5	3,4	5,3	-7,1	49,8	13,3	158,0	-17,7
SB 1/2	-87,8	-46,9	-61,3	-4,8	2,3	4,5	-8,2	5,1	5,3	-75,9	-15,4
Ar 1/2	-97,0	-44,4	-72,9	-10,0	1,8	2,4	-5,3	4,5	14,6	-94,3	-21,9
SB 1/10	-94,5	-49,1	-60,4	-6,8	2,6	13,5	-1,8	32,6	10,4	25,8	-23,6
Ar 1/10	-99,9	-80,5	-95,2	-58,4	4,1	15,2	1,8	16,4	29,2	52,4	-26,3
SB 1/20	-99,6	-93,2	-99,8	-99,5	7,1	23,1	5,6	6,7	-4,7	241,8	-5,9
Ar 1/20	-100,0	-96,3	-99,9	-96,2	8,7	25,1	7,8	12,7	38,1	87,9	-8,7
SB 1/50	-99,9	-99,9	-99,8	-99,8	30,4	49,5	25,2	-27,4	-39,0	557,5	54,9
Ar 1/50	-99,9	-99,4	-99,7	-99,2	25,1	49,0	25,2	20,8	124,3	191,0	50,4

A partir des résultats consignés sur le tableau 5.3, nous pouvons constater que les deux matériaux semblent se comporter de la même façon, entre les deux matériaux semble identique ce qui confirme que la bentonite industrielle à faible dose joue un rôle semblable à celui du deuxième matériau argileux. De plus la sélectivité est la même $Pb > Cu > Cd > Zn$, sauf pour la solution mère SB (1/1) $Pb > Cd > Cu > Zn$. Nous remarquons aussi une fixation du Potassium dans la solution mère et les trois autres dilutions pour les deux matériaux ce qui est conforme avec les résultats de (CHRISTENSEN, 1992). Dans ce cas, le potassium est normalement retenu dans une position non échangeable, ce qui explique les valeurs positives pour le Magnésium, Calcium et Sodium qui ont été certainement échangés par les métaux lourds. Nous remarquons aussi des valeurs positives des taux d'adsorption du Sodium sauf pour les dilutions (1/2), ce qui explique que le sodium des matériaux a été remplacé principalement par les métaux lourds, le potassium, Calcium et le Magnésium.

En ce qui concerne les chlorures et les nitrates nous remarquons pour les deux matériaux ont des valeurs positives, sachant que ces deux éléments ont une très forte mobilité dans le sol (BAGCHI, 1994; McBEAN et col., 1995) il ne peut y avoir d'interaction avec ces matériaux, l'apport de ces éléments est surtout dû à la dilution d'éléments présents dans les matériaux étudiés.

En ce qui concerne les fortes dilutions, les Sulfates sont en apport. Ceci ne s'explique que par la dissolution d'éléments présents dans les matériaux, En revanche pour les faibles dilutions et la solution mère nous remarquons une fixation des Sulfates. Pour comprendre le phénomène qui s'est produit, nous avons comparé le taux d'adsorption des métaux entre SB (1/10) et Ar (1/10), Le matériau argileux Ar absorbe nettement plus que le mélange SBet il ya apport en sulfate pour l'argile seule et fixation des sulfates pour le mélange sable bentonite. Selon CHRISTENSEN, 1992 la réduction des sulfures peut se

faire par une activité microbienne ou par sa précipitation en anhydrite (CaSO_4) et les sulfures des métaux lourds, est le principal mécanisme de rétention des métaux lourds. Le taux de métaux lourds présent dans la solution pour SB(1/10) est plus important que Ar (1/10). Cette rétention des sulfates est à notre avis sa précipitation avec les métaux lourds. Les mêmes observations peuvent être faites pour SB(1/1), Ar(1/1), SB(1/2), Ar(1/2), SB(1/5), Ar(1/5).

Le comportement des matériaux vis-à-vis des différents éléments présents dans les solutions est relativement identique et révèle des taux d'adsorption proches. Nous avons pris pour la suite des essais, le mélange sable bentonite du fait que ce matériau présente un comportement électrique pas très complexe vu sa faible teneur en argile (10 %) par rapport au deuxième matériau et travailler au départ avec des matériaux pas très complexes pour mieux maîtriser les essais en non destructif.

5.3. ESSAIS DE DIFFUSION :

5.3.1. Essais perméabilité :

La mesure de la perméabilité du mélange sable bentonite a été étudié par un perméamètre à paroi flexible.

Afin d'avoir des mesures de perméabilité aux conditions saturées, une contre pression a été exercée à la partie supérieure de l'échantillon pour la mesure de la perméabilité.

Des enregistrements de la valeur du volume ont été effectués en continu à l'entrée et à la sortie par le biais du contrôleur pression volume relié à une acquisition automatique des données. Plusieurs configurations ont été testées pour prendre en charge les différents scénarios dans un CET:

- Effet de la contre pression : variation de la contre pression.
- Effet du gradient hydraulique : variation de la charge hydraulique.
- Effet de la contrainte de confinement : variation de la contrainte de confinement.

Les figures D.1 à D.8 dans l'annexe D et le tableau récapitulatif 5.4, présentent les résultats relatifs à la variation des trois paramètres précités. Chaque essai nous permet de visualiser la variation des volumes à l'entrée et à la sortie en fonction du temps. La perméabilité est calculée lorsque les deux branches des courbes de volume entrée et sortie sont relativement parallèles (régime permanent atteint). La perméabilité reste inférieure à 10^{-9} m/s (condition d'une barrière étanche des CET), pour toutes les configurations, alors nous pouvons conclure que ce mélange Sable à 90 % et bentonite à 10 % peut être utilisé comme barrière étanche dans les CET.

Tableau 5.4 :

Tableau récapitulatif des différentes configurations de mesures de perméabilité

	U_e (KPa)	U_s (KPa)	σ_3 (KPa)	σ'_3 (KPa)	k_e (m/s)	K_s (m/s)
Configuration I	70	50	100	40	$8,88 \times 10^{-11}$	$1,07 \times 10^{-10}$
Configuration II	120	100	150	40	$9,59 \times 10^{-11}$	$9,83 \times 10^{-11}$
Configuration III	140	100	150	40	$8,65 \times 10^{-11}$	$8,65 \times 10^{-11}$
Configuration IV	160	100	170	40	$8,26 \times 10^{-11}$	$8,26 \times 10^{-11}$
Configuration V	180	100	180	40	$12,6 \times 10^{-11}$	$12,6 \times 10^{-11}$
Configuration VI	180	100	240	100	$4,21 \times 10^{-11}$	$4,28 \times 10^{-11}$
Configuration VII	180	100	440	300	$2,49 \times 10^{-11}$	$2,57 \times 10^{-11}$
Configuration VIII	180	100	840	700	$1,01 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^{-11}$

5.3.2. Essais de diffusion :**5.3.2.1 Introduction :**

Dans cette partie nous allons effectuer des essais de diffusion sur le mélange sable bentonite en utilisant une des solutions contenant du NaCl. Le choix de ce dernier comme traceur est dû à la forte mobilité des deux ions constituant ce sel qui ne sont pas adsorbés par les argiles. Nous avons considéré pour les essais de diffusions sur deux concentrations du NaCl et qui sont de l'ordre de 0,5 M et 2 M, sur des cellules ayant les configurations suivantes :

- la première cellule est de forme cubique : $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$
- la deuxième cellule est de forme cylindrique et d'élançement 5 a : $\phi 5 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$
- la troisième cellule est de forme cylindrique et d'élançement 9 a : $\phi 5 \text{ cm} \times 45 \text{ cm}$

Avant d'entamer les essais de diffusion nous allons voir comment se comporte notre matériau dans ces cellules par rapport à la variation de la teneur en eau et à celle de la teneur en NaCl dans la solution en faisant varier la fréquence.

5.3.2.2 Influence de la fréquence sur la mesure de la Conductivité électrique du sol :***i. Variation de la teneur en Eau :***

Le mélange (SB) a été compacté à une densité sèche maximale et à des teneurs en eau déminéralisées allant de 4 à 25 %. La mesure a été faite à des fréquences du courant de 5 Hz jusqu'à 550 KHz. La figure 5.3 montre la variation de la conductivité électrique du mélange en fonction de la fréquence pour différentes teneurs en eau.

Nous remarquons sur la figure 5.3 que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la teneur en eau jusqu'à ce que l'effet de ce paramètre devient insignifiant à des teneurs en eau supérieures à l'optimum Proctor ce qui explique la saturation du sol.

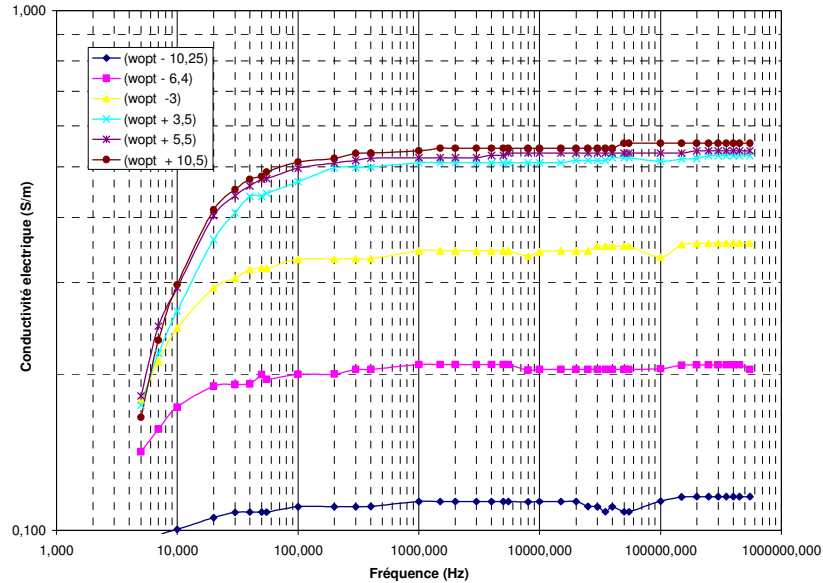


Figure 5.3 - Influence de la teneur en eau sur la conductivité électrique

ii. Variation de la concentration :

Les échantillons préparés sont compactés aux caractéristiques de l'optimum Proctor +3 % (densité sèche maximale et teneur en eau optimale). L'eau utilisée pour le compactage avait des concentrations allant de 0 à 117 g/l de NaCl. La mesure a été faite à des fréquences du courant de 5 Hz jusqu'à 550 KHz. La figure 5.4 montre la variation de la conductivité électrique du mélange en fonction de la fréquence pour différentes concentrations.

RINALDI et *col.* (2002) ont étudié l'effet de la concentration de NaCl dans l'eau interstitielle d'un sable argileux (16% d'argile) sur la conductivité électrique σ à des fréquences allant de (100 Hz à 100KHz). La figure 5.5 montre la variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à une teneur en eau constante ($\omega = 32\%$) et une densité constante $\gamma_d = 13,7 \text{ kN/m}^3$. RINALDI et *col.* (2002) observent pour les concentrations $C < 1\%$ que la conductivité électrique est indépendante de la gamme de fréquence étudiée. Les échantillons étudiés à des concentrations plus grandes développent un comportement non linéaire à des fréquences inférieures à 3 kHz. Ce comportement est attribué à la polarisation des électrodes. Cependant la mesure de la conductivité électrique à des gammes de fréquence supérieures à 3 kHz est considérée comme indépendante de la polarisation des électrodes cf. (figure 5.5). Sur la figure 5.4 nous remarquons le même comportement de notre mélange, la conductivité électrique dans cette partie est indépendante de la fréquence. Dans le chapitre 3, nous avons montré que $\sigma_{eff}(\omega)$ s'écrit selon l'équation 5.2. La partie plate de la courbe correspond au deuxième terme de l'équation qui s'annule et $\sigma_{eff}(\omega) = \sigma_{DC}$ qui est donc indépendant de la fréquence.

$$\sigma_{eff}(\omega) = \sigma_{DC} + \omega \epsilon''(\omega) \tag{5.2}$$

A cet effet nous allons adopter pour nos mesures la fréquence de 10 KHz.

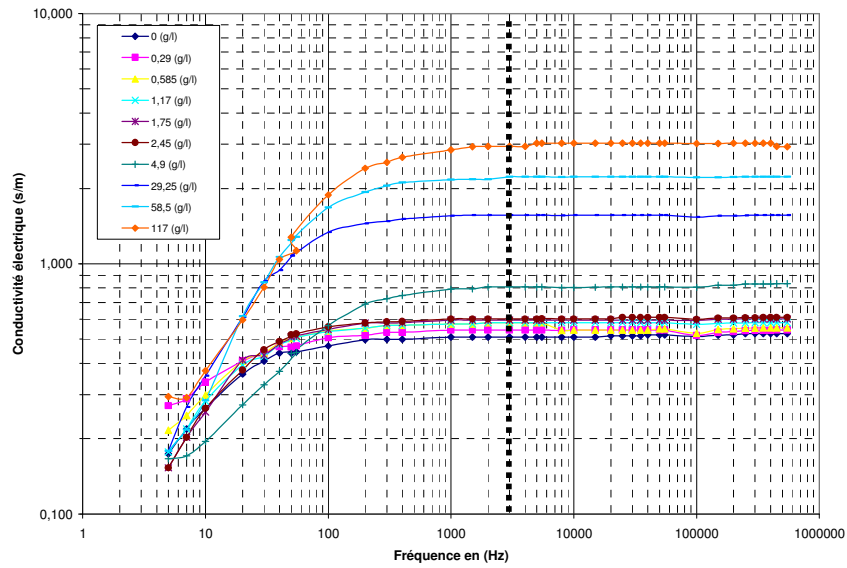


Figure 5.4 - Influence de la concentration sur la conductivité électrique

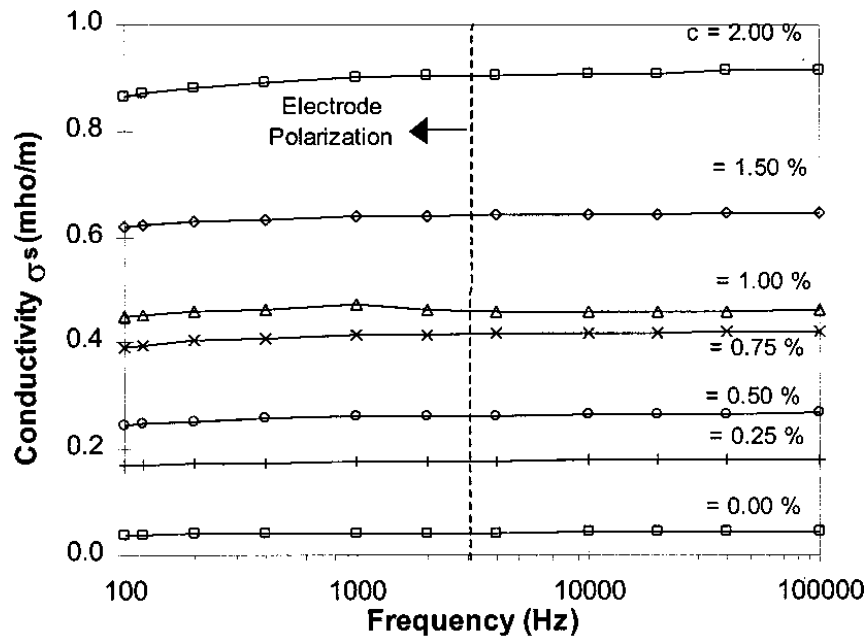


Figure 5.5 - Variation de la conductivité électrique σ en fonction de la fréquence
D'après (RINALDI et col. 2002)

5.3.2.3 Relation entre Concentration et conductivité électrique :

Une expression qui relie la concentration à la conductivité électrique de la phase liquide a été obtenue par régression polynômiale du 3^{ème} degré pour des concentrations allant de (0 à 117 g/l de NaCl) avec une fréquence de 10 KHz. En connaissant la conductivité électrique, la concentration peut être estimée par l'expression suivante :

$$C \text{ (g/l)} = 2,339CE^3 + 4,865CE^2 + 19,448CE \quad (5.3)$$

Pour des concentrations allant de 0 à 117 g/l
 $R^2 = 0,9998$

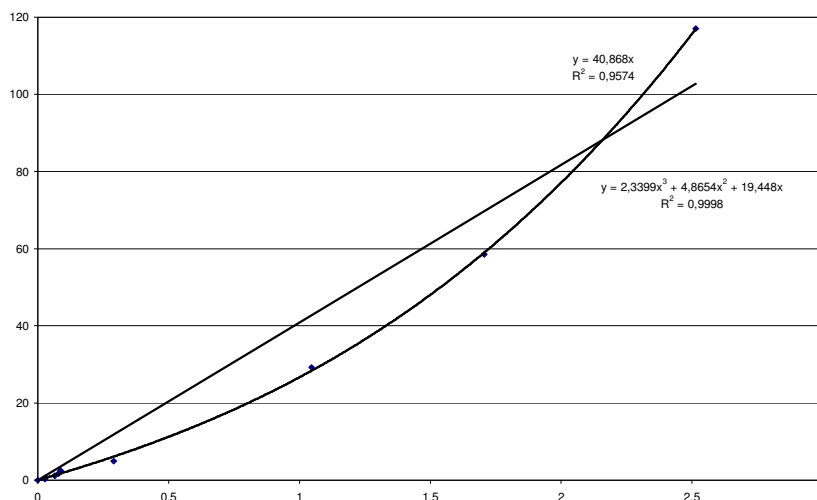


Figure 5.6 - Relation entre concentration et conductivité électrique

5.3.2.4 Essais pour la détermination de la tortuosité :

Une relation linéaire théorique établie par Rhoades et Oster (1986) a été utilisée afin de relier la mesure de la conductivité électrique apparente, CE_{app} à la conductivité électrique de l'eau du sol, CE_{eau} et d'estimer par conséquent la tortuosité du milieu.

$$CE_{app} = \tau \cdot \theta_w \cdot CE_{eau} + CE_{sol} \quad (5.4)$$

Le sol a été compacté, à différentes concentrations de NaCl, à l'optimum Proctor dans la cellule cubique. La conductivité électrique apparente, du sol est estimée après la mesure de l'impédance du milieu par un impédance-mètre type HP4800. La conductivité électrique de l'eau interstitielle à différentes concentrations utilisées pour le compactage a été mesurée par un conductivimètre type TetraCon325/C.

La conductivité électrique de l'eau interstitielle est représentée en fonction de la conductivité électrique apparente du sol sur la figure 5.7. Comme le montre cette figure, la relation entre ces deux paramètres est linéaire de type $y = a x + b$.

La pente de cette droite (a) représentée dans la figure 5.7 selon l'équation 5.4 est le produit de la teneur en eau volumique et la tortuosité du milieu. Le paramètre (b) est tout simplement la conductivité électrique du mélange sec.

La tortuosité du mélange compacté à l'optimum Proctor obtenue est de l'ordre de 0,51.

Gillham et col. (1984) ont montré que la tortuosité du mélange sable-bentonite saturé varie dans la fourchette de valeur de (0,33-0,7).

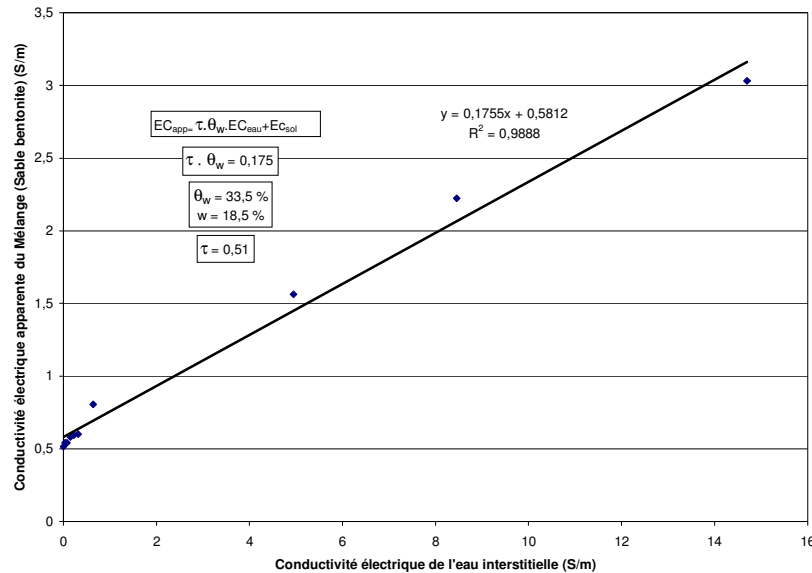


Figure 5.7 – Variation de la conductivité électrique apparente du Mélange en fonction de la conductivité électrique de l'eau interstitielle

Nous pouvons utiliser cette technique pour évaluer le facteur de tortuosité d'un milieu poreux.

**5.3.2.4 Ajustement de la cellule de 5 cm :
Concentration NaCl 29,25 g/l**

Le but de cet essai est d'estimer la valeur du coefficient de diffusion d'un mélange sable bentonite en utilisant une méthode non destructive se basant sur la conductivité électrique du milieu. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.9.

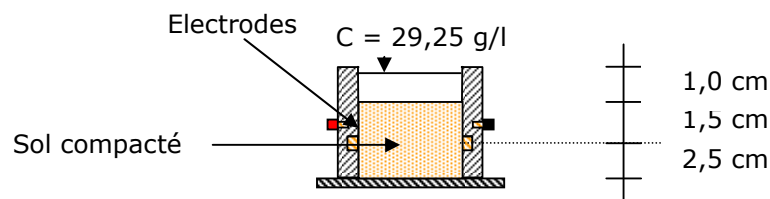


Figure 5.8 - schéma de la cellule cubique de dimensions 5x5x5 cm³

La figure 5.9 montre que la conductivité électrique croît en fonction du temps. Nous remarquons que cette courbe est constitué de deux zones dans la première où la

concentration augmente d'une manière plus rapide que dans la deuxième zone jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum qui correspond à la concentration du sel dans le réservoir.

La solution analytique de l'équation de transport en diffusion pure pour un milieu semi infini s'écrit selon la forme suivante :

$$C = C_0 \operatorname{Erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} \right) \quad (5.5)$$

Trois paramètres ont été estimés par une régression en utilisant Matlab suivant l'équation 5.5 :

- Concentration initiale C_0 (g/l)
- Distance x de mesure (m)
- Coefficient de diffusion D (m^2/s)

L'ajustement des données avec la solution analytique de l'équation 5.5, pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a donné coefficient de régression de l'ordre de 0,73 (voire figure 5.9), et pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, le coefficient de régression devient 0,81 (cf. figure 5.10). Nous remarquons sur les deux figures 5.9 et 5.10 que la solution analytique suit l'allure du nuage de point au début mais dans la partie palier la solution analytique est nettement au dessous des données expérimentales.

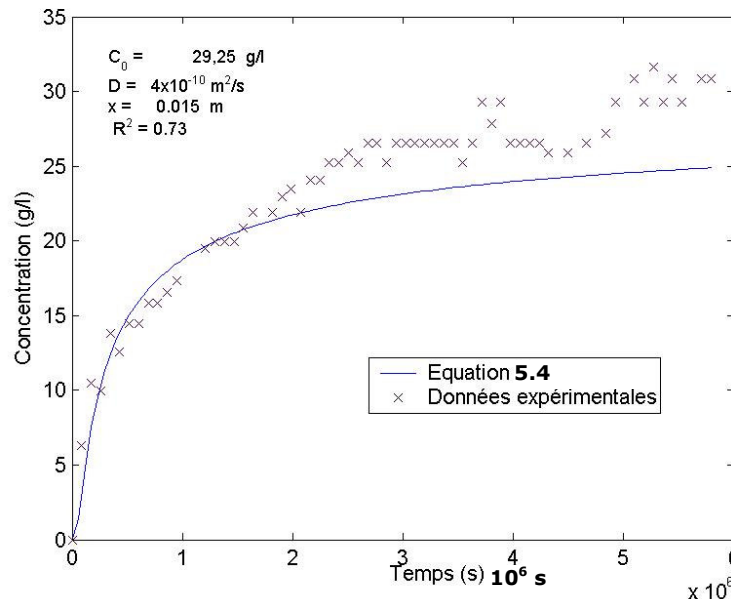


Figure 5.9 : Ajustement des données avec l'équation analytique et un coefficient de diffusion de l'ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

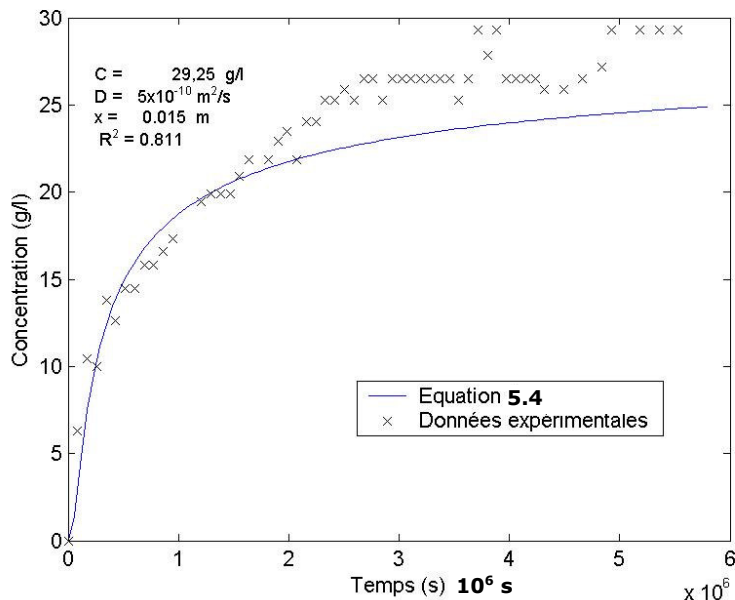


Figure 5.10 : Ajustement des données avec l'équation analytique et un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Nous nous sommes intéressés à une autre configuration pour des conditions aux limites type flux nul à la base, en considérant que le flux diffusif peut atteindre la base de la cellule après deux mois d'essais (base étant complètement étanche).

Les données expérimentales sont ajustées par un modèle numérique par le biais du code Cast3m, le maillage utilisé dans ce cas est constitué de 440 éléments et les conditions aux limites préconisent : une concentration constante dans la partie supérieure est un flux nul à la base. L'annexe D présente le fichier de commande utilisé pour traiter ce cas.

Les figures 5.11, 5.12 et 5.13 montrent respectivement l'ajustement des données expérimentales pour trois valeurs du coefficient de diffusion $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. La deuxième valeur ajuste mieux les points obtenus dans cet essai.

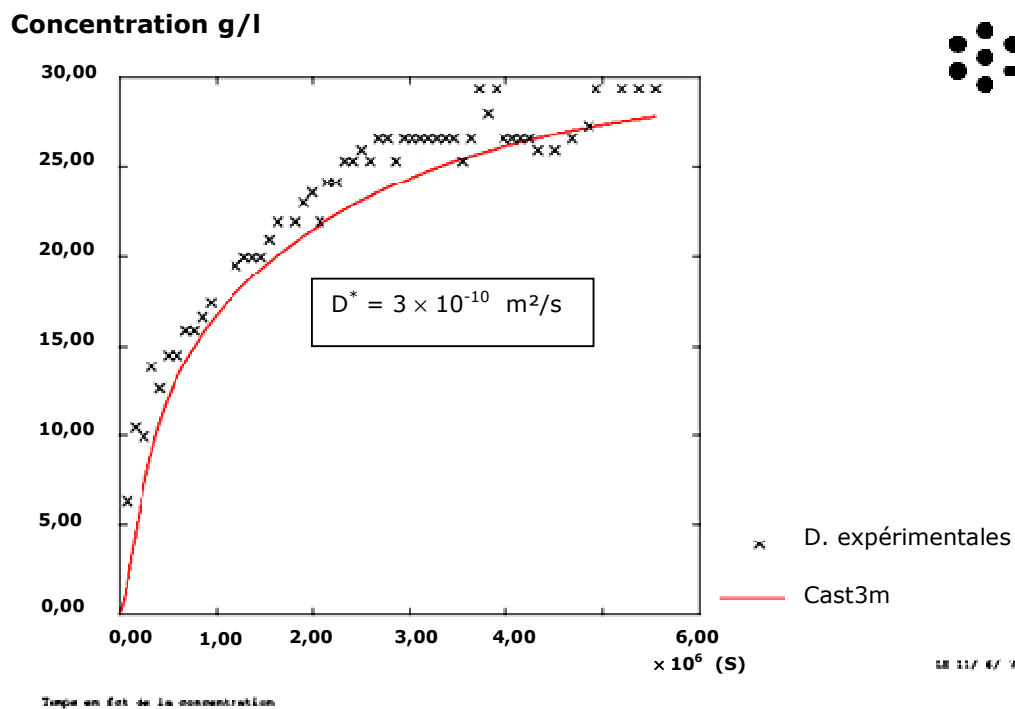


Figure 5.11 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

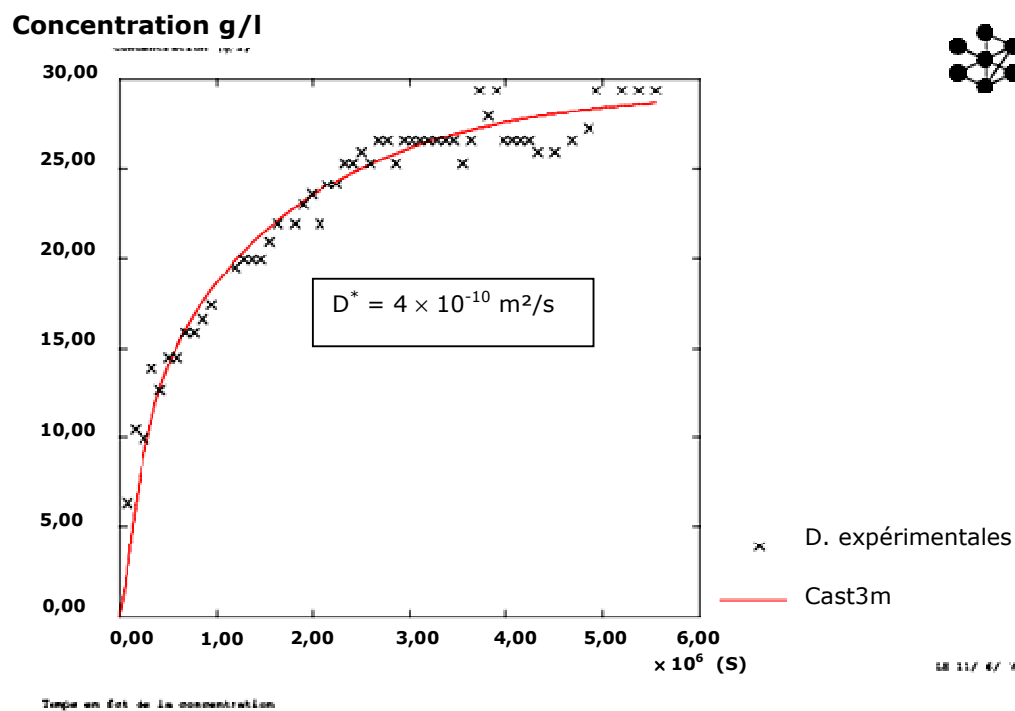


Figure 5. 12 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

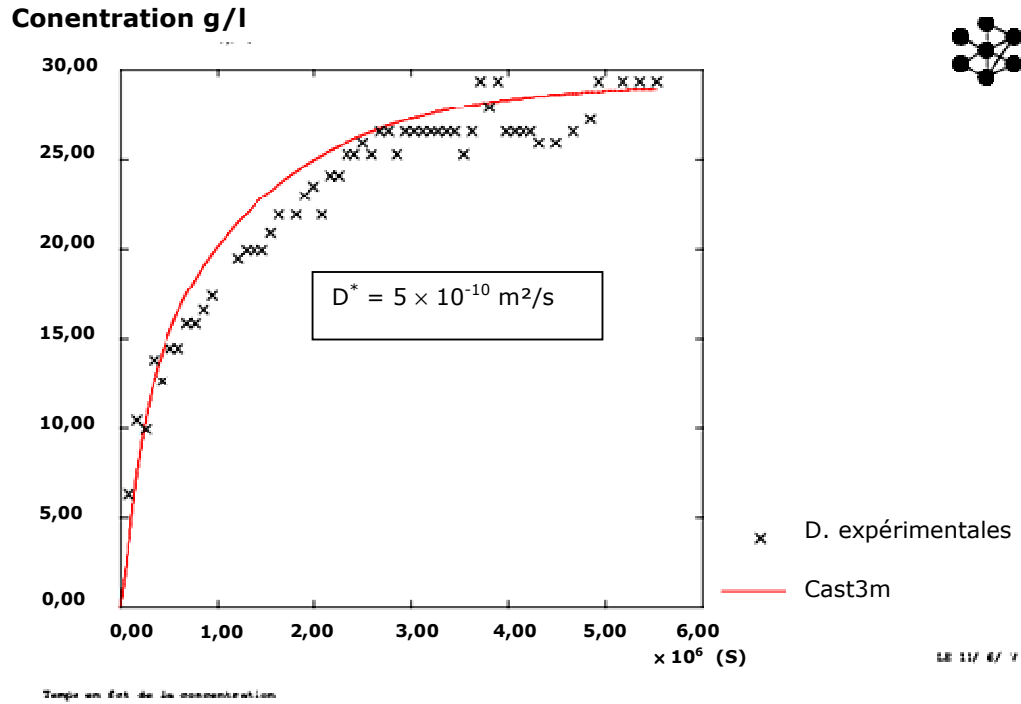


Figure 5.13 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

**5.3.2.5 Ajustement de la cellule de hauteur 25 cm :
Concentration NaCl 29,25 g/l**

Un autre essai de diffusion sur des cellules cylindriques comportant un jeu de quatre paires d'électrodes placées uniformément en profondeur comme le montre la figure 5.14. Solution saline 29,25 g/l

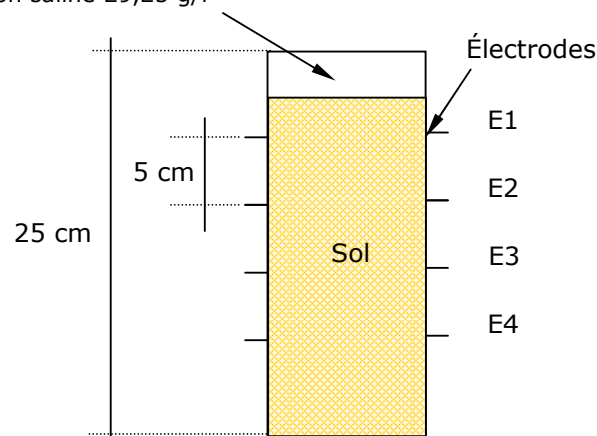


Figure 5.14 - schéma représentant la cellule de diffusion cylindrique de hauteur 25 cm

La conductivité électrique est mesurée au niveau des quatre paires d'électrodes ensuite en appliquant l'équation 5.3, la concentration est obtenue. La figure 5.15 montre

l'évolution de la concentration en fonction du temps expérimentalement et le calage de ces données par Cast3m en considérant une valeur du coefficient de diffusion de l'ordre de $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Le modèle numérique suit l'allure des points expérimentaux avec un léger décalage pour l'électrode 2,5 cm de profondeur dans la première partie de l'essai et aussi pour la deuxième électrode dans la seconde partie.

Le modèle numérique utilisé est le même que celui utilisé pour la cellule prismatique. Les conditions aux limites sont les mêmes concentrations constante à l'entrée et un flux nul à la sortie. Le modèle numérique contient 220 éléments.

Sur la figure 5.15 montre l'évolution de la concentration sur les quatre électrodes en fonction du temps. Nous remarquons des points expérimentaux que la paire d'électrode proche de la solution (17,5 cm de la base) enregistre des concentrations plus grande que les trois autres, la même remarque est valable pour le deuxième point d'enregistrement (12,5 cm de la base) supérieur aux mesures pris sur ceux de (7,5 cm) et de (2,5 cm). Alors la concentration diminue avec la profondeur. Cette variation de la concentration est due à la diffusion du sel dans le sol sous un gradient de concentration.

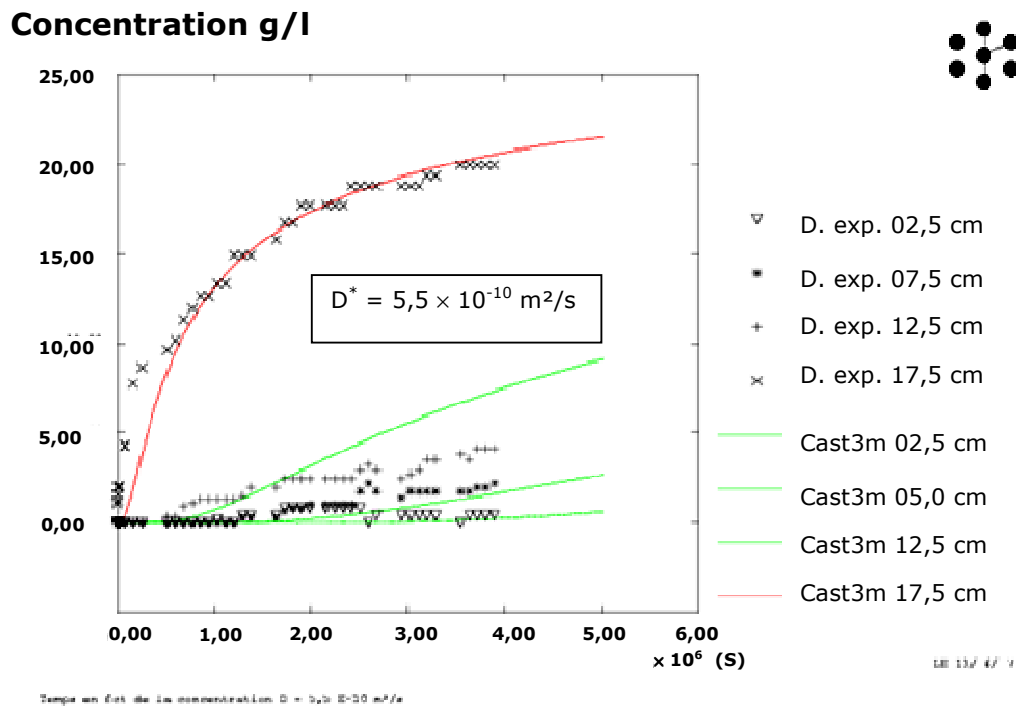


Figure 5. 15 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

**5.3.2.6 Ajustement de la cellule hauteur 25 cm :
Concentration NaCl 117 g/l**

La cellule à la même configuration que la première sauf que nous avons utilisé une concentration de 117 g/l dans le réservoir

Nous avons remarqué le même phénomène. L'augmentation de la concentration en fonction du temps pour chaque point de mesure (cf. figure 5.16) et une distribution de la concentration décroissante en fonction de la profondeur.

Le même modèle numérique que celui utilisé sur l'exemple précédent est adopté pour ce modèle et nous remarquons que le résultat numérique est en concordance avec les résultats expérimentaux pour les quatre électrodes comme le montre la figure 5.16. avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour cet essai.

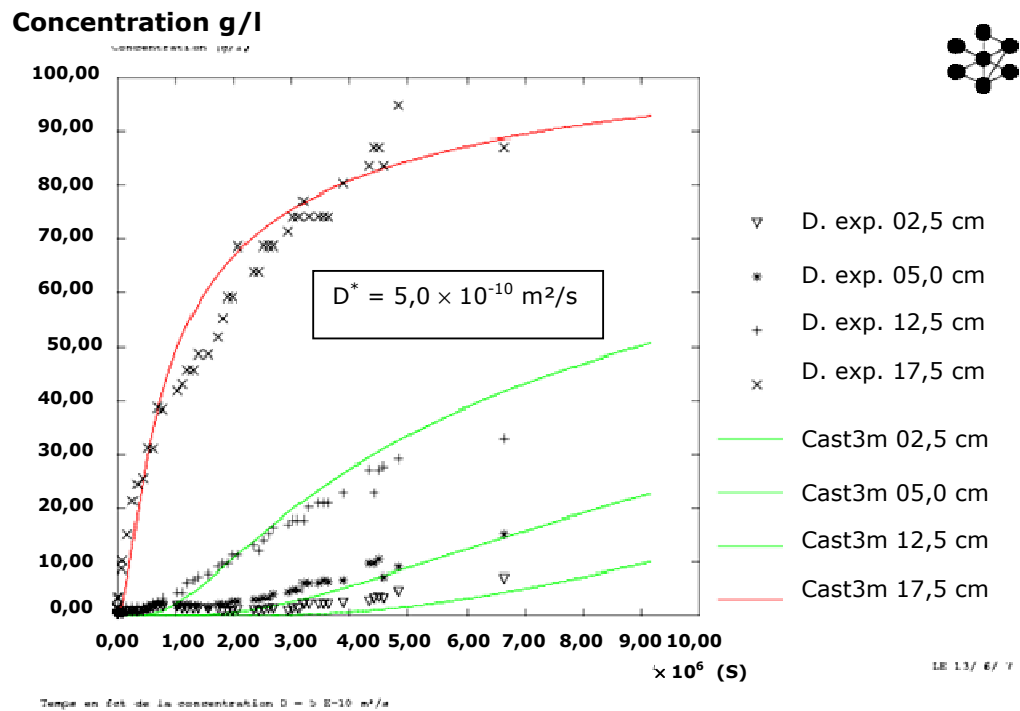


Figure 5.16 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

**5.3.2.7. Ajustement cellule hauteur 45 cm :
Concentration NaCl 117 g/l**

Le même travail a été effectué pour une cellule de 45 cm et une concentration de l'ordre de 114 g/l (cf. figure 5.17). Une augmentation de la concentration en fonction du temps pour chaque point de mesure (cf. figure 5.18) et une distribution de la concentration décroissante en fonction de la profondeur. Nous remarquons aussi que sur les électrodes proches de la base la concentration est nulle. Le coefficient de diffusion obtenu est de l'ordre $7,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Solution saline 117 g/l

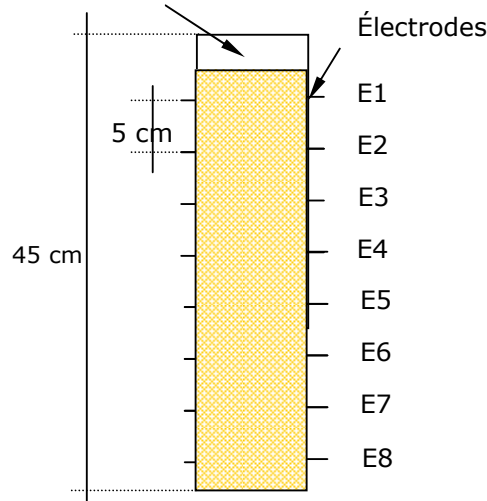


Figure 5.17 - schéma représentant la cellule de diffusion hauteur 45 cm

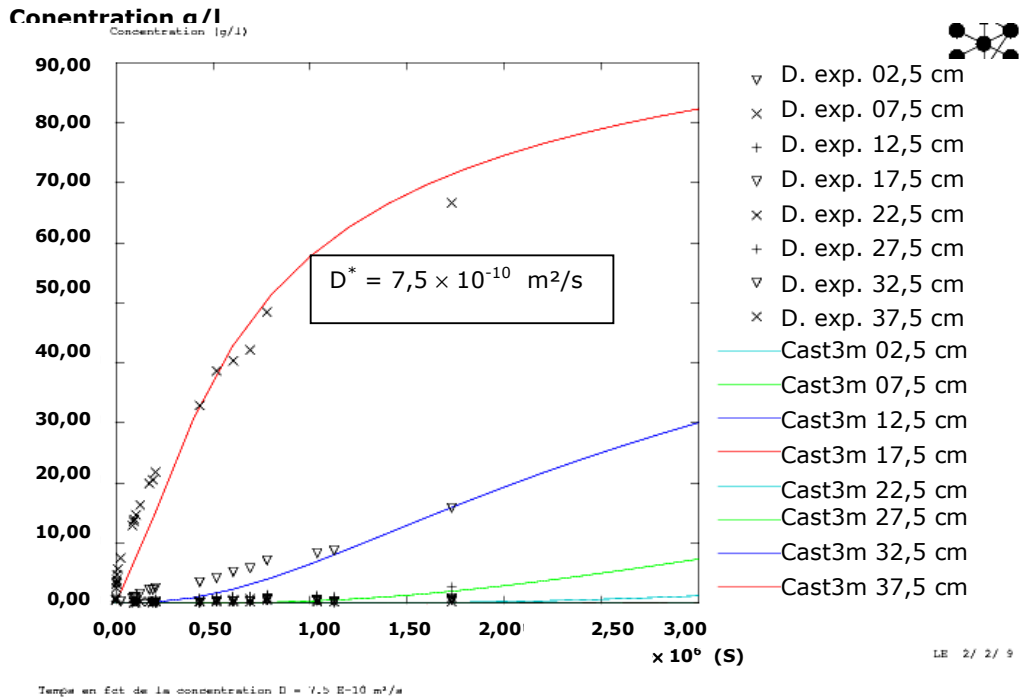


Figure 5.18 - Ajustement des données numériquement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

5.3.2.8. Discussions des résultats de diffusion :

Les cellules testées ont des hauteurs variables : allant de 5, 25 et 45 cm et les concentrations prises sont 29,25 et 117 g/l. Si nous comparons les résultats, à concentration égale à 29,25 g/l obtenues par la première cellule cubique (5 cm de hauteur) le coefficient de diffusion obtenu est de l'ordre de 4×10^{-10} m²/s, pour la cellule de 25 cm le coefficient de diffusion est de $5,5 \times 10^{-10}$ m²/s plus le coefficient de diffusion est grand plus la vitesse de transfert des ions est grande, à notre avis cette différence ne peut être que l'effet des conditions aux limites ou une fois que les ions atteignent la vitesse de transfert des ions par diffusion sera modifiée. Le même phénomène nous l'avons constaté à concentration égale 117 g/l avec les deux cellules 25 cm et 45 cm les coefficients de diffusion respectifs sont de l'ordre de 5×10^{-10} m²/s et $7,5 \times 10^{-10}$ m²/s

Si nous comparons la même configuration des cellules hauteur égale mais deux concentrations différentes 29,25 et 117 g/l, les coefficients de diffusions obtenus sont respectivement de l'ordre $5,5 \times 10^{-10}$ m²/s et de $5,0 \times 10^{-10}$ m²/s. La concentration n'influence pas beaucoup ce paramètre.

Nous avons montré dans le chapitre 2 que le coefficient de diffusion dans un sol est égal au même coefficient dans la solution que multiplie la tortuosité du milieu, équation (5.6) SHACKELFORD (1991).

$$D_i^* = D_i \tau_a \quad (5.6)$$

Les valeurs du coefficient D_i du NaCl à 25°C dans l'eau sont égales à $1,474 \times 10^{-9}$ m²/s et $1,516 \times 10^{-9}$ m²/s pour les concentrations respectives 0,5 M (29,25 g/l) et 2M (114 g/l). (Voir tableau 2.3, chapitre 2). Le facteur de tortuosité τ du sol calculé est de l'ordre 0,51 (voire Paragraphe 5.3.2.4).

Les coefficients de diffusion effective D^* seront de l'ordre de $7,5 \times 10^{-10}$ m²/s pour des solutions 0,5 M et $7,6 \times 10^{-10}$ m²/s pour des concentrations 2M. Nous voyons que le coefficient de diffusion obtenue par la grande cellule 45 cm est de l'ordre $7,5 \times 10^{-10}$ m²/s.

Les barrières d'étanchéité dans les centres d'enfouissement technique ont généralement des épaisseurs de l'ordre de un mètre. Des essais effectués avec des cellules ayant de petites dimensions peut sous estimer le phénomène de diffusion étudié ; plus la dimension s'approche de celle de notre barrière plus l'erreur est faible.

5.4. CONCLUSION :

Le comportement des deux matériaux vis-à-vis des différents éléments présents dans les lixiviats est relativement identique avec des taux d'adsorption proches. Le mélange sable bentonite offre une fraction argileuse de 10 %, les métaux lourds ont été fixés par les deux matériaux. Nous avons pris dans nos essais de diffusion le mélange sable bentonite car ce matériau présente un comportement électrique pas très complexe vu sa faible teneur en argile par rapport au deuxième matériau.

La perméabilité est mesurée en utilisant plusieurs configurations qui prennent en considération les différents scénarios dans un centre d'enfouissement technique, variation du gradient hydraulique (obturation des drains), et augmentation de la pression de confinement (par le poids des déchets). Les résultats obtenus nous montre que la perméabilité du milieu reste inférieure à 10^{-9} m/s.

Nous avons vu que la conductivité électrique dans le mélange sable bentonite mesuré dans nos cellules est indépendante de la fréquence (10 à 100 KHz) ce qui concorde bien avec la bibliographie. Nous avons utilisé une fréquence de 10 KHz pour définir une relation entre la concentration et la conductivité électrique du sol. Cette relation nous a permis de suivre la concentration dans différentes configurations de cellules. Plusieurs hauteurs ont été testées, nous remarquons que plus la hauteur est grande plus le résultat s'approche de la réalité.

Conclusion générale

En se basant sur les principales caractéristiques des argiles présentes dans les sols, les éléments importants à retenir en vue de leur utilisation dans la construction des barrières d'étanchéité minérales, sont : la capacité d'échange cationique, la conductivité hydraulique et par conséquent l'effet de la diffusion et la capacité de rétention.

Plusieurs méthodes d'essais sont habituellement utilisées en laboratoire pour déterminer les coefficients de diffusion effective des espèces chimiques à travers les sols. Les critères retenus pour la sélection de la cellule de diffusion et de la méthode d'essai pour le programme expérimental réalisé, prend en compte le fait de se conformer à la réalité. Ce programme expérimental utilise des cellules de diffusion à réservoir simple, en régime transitoire, avec concentration constante du lixiviat dans le réservoir d'alimentation et à gradient hydraulique et vitesse de percolation nuls tout en utilisant une méthode de mesure non destructive.

La conductivité électrique est essentiellement électrolytique ; elle dépend en particulier de la quantité et de la salinité du fluide contenu dans le réseau poreux, ainsi que de la géométrie de ce réseau. La matrice elle-même est généralement isolante et ne participe pas à la conduction. Alors ce paramètre peut être corrélé à la concentration des éléments dissous dans la phase liquide.

Du transfert des polluants par diffusion dans les milieux poreux résulte une augmentation de la concentration des ions en phase liquide, puisque la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration des différents ions dans la phase liquide, nous avons jugé utile de suivre ce paramètre qui indirectement nous renseignera sur la concentration des polluants en phase liquide en équipant nos cellules de diffusion d'électrodes en acier inoxydable, ce qui permet de mesurer l'impédance complexe Z^* de l'échantillon et donc d'en déduire la conductivité électrique.

Durant l'exploitation d'un CET nouveau, il existe généralement très peu, voire aucune, information disponible sur les caractéristiques des lixiviats qui seront produits ultérieurement. Alors nous avons effectué une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des lixiviats ; ces derniers ont été préparés au laboratoire en utilisant différents types de sels afin d'offrir des concentrations de polluants proches des lixiviats de décharges.

Nous avons constaté que les tendances entre les deux matériaux étudiés semblent être identiques ce qui confirme que la bentonite industrielle à faible dose a les mêmes performances que le matériau argileux en montrant une sélectivité similaire vis-à-vis des métaux lourds $Pb > Cu > Cd > Zn$.

Le comportement des matériaux vis-à-vis des différents éléments présents dans les solutions est relativement identique présentant des taux d'adsorption proches. Nous avons utilisé le mélange sable bentonite (SB) puisqu'il présente un comportement électrique pas très complexe vu sa faible teneur en argile (10 % du volume global) à l'inverse du deuxième matériau argileux (Ar).

La mesure de la perméabilité pour les différentes configurations prenant en considération les phases observées dans les centres d'enfouissement technique, présente toujours des perméabilités inférieures à 10^{-9} m/s.

Les cellules conçues et testées ont des hauteurs variables 5, 25 et 45 cm. Aussi, deux concentrations des lixiviats ont été utilisées 29,5 et 117 g/l. Nous avons remarqué, pour des concentrations égales et des hauteurs différentes, que le coefficient de diffusion a varié. En effet, plus la hauteur des éprouvettes croît et plus la vitesse de diffusion augmente et plus le coefficient de diffusion s'approche de celui calculé théoriquement. Nous avons expliqué cela, par l'effet des conditions aux limites de la cellule.

La mesure d'impédance complexe à faible fréquence dans un échantillon de sol compacté, placé entre une paire d'électrodes, nous a permis de mesurer l'évolution des polluants dans des cellules de diffusion que nous avons conçu. Ces résultats sont fiables dans le cas où nous évitons les phénomènes parasites comme la polarisation des électrodes qui se produit à des fréquences inférieures à 3 kHz, tout en travaillant dans la gamme de fréquence 10 KHz à 100 KHz, là où la conductivité électrique ne dépend pas de la fréquence. Cette approche utilisant une méthode de mesure indirecte ou non destructive est sans aucun doute une alternative aux essais directs.

Nous pouvons dire à la fin que les barrières d'étanchéité dans les centres d'enfouissement technique ont généralement des épaisseurs de l'ordre de un mètre. Effectuer des essais avec des cellules de petites dimensions peut sous-estimer le phénomène de diffusion étudié. Plus la dimension s'approche de celle de notre barrière et plus l'erreur d'appréciation des profondeurs et des concentrations des polluants est faible.

Pour terminer ce travail nous présentons quelques perspectives :

- Parfaire l'approche préconisée en réalisant un bilan d'adsorption plus complet en faisant des essais d'adsorption à l'aide de lixiviats de synthèse (préparés au

- laboratoire) et en extrayant ensuite les différents éléments fixés sur la phase solide,
- Effectuer des essais de diffusion indirects en travaillant sur des lixiviats réels,
 - Balayer des gammes de fréquence plus élevées, afin de mieux suivre l'évolution de la permittivité électrique et la conductivité électrique, ce qui peut nous donner des informations sur la teneur en eau et la concentration des sels dissous en même temps.
 - Proposer des essais indirects au sein des barrières d'étanchéité passives, afin de suivre in situ la profondeur de migration des polluants dans les centres d'enfouissement techniques.

Bibliographie

ABDELLAOUI, C. *Etude des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux : Application aux sites de décharge*. Mémoire de Magister, Département de Génie Civil, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Tlemcen. 2007, 112 p

ACAR, Y.B., OLIVIERI, I. *Pore fluid effects on the fabric and hydraulic conductivity of laboratory compacted clay*. Washington: Transportation Research Board, National Research Council, 1989, p. 144-159.

ACHARI, G., CHATTERJI, S., JOSHI, R.C. *et col. Effect of ion concentration on diffusion through clay*. Soil Science, 1997, vol. 162, n° 1, p. 51-55.

ALBRECHT, K.A., CARTWRIGHT, K. *Infiltration and hydraulic conductivity of a compacted earthen liner*. Ground Water, 1989, vol. 27, n° 1, p. 14-19.

ALLOWAY, B.J. *Soil processes and the behaviour of metals*. In *Heavy metals in soils*. Edited by B.J. Alloway, London: Blackie and Son, 1990, p. 7-28.

AL-MJENI, R., GÜNZEL, F., JING, X., GRATTONI, C.A., AND ZIMMERMAN, R.W., 2002, *The influence of clay fraction on the complex impedance of shaly sands*, International Symposium of the Society of Core Analysts, Monterey, 22-25 September 2002

ANDERSON, D.C., SMITH, C., JONES, S.G. *et col. Fate of constituents in the soil environment In Hazardous waste land treatment*. Edited by K.W. Brown, G.B. Evans and B.D. Frentrup, Boston: Butterworth Publishers, 1983, p. 183-399.

ANDREWS, R.E., GAWARKIEWICZ, J.J., WINTERKORN, H.F. *Comparison of the interaction of three clay minerals with water, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide*. Highway Research Record, 1967, n° 209, p. 66-78.

APGAR, M.A., LANGMUIR, D.G. *Groundwater pollution potential of a landfill above the water table*. Ground Water, 1971, vol. 9, n° 6, p. 76-96.

APPELO, C.A.J., POSTMA, D., *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam: A.A. Balkema, 1993. 536 p.

ARINGHIERI, R., CARRAI, P., PETRUZZELLI, G., *Kinetics of Cu²⁺ and Cd²⁺ adsorption by an italian soil*. Soil Science, 1985, vol. 139, n° 3, p. 197-204.

ASTM D 653-97 *Terminology relating to soil, rock, and contained fluids*. In Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.08. Edited by ASTM, Philadelphia: ASTM, 1999, p. 43-74.

BAGCHI, A. *Design, construction, and monitoring of landfills*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1994. 361 p.

- BARONE, F.S., ROWE, R.K., QUIGLEY, R.M. *Laboratory determination of chloride diffusion coefficient in an intact shale*. Canadian Geotechnical Journal, 1990, vol. 27, p. 177-184.
- BARONE, F.S., YANFUL, E.K., QUIGLEY, R.M. *et col. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil*. Canadian Geotechnical Journal, 1989, vol. 26, n°2, p. 189-198.
- BARRES, M., BOUSTER, C., COLIN, F. *et col. Impacts réels des décharges ou dépôts de déchets industriels sur le sol et le sous-sol*. In *Etude bibliographique sur les lixiviats produits par la mise en décharge de déchets industriels, vol. 2*. France: Commission des Communautés Européennes et Ministère de l'Environnement, 1985. 270 p.
- BARROW, N.J., BOWDEN, J.W., POSNER, A.M. *et col., Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface*. Australian Journal of Soil Research, 1981, vol. 19, p. 309-321.
- BEAUWENS T., DE CANNIERE PI., MOORS H., WANG L., MAES N., *Studying the migration behaviour of selenate in Boom Clay by electromigration*, 2004 Elsevier B.V. Doi:10.1016. Engineering Geology 77 (2005) 285-293
- BELLIR K., BENCHEIKH-LEHOCINE M., MENIAI A.H., GHERBI N., *Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills*, Desalination, Volume 185, Issues 1-3, 1 November 2005, Pages 111-119
- BENSON, C.H., ZHAI, H, WANG, X. *Estimating hydraulic conductivity of compacted clay liners*. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 1994, vol. 120, n° 2, p. 366-387.
- BERNER, R.A. *Principles of chemical sedimentology*. New York: McGraw-Hill, 1971. 532 p.
- BEZZAR A., GHOMARI F., *Nondestructive test to track pollutant transport into landfill liners*, Springer-Verlag 2008 Environment Geology. DOI 10.1007/s00254-008-1265-5.
- BHATTACHARYYA K. G., GUPTA S. S., *Adsorptive accumulation of Cd(II) Co(II) Cu(II) Pb(II) et Ni(II) from water by Montmorillonite*, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 310, Issue 2, 15 June 2007, Pages 411-424
- BHATTACHARYYA K. G., GUPTA S., *Kaolinite and montmorillonite and their modified derivative as adsorbent for removal of Cu from aqueous solution*. Separation and Purification Technology, Volume 50, Issue 3, 15 July 2006, Pages 388-397
- BHATTACHARYYA K. G., GUPTA S., *Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium : influence of acid activation*, Chemical Engineering Journal, Volume 136, Issue 1, 15 February 2008, Pages 1-13
- BLEWETT J., MCCARTER W. J., CHRISP T. M. AND STARRS G., *An experimental study on ionic migration through saturated kaolin*. Engineering Geology, Volume 70, Issues 3-4, November 2003, Pages 281-291
- Bona, N., Rossi, E., Venturini, C., Capaccioli, S., Lucchesi, M., and Rolla, P. A., *Characterization of rock wettability through dielectric measurements*, Revue de l'Inst. Français du Pétrole, 1998 vol. 53(6), p.771-783
- BONAPARTE R., *Long-term performance of landfills Geoenvironment 2000*, Y.B. Acar and D. E. Daniel, eds., ASCE, Reston, Virginia, Vol.1, 1995, 514-553.

- BOULDING, J.R. *Practical handbook of soil, vadose zone and ground water contamination: assessment, prevention and remediation*. Boca Raton: CRC Press, 1995. 948 p.
- BOURG, A.C.M. *Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation and mobilization*. In *Chemistry and biology of solid waste*. Edited by W. Salomons and U. Förstner, Berlin: Springer-Verlag, 1988, p. 3-32.
- BOURG, A.C.M., *Speciation of heavy in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility*. In *Heavy metals. Problems and solutions*. Edited by W. Salomons, U. Förstner and P. Mader, Berlin: Springer-Verlag, 1995, p. 19-31.
- BOWDERS, J.J., DANIEL, D.E., *Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals*. *Journal of Geotechnical Engineering, ASCE*, 1987, vol. 113, n° 12, p. 1432-1448.
- BOWDERS, J.J., DANIEL, D.E., BRODERICK, G.P. et col., *Methods for testing the compatibility of clay liners with landfill leachate*. In *Hazardous and industrial solid waste testing: fourth symposium, ASTM STP 886*. Edited by J.K. Petros, W.J. Lacy and R.A. Conway, Philadelphia: ASTM, 1986, p. 233-250.
- BOWEN, H.J.M., *Residence times of heavy metals in the environment*. *Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto, 1975*, p. 1-19.
- BRÜMMER, G.W., *Heavy metals species, mobility, and availability*. In *The importance of chemical speciation in environmental processes*. Edited by M. Bernhard, F.E. Brinckman and P.J. Sadler, Berlin: Springer-Verlag, 1986, p. 169-192.
- BRUNELLE, T.M., DELL, L.R., MEYER, C.J., *Effect of permeameter and leachate on a clay liner*. In *Geotechnical Practice for Waste Disposal'87*, Geotechnical Special Publication n° 13. Edited by R.D. Woods, New York: ASCE, 1987, p. 347-361.
- BUCKMAN, H.O., BRADY, N.C. *The nature and properties of soils*. 7th edition. London: Macmillan, 1969. 653 p.
- BUSSIAN, A.E., *Electrical conductance in a porous medium*, *Geophys.*, 1983 vol. 48(9), p.1258-1268
- CARSLAW, H.S., JAEGER, J.C. *Conduction of heat in solids*. 2nd edition. Oxford: Oxford University Press, 1959. 510 p.
- CARTER, J.N., ALLISON, F.E., *The effect of rates of application of ammonium sulphate and gaseous losses of nitrogen from soils*. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1961, vol. 25, p. 484-486.
- CAVALLARO, N., McBRIDE, M.B., *Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils*. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, vol. 42, n° 4, p. 550-556.
- CHAMAYOU, H., LEGROS, J.-P. *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*. Paris: Presses Universitaires de France, 1989. 593 p.
- CHAO, T.T., HARWARD, M.E., FANG, S.C. Cationic effects on sulfate adsorption by soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1963, vol. 27, p. 35-38.
- CHELIDZE, T. L., AND GUÉGUEN, Y., : *Electrical properties of porous rocks: a review – I. Theoretical models*, *Geophys. J. Int.*, 1999a vol. 137, p.1-15
- Chelidze, T. L., Guéguen, Y., and Ruffet, C., *Electrical properties of porous rocks: a review – II. Experimental results and interpretation*, *Geophys. J. Int.*, 1999b vol. 137, p.16-34

CHRISTENSEN, T.H., *Attenuation of leachate pollutants in groundwater. In Landfilling of waste: leachate*. Edited by Thomas H. Christensen, Raffaello Cossu and Rainer Stegmann, Essex: Elsevier Science Publishers, 1992, p. 441-483.

CLARK, R.G., DAVIES, G., *The construction of clay liners for landfills. In Engineering geology of waste disposal*, Geological Society Engineering Geology Special Publication n° 11. Edited by Stephen P. Bentley, London: The Geological Society, 1996, p. 171-176.

CLAVIER, C., COATES, G.R., AND DUMANOIR, J.L., *The theoretical and experimental basis for the 'dual water' model for the interpretation of shaly sands*, 1977 Soc. Pet. Eng., Paper 6859

CLÉMENT, B., *The risks of contamination by leachates of fresh water ecosystems*, Proceedings of the 4th International Landfill Symposium Sardinia '93, Cagliari. Cagliari: CISA, 1993, p. 1155-1166.

COKCA, E., BIRAND, A., *Determination of cation exchange capacity of clayey soils by the methylene blue test*. Geotechnical Testing Journal, ASTM, 1993, vol. 16, n° 4, p. 518-524.

COMYN, J., *Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion. In Polymer permeability*. Edited by J. Comyn, London: Elsevier Applied Science Publication, 1985, p. 1-10.

COTTEN, T.E., DAVIS, M.M., SHACKELFORD, C.D., *Effects of test duration and specimen length on diffusion testing of unconfined specimens*. Geotechnical Testing Journal, ASTM, 1998, vol. 21, n° 2, p. 79-94.

COTTON, F.A., WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry*. 4th edition. New York: John Wiley & Sons, 1980. 1396 p.

COUTANCEAU-MONTEIL, N., *Propriétés diélectriques de roches non argileuses dans la bande 20-1000 MHz - Méthode de mesure sur éprouvettes de dimension centimétrique*, Thèse de doctorat, Université Paris VII, 1989, 189p

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2nd edition. Oxford: Oxford University Press, 1975. 414 p.

CROOKS, V.E., QUIGLEY, R.M., *Saline leachate migration through clay: a comparative laboratory and field investigation*. Canadian Geotechnical Journal, 1984, vol. 21, p. 349-362.

CUISSET, O. *Propriétés électrocinétiques des particules argileuses. Application de la méthode électrophorétique aux problèmes d'environnement et d'identification des sols*. Rapport Recherche, vol. 96. Paris: LCPC, 1980. 101 p.

D'APPOLONIA, D., *Soil-bentonite slurry trench cutoffs*. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 1980, vol. 106, n° GT4, p. 399-417.

Dalton, F.N., Herkelrath, W.N., Rawlins, D.S., and Rhoades, J.D.,: *Time domain reflectometry: simultaneous measurement of soil water content and electrical conductivity with a single probe*, Science, vol. 224, 1984, p.989-990.

DANIEL, D.E., *Summary review of construction quality control for compacted soil liners. In: Waste containment systems: construction, regulation and performance*, Geotechnical Special Publication n° 26. Edited by R. Bonaparte, New York: ASCE, 1990, p. 175-189.

DANIEL, D.E., KOERNER, R.M. *Waste containment facilities: guidance for construction, quality assurance and quality control of liner and cover system*. New York: ASCE, 1995. 354 p.

DANIEL, D.E., LILJESTRAND, H.M. *Effects of landfill leachates on natural liner systems*. Department of civil engineering, University of Texas, d Austin: 1984,

DANIEL, D.E., LILJESTRAND, H.M., BRODERICK, G.P. *et col.* *Interaction of earthen liner materials with industrial waste leachate*. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1988, vol. 5, n° 2, p. 93-107.

DAVIS, J.L., AND CHUDOBIK, W.J., : *In situ meter for measuring relative permittivity of soils*, GSC Paper 75-1A. Dep. of Energy, Mines, and Resources, Geological Survey of Canada, Ottawa, ON, Canada, 1975,p.75-79.

DE LIMA, O. A. L., AND SHARMA, M. M., : *A grain conductivity approach to shaly sandstones*, Geophys., 1990, vol. 55(10), p.1347-1356.

Denicol, P.S., and Jing, X.D., *Effects of water salinity, saturation and clay content on the complex resistivity of sandstone samples*, in Harvey, P.K. and Lovell, M.Q. (eds), *Core-Log Integration*, Geological Society, London, Special Publication, 1998 :vol. 136, p.147-157.

DESAULNIERS, D.E., CHERRY, J.A., FRITZ, P., *Origin, age and movement of pore water in argillaceous Quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario*. Journal of Hydrology, 1981, vol. 50, p. 231-257.

DIRKSEN, C. AND DASBERG, S., *Improved calibration of time domain reflectometry soil water content measurements*, Soil Sci. Soc. Am. J., 1993 : vol. 57, p.660 667.

DOWDY, R.H., VOLK, V.V., *Movement of heavy metals in soils*. In *Proceedings of the American Society of Agronomy and the Soil Science Society of America Journal*, 29 nov. - 3 dec. 1981, Atlanta, 1983, p. 229-239.

DRAGUN, J. *The soil chemistry of hazardous materials*. Maryland: The Hazardous Materials Control Institute, 1988. 49 p.

DRNEVICH V.P., A.K. ASHMAWY, X. YU, AND A.M. SALLAM, *Time domain reflectometry for water content and density of soils: study of soil-dependent calibration constants*, Can. Geotech. J. **42**: 1053-1065 (2005)

DUTT, G.R., LOW, P.F., *Diffusion of alkali chloride in clay-water systems*. Soil Science, 1962, vol. 93, p. 233-240.

EDIL, T.B., BERTHOUEX, P.M., PARK, J.K. *et col.*, *Effects of volatile organic compounds on clay landfill liner performance*. Waste Management & Research, 1991, vol. 9, p. 171-187.

EGLOFFSTEIN, T., *Properties and test methods to asses bentonite used in GCL*. In *Geosynthetic Clay Liners*. Edited by R.M. Koerner, E. Gartung and H. Zanzinger, Rotterdam: A.A. Balkema, 1995, p. 51-72.

EKLUND, A.G., *A laboratory comparison of the effects of water and waste leachate on the performance of soil liners*. In *Hydraulic barriers in soil and rock*, ASTM STP 874. Edited by A.I. Johnson, R.K. Frobels, N.J. Cavalli et al., Philadelphia: ASTM, 1985, p. 188-202.

ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R., HUANG, C.P., *Competitive adsorption of heavy metals by soils*. Journal of Environmental Quality, 1986, vol. 15, p. 214-219.

EVANS, J.C., PANCOSKI, S.E., *Organically modified clays*. In *Transportation Research Record 1219*. Washington: Transportation Research Board, National Research Council, 1989, p. 160-168.

- FANG, H.-Y., *Introductory remarks on environmental geotechnology*. International Symposium on Environmental Geotechnology. Edited by Hsai-Yang Fang, Bethlehem: Envo Publishing Company, 1986, vol. 1, p. 1-14.
- FANG, H.-Y. *Effect of ion-exchange reaction on soil-water behaviour*. International Symposium on Environmental Geotechnology. Edited by Hsai-Yang Fang, Bethlehem: Envo Publishing Company, 1987, vol. 2, p. 297-300.
- FANG, H.-Y., EVANS, J.C., *Long-term permeability tests using leachate on a compacted clayey liner material*. In ASTM STP 936. Philadelphia: ASTM, 1988, p. 397-404.
- FARRAH, H., PICKERING, W.F., *pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays*. Chemical Geology, 1979, vol. 25, p. 317-326.
- FARRAH, H., PICKERING, W.F., *The sorption of copper species by clays. I - Kaolinite*. Australian Journal of Chemistry, 1976a, vol. 29, p. 1167-1176.
- FARRAH, H., PICKERING, W.F., *The sorption of copper species by clays. II - Illite and montmorillonite*. Australian Journal of Chemistry, 1976b, vol. 29, p. 1177-1184.
- FARRAH, H., PICKERING, W.F., *The sorption of lead and cadmium species by clay minerals*. Australian Journal of Chemistry, 1977, vol. 30, p. 1417-1422.
- FARRAR, D.M., COLEMAN, J.D., *The correlation of surface area with other properties of nineteen british clay soils*. Journal of Soil Science, 1967, vol. 18, p. 118-124.
- FEDERER, C.A., HORNBECK, J.W., *The buffer capacity of forest soils in New England*. Water, Air and Soil Pollution, 1985, vol. 26, p. 163-173.
- FETTER, C.W., *Contaminant hydrogeology*. 2nd edition. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. 500 p.
- FREEZE, R.A., CHERRY, J.A., *Groundwater*. New Jersey: Prentice-Hall, 1979. 604 p.
- FROST, R.R., GRIFFIN, R.A., *Effect of pH on adsorption of copper, zinc, and cadmium from landfill leachate by clay minerals*. Journal of Environmental Science Health, 1977, vol. A12, n° 4&5, p. 139-156.
- FULLER, B.D., AND WARD, S.H., *Linear-system description of the electrical parameters of rocks*, JEEE Trans. Geosci. Electronics, GE-8, 1970 : p.7-18
- FULLER, W.H., *Movement of Selected Metals, Asbestos and Cyanide in Soil. Applications to waste disposal problem*. EPA-600/2-77-020, Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1977.
- FOOSE G. J. ; BENSON C. H. ; AND EDIL T. B, *Comparison of Solute Transport in Three Composite Liners*; Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 128, No. 5, May 1, 2002. ©ASCE, ISSN 1090-0241/2002/5-391-403.
- GAIDI L, ALIMI ICHOLA I., *Etudes des caractéristiques hydrodynamiques des sols par la méthode TDR (time domain reflectometry)*. Bull Eng Geol Environ, 2000 :59(3):247-255
- GARGA, V.K., O'SHAUGHNESSY, V., *The hydrogeological and contaminant-transport properties of fractured Champlain Sea clay in Eastern Ontario. Part 2, Comtaminant transport*. Canadian Geotechnical Journal, 1994, vol. 31, p. 902-915.
- GARLAND, G.A., MOSHER, D.C., *Leachate effects of improper land disposal*. Waste Age, 1975, vol. 6, n° 3, p. 42-48.

- GEBHARD, A. The potencial of leachate attenuation in soils. In *Disposal of residuals by landfilling*. Minneapolis: Minnesota Pollution Control Agency, 1978, p. vi.1-vi.110.
- Geotechnical Engineering*, ASCE, 1986, vol. 112, n° 7, p. 669-681.
- GILLHAM, R.W., ROBIN, M.L.J., DYTNYSHYN, D.J. *et col.*, *Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials*. Canadian Geotechnical Journal, 1984, vol. 21, p. 541-550.
- GOODALL, D.C., QUIGLEY, R.M., *Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Sarnia, Ontario*. Canadian Geotechnical Journal, 1977, vol. 14, p. 223-236.
- GRIFFIN, R.A., *Geochemical considerations bearing a disposal of industrial chemicals at Willsanuil, Macoupin City, Illinois. Doc. SS-2-2, Court-house, N° 77-CH-10 and 77-CH-13*. Macoupin City: Illinois Environmental Protection Agency, 1977.
- GRIFFIN, R.A., CARTWRIGHT, K., SHIMP, N.F. *et col.*, *Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: Part 1 - Column leaching and field verification*. In Environmental Geology Notes, n° 78. Illinois: Illinois State Geological Survey, 1976. 34 p.
- GRIFFIN, R.A., SHIMP, N.F., *Attenuation of heavy metals from landfill leachate by clay minerals*. Environmental Science & Technology, 1976a, vol. 10, p. 1256-1261.
- GRIFFIN, R.A., SHIMP, N.F., *Leachate migration through selected clays. In Gas and leachate from landfills*. Edited by E.J. Genetelli and J. Cirello, EPA-600/9-76-004, Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1976b. 55 p.
- GUEGUEN, Y., and PALCIAUSKAS, V., *Introduction à la physique des roches*, Ed. Hermann, 1992, 299 p.
- HARTER, R.D., *Effect of soil pH and adsorption of lead, copper, zinc, and nickel*. Soil Science Society of America Journal, 1983, vol. 47, p. 47-51.
- HASLUNG, E., and NØST, B., *Determination of porosity and formation factor of water-saturated porous specimens from dielectric dispersion measurements*, Geophys., 1998 : vol.63(1), p.149-153
- HASTED, J.B., *The dielectric properties of water*, in Progress in Dielectrics, 1961 : vol. 3, p.103-149.
- HAWKES, H.E., WEBB, J.S., *Geochemistry in mineral exploration*. New York: Harper and Row, 1962. 415 p.
- HELFFERICH, F. *Ion exchange*. 2nd edition. New York: McGraw-Hill, 1995. 624 p.
- HOULE, M., *Industrial hazard waste migration potential. In: Residual management by land disposal*. Edited by W.H. Fuller, EPA-600/9-76-015, Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1976, p. 76-85.
- HUANG, C.P., ELLIOT, H.A., ASHMEAD, R.M., *Interfacial reactions and the fate of heavy metals in soil/water systems*. Journal of the Water Pollution and Control Federation, 1977, vol. 49, n° 5, p. 745.
- JANSSEN, R.P.T., BRUGGENWERT, M.G.M., Van RIEMSDIJK, W.H., *Speciation of heavy metal ions as influenced by interactions of montmorillonite, Al hydroxide polymers and citrate. In Speciation and bioavailability of heavy metals, sulphur, phosphorus and cyanide in soils and sediments*. Edited by H. Rogaar and A.H. van de Heuvel-Pieper, The Netherlands Integrated Soil Research Programme Reports, vol. 7, 1997p. 37-49.

- JO H. Y., BENSON C. H., AND EDIL T. B., *Rate-limited cation exchange in thin bentonitic barrier layers*, Can. Geotech. J. **43**: 370–391 (2006).
- JOHNSON, R.L., CHERRY, J.A., PANKOW, J.F., *Diffusive contaminant transport in natural clay: a field example and implications for clay-lined waste disposal sites*. *Environmental Science & Technology*, 1989, vol. 23, n° 3, p. 340-349.
- JONES, L.H.P., JARVIS, S.C., *The fate of heavy metals*. In *The chemistry of soil processes*. Edited by D.J. Greenland and M.H.B. Hayes, New York: John Wiley & Sons, 1981, p. 593-620.
- JUNGNICKEL C., SMITH D., AND FITYUS S., *Coupled multi-ion electrodiffusion analysis for clay soils*, Can. Geotech. J. **41**: 287–298 (2004).
- KAU P.M.H., BINNING P.J., HITCHCOCK P.W., SMITH D.W., *Experimental analysis of fluoride diffusion and sorption in clays*, *Journal of Contaminant Hydrology* 36_1999.131–151.
- KEHILA, Y. G. MATEJKA, J.P. GOURC, *Géotextiles Géomembranes Produits apparentés. État de l'art, de Présentation de cas concrets d'utilisation : routes, tunnels, installations de stockage de déchets, bassins, Rencontre sur les géosynthétique Montpellier, 12-14 juin 2006*
- KEMPER, W.D., MAASLAND, D.E.L., PORTER, L.K., *Mobility of water adjacent to mineral surfaces*. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1964, vol. 28, p. 164-167.
- KENNEY, T.C., Van VEEN, W.A., SWALLOW, M.A. *et col.*, *Hydraulic conductivity of compacted bentonitesand mixtures*. *Canadian Geotechnical Journal*, 1992, vol. 29, p. 364-374.
- KHATABI H., *l'étude des paramètres hydrogéologique pour la composition du fonctionnement de la station de traitement des lixiviats de la décharge d'ordure menagère d'etueffont (Belford France)*. Thèse de doctorat, UFR , 2002 173 p.
- KING, K.S., QUIGLEY, R.M., FERNANDEZ, F. *et col.*, *Hydraulic conductivity and diffusion monitoring of the Keele Valley landfill liner*, Maple, Ontario. *Canadian Geotechnical Journal*, 1993, vol. 30, p. 124-134.
- KISELEV, A.V., *Non-specific and specific interactions of different electronic structures with solid surfaces*. *Diss. Farady Society*, 1965, vol. 40, p. 205-231.
- KISHK, F.M., HASSAN, M.N., *Sorption and desorption of copper by and from clay minerals*. *Plant and Soil*, 1973, vol. 39, p. 497-505.
- KJELDEN P, CHRISTOPHERSEN M., *Composition of leachate from old landfills in Denmark*. *Waste Management .Res.* 2001;19(3):249-256.
- KLEIN, K., AND SANTAMARINA, J.C., *Methods for broad-band dielectric permittivity measurements (Soil/water mixtures, 5 Hz – 1.3 GHz)*, *Geotech. Testing J., GTJODJ*, 1997 : vol. 20 (2), p.168-178.
- KNIGHT, R., AND ENDRES, A., *A new concept in modeling the dielectric response of sandstones: defining a wetted rock and bulk water system*, *Geophys.*, 1990 :vol. 55(5), p.586- 594
- KNIGHT, R., AND NUR, A., *The dielectric constant of sandstones, 60kHz to 4MHz*, *Geophys.*, 1987 : vol. 52(5), p.644-654.
- KNOLL, M. D., *A petrophysical basis for Ground-penetrating radar and very early time electromagnetics, electrical properties of sand-clay mixtures*, Ph.D. Thesis, University of British Columbia, 1996 : 316 p.

- KORTE, N.E., SKOPP, J., FULLER, W.H. *et al.*, *Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties*. Soil Science, 1976, vol. 122, n° 6, p. 350-359.
- KRAUSKOPF, K.B. *Geochemistry of micronutrients*. In *Micronutrients in Agriculture*. Edited by J.J. Mortvedt *et al.*, Madison: American Society of Agronomy, 1972, p. 7-40.
- LAMBE, T.W. *The permeability of compacted fine-grained soils*. In *ASTM STP 163*. Philadelphia: ASTM, 1954, p. 56-67.
- LAMBE, T.W. *The structure of compacted clay*. Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE, 1958, vol. 84, n° SM2, p. 1654(1)-1654(34).
- LEITE, A.L., PARAGUASSÚ, A.B., ZUQUETTE, L.V., *K⁺ and Cl⁻ diffusion in compacted tropical soils: a liner usage perspective*. Comptes-rendus du 8ème Congrès International Association Internationale de Géologie de l'Ingénieur, Edmonton. Rotterdam : Balkema, 1998, p. 2505-2512.
- LESMES, D.P., AND FRYE, K.M., *Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization of Berea sandstone*, J. Geophys. Res., 2001 : vol. 106(B3), p.4079-4090
- LEWIS, T.E., BROADBENT, F.E., *Soil organic matter complexes: 4. Nature and properties of exchange sites*. Soil Science, 1961, vol. 91, p. 341-348.
- LI, S., AKYEL, C., AND BOSISIO, R.G., *Precise calculation and measurements on the complex dielectric constant of lossy materials using TM010 cavity perturbations techniques*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1981 : vol. MTT-29(10), p.1041-1047
- LI, Y.-H., GREGORY, S., *Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, vol. 38, p. 703-714.
- LOCKNER, D.A., AND BYERLEE, J.D., *Complex resistivity measurements of confined rocks*, J. Geophys. Res., 1985 : vol. 90(B9), p.7837-7847.
- LOW, P.F., *Physical chemistry of clay-water interaction*. Advances in Agronomy, 1961, vol. 13, p. 269-327.
- MALUSIS M. A. and SHACKELFORD C. D., *Predicting Solute Flux through a Clay Membrane Barrier*, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 130, No. 5, May 1, 2004. ©ASCE, ISSN 1090-0241/ 2004/5-477-487.
- MANASSERO, M., PASQUALINI, E., SANI, D., *Properties of compacted clay for waste containment barriers*. Proceedings of the 5th International Landfill Symposium Sardinia '95, Cagliari. Cagliari: CISA, 1995, vol. 2, p. 225-236.
- MANASSERO, M., SANI, D., PASQUALINI, E. *et al.*, *Diffusion and sorption parameters of a natural clay and a processed kaolin*. Proceedings of the 2nd International Congress on Environmental Geotechnics, Osaka. Rotterdam: A.A. Balkema, 1996, vol. 1, p. 269-274.
- MARSHALL, D.J., AND MADDEN, T.R., *Induced polarization, a study of its causes*, Geophys., 1959 :vol. 24(4), p.790-813
- MATRECON, *Lining of waste impoundment and Disposal Facilities*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1980.
- Maxwell, J.C., *A treatise on electricity and magnetism*, 1881 Dover Publ. Inc., 507p.
- McBEAN, E.A., ROVERS, F.A., FARQUHAR, G.J. *Solid waste landfill engineering and design*. New Jersey: Prentice Hall, 1995. 521 p.

- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- McCARTHY, D.F. *Essentials of soil mechanics and foundations. Basic Geotechnics*. 5th edition. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 730 p.
- MCISAAC R. AND ROWE R. K., *Change in leachate chemistry and porosity as leachate permeates through tire shreds and gravel*, Can. Geotech. J. **42**: 1173-1188 (2005).
- McLAREN, R.G., CRAWFORD, D.V., *Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils*. Journal of Soil Science, 1973, vol. 24, p. 443-452.
- MERMINOD V., *Application de l'électro-osmose et de l'électromigration à l'extraction de polluants organiques et inorganiques des sols pollués*, Thèse n°1844, Lausanne, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (1998).
- MESRI, G., OLSON, R.E., *Mechanisms controlling the permeability of clays*. Clays and Clay Minerals, 1971, vol. 19, p. 151-158.
- MITCHELL, J.K., *Fundamentals of soil behaviour*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1993. 437 p.
- MOHAMED, A.M.O., YONG, R.N., *Diffusion of contaminants through clay barrier under acidic condition*, In *The engineering geology of waste storage and disposal, 29th annual conference of the Engineering Group of the Geological Society of London*. Edited by Stephen P. Bentley, London: The Geological Society, 1993, p. 315-326.
- Moss, A.K., Jing, X.D., and Archer, J.S., *Wettability of reservoir rock and fluid systems from complex resistivity measurements*, J. Petroleum Sci. Eng., 2002 : vol. 33, p.75-85.
- MSAKY, J.J., CALVET, R., *Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics*. Soil Science, 1990, vol. 150, n° 2, p. 513-522.
- MURRAY, E.J., RIX, D.W., HUMPHREY, R.D., *Evaluation of clays as linings to landfill*. In *Engineering geology of waste disposal*, Geological Society Engineering, Geology Special Publication n° 11. Edited by Stephen P. Bentley, London: The Geological Society, 1996, p. 251-258.
- MUURINEN, A. *n Diffusion of uranium in compacted sodium bentonite*. Engineering Geology, 1990, vol. 28, p. 359-367.
- NF P 94-051, *Détermination des limites d'Atterberg – Limite de liquidité à la coupelle – Limite de plasticité au rouleau*. Paris: AFNOR, 1993
- NF P94-093 Sols : *reconnaissance et essais - Détermination des références de compactage d'un matériau - Essai Proctor normal*. Essai Proctor modifié Paris: AFNOR 1999
- NF P94-068 Sols : *reconnaissance et essais - Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tache*, Paris: AFNOR 1998
- NF B 35 506 *Qualité des sol – méthodes chimique –détermination du pH*. Paris AFNOR X31C 1994.
- NRA *Earthworks to landfill sites*. North West Region: National Rivers Authority, 1989.
- NYE, P.H., *Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays*. Advances in Agronomy, 1979, vol. 31, p. 225-272.

- O'KONSKI, C. T., *Electric properties of macromolecules V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes*, J. Phys. Chem., 1960 :vol.64, p.605-619.
- OLHOEFT, G.R., *Electrical properties of rocks in The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, (Strens, R.G.J., Editor), Wilsons and Sons, England, 1976 : p.261-278
- OLHOEFT, G.R., *Electrical Properties*, in *Initial Report of the Petrophysics Laboratory*, U.S. Geological Survey Circular 789, Reston, VA, 1979 :p.1-24
- OLHOEFT, G.R., "Nonlinear electrical properties", in *Nonlinear behavior of molecules, atoms and ions in electric, magnetic, or electromagnetic fields*, Neel, L., Ed., Elsevier Science Publishing Co., 1979a : p.395-410
- OLHOEFT, G.R., *Low-frequency electrical properties*, Geophysics, 1985 : vol.50 (12), p.2492-2503
- OLSEN, S.R., KEMPER, W.D., *Movement of nutrients to plant roots.*, *Advances in Agronomy*, 1968, vol. 20, p. 91-151.
- OLSEN, S.R., KEMPER, W.D., van SCHAIK, J.C., *Self-diffusion coefficients of phosphorous in soil measured by transient and steady-state methods*. Soil Science Society of America Proceedings, 1965, vol. 29, p. 154-158.
- PARKHOMENKO, E.I., "Electrical properties of rocks", New York, Plenum, 1967 :314p.
- PATRICK, W.H., MAHAPATRA, I.C., *Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils*. *Advances in Agronomy*, 1968, vol. 29, p. 323.
- PEIRCE, J.J., WITTER, K.A., *Termination criteria for clay permeability testing*. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 1986, vol. 112, n° 9, p. 841-854.
- PHADUNGCHEWIT, Y., *The role of pH and soil buffer capacity in heavy metal retention in clay soils*. PhD Thesis: McGill University, Montreal, 1990. 180 p.
- POLEY, J.P., NOOTEBOOM, J.J., AND DE WAAL, P.J., "Use of V.H.R. dielectric measurements for borehole formation analysis", *Log Analyst*, 1978 : vol. 19(3), p.8-30
- PORTER, L.K., KEMPER, W.D., JACKSON, R.D. *et al.*, *Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content*. Soil Science Society of America Proceedings, 1960, vol. 24, n° 6, p. 400-403.
- POTTER, H.A.B., YONG, R.N., *Waste disposal by landfill in Britain: problems and solutions*. In *The engineering geology of waste storage and disposal*, 29th annual conference of the Engineering Group of the Geological Society of London. Edited by Stephen P. Bentley, London: The Geological Society, 1993, p. 180- 189.
- QUIGLEY, R.M., ROWE, R.K., *Leachate migration through clay below a domestic waste landfill, Sarnia, Ontario, Canada: chemical interpretation and modelling philosophies*. In *Hazardous and industrial solid waste testing and disposal, ASTM STP 933*. Edited by D. Lorenzen, R.A. Conway, L.P. Jackson *et al.*, Philadelphia: ASTM, 1986, vol. 6, p. 93-103.
- QUIGLEY, R.M., YANFUL, E.K., FERNANDEZ, F., *Ion transfer by diffusion through clayey barriers*. In *Geotechnical practice for waste disposal '87*, Geotechnical Special Publication n° 13. Edited by R.D. Woods, New York: ASCE, 1987a, p. 137-158.
- RANKIN D., AND SINGH, R.P., "Effect of clay and salinity on the dielectric properties of rock", J. Geophys. Res., 1985 : vol. 90, p.8793-8800.

- Rapport scientifique, « Stockage des déchets et santé publique. Synthèse et recommandations. Institut de veille sanitaire <http://www.invs.sante.fr/publications/default.htm> » ADEME 1995.
- REVIL, A., AND GLOVER, P.W.J., *Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays*, Geophys. Res. Let., 1998 :vol. 25(5), p.691-694
- RHOADES, J.D. ET OSTER, J.D., *Solute Content. In: A. Klute (Editor), Methods of Soil Analysis, Part1. Physical and Mineralogical Methods. Am. Soc. of Agronomy, Madison, WI, 1986.*, pp. 985-1006
- RINALDI V. A. AND GERMAN A. C., *Ohmic Conductivity of a Compacted Silty Clay*, journal of geotechnical and geoenvironmental engineering, 2002, 824-835.
- RINALDI V. A. AND FRANCISCA F. M., *impedance analysis of soil dielectric dispersion (1 mhz-1 ghz)*, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 125, No. 2, February, 1999. ASCE, ISSN 1090-0241/99/0002-0111-0121.
- ROBIN, M.J.L., GILLHAM, R.W., OSCARSON, D.W., *Diffusion of strontium and chloride in compacted clay-based materials*. Soil Science Society of America Journal, 1987, vol. 51, p. 1102-1108.
- Robinson, D.A., *Measurement of the solid dielectric permittivity of clay minerals and granular samples using time domain reflectometry immersion model*, Vadose Zone J., 2004 : vol. 3, p.705-713
- ROBINSON, R.A., STOKES, R.H. *Electrolyte Solutions*. 2nd edition. London: Butterworths Scientific Publications, 1959. 559 p.
- ROGERS, C.E., *Permeation of gases and vapours in polymers. In Polymer permeability. Edited by J. Comyn, London: Elsevier Applied Science Publication, 1985*, p. 11-74.
- ROTENBERG B., MARRY V., DUFRÊCHE J. F., GIFFAUT E , PIERRE TURQ A., *multiscale approach to ion diffusion in clays: Building a two-state diffusion-reaction scheme from microscopic dynamics*, 2007 Elsevier.Doi:10.1016/ Journal of Colloid and Interface Science 309 (2007) 289-295
- ROWE, R.K., BOOKER, J.R., *1-D Pollutant migration in soils of finite depth. Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, 1985, vol. 111, n° GT4, p. 479-499.
- ROWE, R.K., *Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium: contaminant migration through groundwater – the role of modelling in the design of barriers*. Canadian Geotechnical Journal, 1988, vol. 25, p. 778-798.
- ROWE, R.K., CAERS, C.J., BARONE, F., *Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soils*. Canadian Geotechnical Journal, 1988, vol. 25, p. 108-118.
- ROWE, R.K., BOOKER, J.R., FRASER, M.J. *Program POLLUTE*, Geotechnical Research Center, University of Western Ontario Report. © 1983, 1990, 1994. Distributed by GAEA Environmental Engineering Ltd., 30 Frontenac Road, London, Ontario, Canada.
- ROWE, R.K., QUIGLEY, R.M., BOOKER, J.R. *Clayey barrier systems for waste disposal facilities*. London: Chapman & Hall, 1995. 390 p.
- ROWE, R. K. , CAERS C. J., REYNOLDS G., AND CHAN, C., *Design and construction of the barrier system for the Halton Landfill*, Can. Geotech. J. **37**: 662-675 (2000).
- RUFFET, C., *La conductivité électrique complexe dans quelques roches crustales*, Thèse de doctorat, ULP Strasbourg I, 1993 : 229p.

SABBURGH, J., BALL, J.A.R., AND HANCOCK, N.H., *Dielectric behavior of moist swelling clay soils at microwave frequencies*, IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing, vol. 35(3), 1997 :p. 784-787

SALIM, I.A., *Modeling the sorption and transport of heavy metals through landfill clay liners*. PhD Thesis: Wayne State University, Detroit, 1994. 236 p.

SANTILLAN-MEDRANO, J., JARINAK, J.J. *The chemistry of lead and cadmium in solid phase formation*. Soil Science Society of America Proceedings, 1975, vol. 39, p. 851-856.

SAREMKALALI. H. S., *Interaction de l'eau avec les colloïdes minéraux*, Thèse n° 783, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne. (1989)176 p

SCHINDLER, P.W. Surface complexation. In *Metal ions in biological systems*. Edited by Helmut Sigel, New York: Marcel Dekker, 1984, vol. 18, p. 105-135.

SCHWEICH, D., SARDIN M., *Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns – a review*. Journal of Hydrology, 1981, vol. 50, p. 1-33.

Scott, J.H., Carroll, R.D., and Cunningham, D.R., : *Dielectric constant and electrical measurements of moist rock : a new laboratory method*, J. Geophys. Res., 1967 vol. 72(20); p.5101-5115.

SEN, P.N., *Electrolytic conduction past arrays of charged insulating spheres*, J. Chem. Phys., 1987 :vol. 87(7), p.4100-4107

SHACKELFORD, C.D., *Diffusion of inorganic chemical wastes in compacted clay*. PhD Thesis: University of Texas, Austin, 1988. 449 p.

SHACKELFORD, C.D., *Diffusion of contaminants through waste containment barriers*. In Transportation Research Record 1219. Washington: Transportation Research Board, National Research Council, 1989, p.169-182.

SHACKELFORD, C.D., DANIEL, D.E., LILJESTRAND, H.M., *Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soil*. Journal of Contaminant Hydrology, 1989, vol. 4, p. 241-273.

SHACKELFORD, C.D., DANIEL, D.E. *Diffusion in saturated soil. I: Background*. Journal of Geotechnical Engineering, 1991a, vol. 117, n° 3, p. 467-484.

SHACKELFORD, C.D., DANIEL, D.E., *Diffusion in saturated soil. II: Results for compacted clay*. Journal of Geotechnical Engineering, 1991b, vol. 117, n° 3, p. 485-506.

SHACKELFORD, C.D. *Contaminant transport*. In Geotechnical practice for waste disposal. Edited by D.E. Daniel, London: Chapman & Hall, 1993, p. 33-65.

SHACKELFORD, C. D., *Waste-soil interactions that alter hydraulic conductivity. In Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil*, ASTM STP 1142. Edited by David E. Daniel and Stephen J. Trautwein, Philadelphia: ASTM, 1994, p. 111-168.

SHACKELFORD, C.D., COTTEN, T.E., ROHAL, K.M. *et al.*, *Acid buffering a high pH soil for zinc diffusion*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1997, vol. 123, n° 3, p. 260-271.

SHACKELFORD C. D AND ROWE R. K., *Contaminant transport modeling.*, Proceedings of the third international Congress on Environmental Geotechnics Lisbona, Portugal, 7-11 Sept. Sêco et Pinto Ed. Balkema, Rotterdam, pp939-956, (1998).

SHACKELFORD C. D. AND LEE J.-M., *Analyzing Diffusion by Analogy with Consolidation*, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 131, No. 11, November 1, 2005. ©ASCE, ISSN 1090-0241/ 2005/11-1345-1359.

SHAKOOR, A., COOK, B., *The effect of stone content, size, and shape on the engineering properties of a compacted silty clay*. Bulletin of Association of Engineering Geologists, 1990, vol. 27, n° 2, p. 245-253.

SHAW, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*, Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd., 1992 : 236 p.

SHELLEY, T.L., DANIEL, D.E., *Effect of gravel on hydraulic conductivity of compacted soil liners*. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 1993, vol. 119, n° 1, p. 54-68.

SHEN, L.C., MAROUNI, H., ZHANG, Y. X., and Shi, X. D., *Analysis of the paralleldisk sample holder for dielectric permittivity measurement*, IEEE 1987 Trans. Geosci. Remote Sensing, GE-25(5), p.534-540

SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press, 1984. 234 p.

SRIDHARAN, A., RAO, S.M., GAJARAJAN, V.S., *Effect of sulfate contamination on the volume change behavior of bentonite*. In Physico-chemical aspects of soil and related materials, ASTM STP 1095. Edited by K.B. Hodinott and R.O. Lamb, Philadelphia: ASTM, 1990, p. 60-68.

STERN, O., *Zur Theorie der electrolytischen Doppelschicht*, Z. Elektrochemie, 1924 :vol. 30, p.508-516

STERRIT, R.M., LESTER, J.N., *Interactions of heavy metal with bacteria*. In The science of the total environment, 1980, vol. 14, p. 5-17.

STOREY, J.M.E., PEIRCE, J.F., *Influence of changes in methanol concentration on clay particle interactions*. Canadian Geotechnical Journal, 1989, vol. 26, p. 57-63.

STUMM, W. *Aquatic chemical kinetics. Reactions rates of processes in natural waters*. New York: John Wiley & Sons, 1990. 545 p.

TAYLOR, S., AND BARKER, R., "Resistivity of partially saturated Triassic sandstone", Geophys. Prospect., 2002 : vol. 50(6), p. 603-613.

THORNTON, S.F., LERNER, D.N., BRIGHT, M.I. *et al.* The role of attenuation in landfill liners. In *Proceedings of the 4th International Landfill Symposium Sardinia '93, Cagliari*. Cagliari: CISA, 1993, p. 407-416.

TOPP, G.C., DAVIS, J.L., AND ANNAN, A.P., "Electromagnetic determination of soil water content: measurement in coaxial transmission lines", Water Resour. 1980 : Res., vol. 16, p.574-582

TYLER, L.D., McBRIDE, M.B., *Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns*. Soil Science, 1982, vol. 134, n° 3, p. 198-205.

Ulrich, C., and Slater, L.D., : *Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands*, Geophys., 2004 vol. 69(3), p.762-771

UNUABONAH E.I., OLU-OWOLABI B.I., ADEBOWALE K.O., OFOMAJA A.E., *Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution by tripolyphosphate -impregnated Kaolinite Clay*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 292, Issues 2-3, 15 January 2007, pp. 202-211

UPPOT, J.O., STEPHENSON, R.W., *Permeability of clays under organic permeants*. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 1989, vol. 115, n° 1, pp. 115-131.

VAN BREEMEN, N., WIELEMAKER, W.G., *Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils: I. The contribution of minerals and aqueous carbonate to pH buffering*. Soil Science Society of America Proceedings, 1974, vol. 38, p. 55-60.

VAN OLPHEN, H. *An introduction to clay colloid chemistry*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1977, 318 p.

Van SCHAİK, J.C., KEMPER, W.D., *Chloride diffusion in clay-water systems*. Soil Science Society of America Proceedings, 1966, vol. 30, pp. 22-25.

VAN SCHAİK, J.C., KEMPER, W.D., OLSEN, S.R., *Contribution of adsorbed cations to diffusion in clay water systems*. Soil Science Society of America Proceedings, 1966, vol. 30, pp. 17-22.

VIEIRA DOS SANTOS A. C., MASINI J. C., *Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) et Cu(II) from wastewater sample coating industry by adsorption onto vermiculite*. Applied Clay Science, Volume 37, Issues 1-2, June 2007, Pages 167-174

VINEGAR, H.J., AND WAXMAN, M.H., "Induced polarization of shaly sands", Geophys., 1984 : vol.49(8), pp.1267-1287

WAXMAN, M.H., AND SMITS, L.J.M., "Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands", SPE J., 1968 :p.107-122.

WEBER, W.J., Mc GINLEY, P.M., KATZ, L.E. *Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport*. Water Ressources, 1991, vol. 25, n° 5, p. 499-528.

WELLER, A., URBAN, C., AND SCHONART, J., "Saturation and contamination dependence of electrical properties in the MHz range", SAGEEP Proceedings, Environmental and Engineering Geophysical Society, 1999 : pp.473-479.

WEST, L.J., HANDLEY, K.Y., HUANG, Y., AND POKAR, M., "Radar frequency dielectric dispersion in sandstone: implications for determination of moisture and clay content", Water Resour. Res., 2003 : vol. 39(2), p.1026.

Wildenschild, D., Roberts, J.J., and Carlberg, E.D, "Electrical properties of sand/clay mixtures: the effect of microstructure", SEG Int. Exposition and 69th Annual Meeting, Houston, TX, October 31-November 5, 1999.

WILLIAMS, P.T. *Waste treatment and disposal*. New York: John Wiley & Sons, 1998. 417 p.

YANFUL, E.K. *Heavy metal migration through clay below a domestic waste site*. PhD Thesis: The University of Western Ontario, London, 1986. 355 p.

YANFUL, E.K., QUIGLEY, R.M., NESBITT, H.W., *Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada - 2: Metal partitioning and geotechnical implications*. Applied Geochemistry, 1988, vol. 3, p. 623- 629.

YONG, R.N., MOHAMED, A.M.O., WARKENTIN, B.P., *Principles of contaminant transport in soils*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992. 327 p.

YONG, R.N., PHADUNGCHWIT, Y., *pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils*. Canadian Geotechnical Journal, 1993, vol. 30, p. 821-833.

YONG, R.N., WARITH, M.A., BOONSINSUK, P., *Migration of leachate solution through clay liner and substrate*. In Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal, vol. 6, ASTM STP 933. Edited by D. Lorenzen, R.A. Conway, L.P. Jackson et al., Philadelphia: ASTM, 1986, p. 208-225.

YONG, R.N., WARKENTIN, B.P., *Contaminant-soil interaction: depletion of soil buffering capacity*. Proceedings of the Centennial Symposium on Management of Waste Contamination of Groundwater, Canadian Society for Civil Engineering, Montréal, 1987, p. 225-237.

YOUNG, R. N., WARKENTIN, B. P., *Soil properties and behaviour*, Elsevier 1975, 241 p.

YU X. AND DRNEVICH V. P., *Soil Water Content and Dry Density by Time Domain Reflectometry*, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 130, No. 9, September, 2004. ©ASCE, ISSN 1090- 0241/2004.

ZAKRI, T., *"Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de matériaux poreux en vue de l'estimation de leur teneur en eau : modèles de mélange et résultats expérimentaux"*, Thèse de doctorat de l'INPG, Grenoble, France, 1997 : 251p.

Les résultats d'adsorption obtenus sur les deux sols ont été ajustés en utilisant les modèles Freundlich et Langmuir sous la forme linéaire comme le montrent les équations suivantes :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{c_s K_L} + \frac{c_e}{c_s} \quad (\text{Langmuir linéaire}) \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + n_f \text{Log}c_e \quad (\text{Freundlich linéaire}) \quad (\text{A.2})$$

A.1 Zinc :

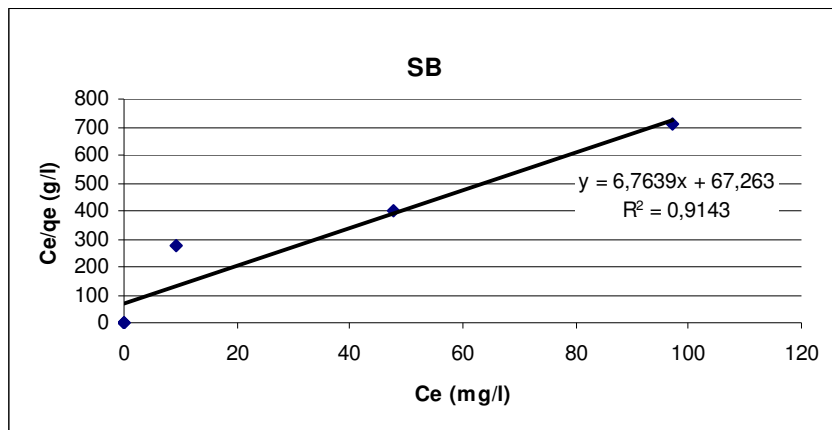


Figure A.1 - Ajustement de l'adsorption du zinc par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

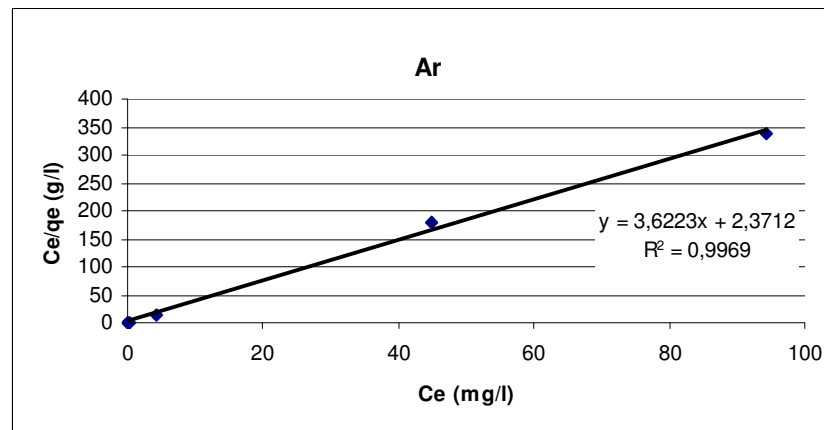


Figure A.2 - Ajustement de l'adsorption du zinc par l'Argile avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

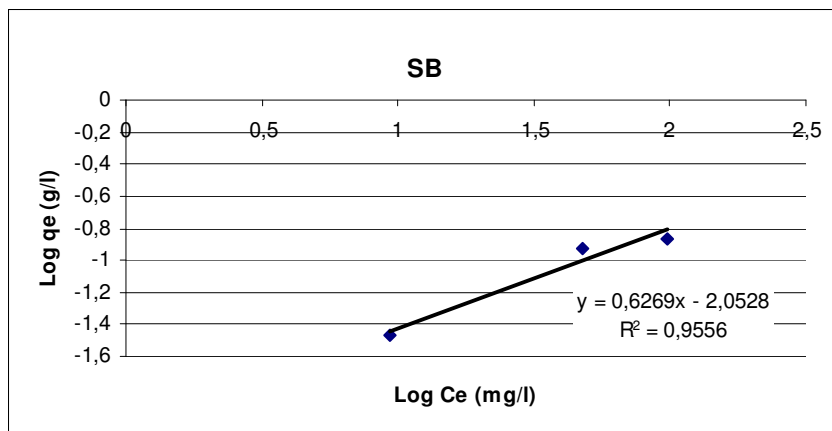


Figure A.3 : Ajustement de l'adsorption du zinc par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

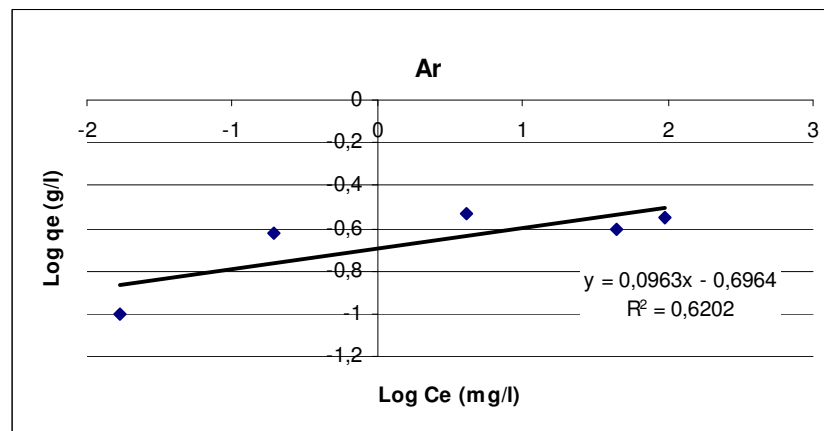


Figure A.4 : Ajustement de l'adsorption du zinc par l'Argile avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

A.2 Plomb :

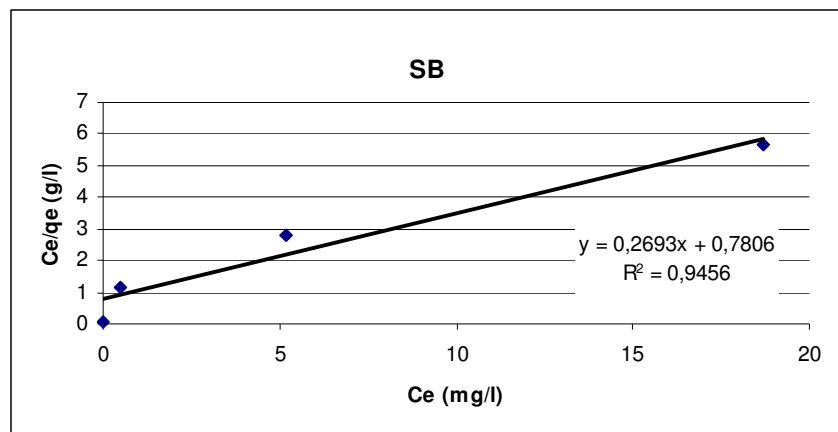


Figure A.5 - Ajustement de l'adsorption du Plomb par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

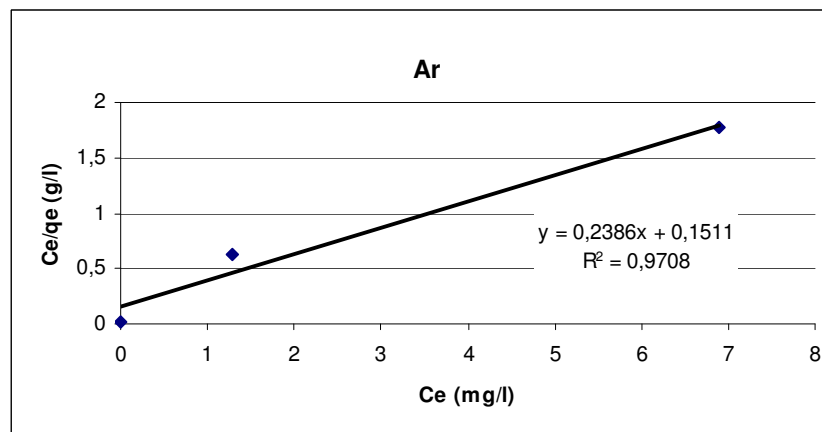


Figure A.6 - Ajustement de l'adsorption du Plomb par l'Argile avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

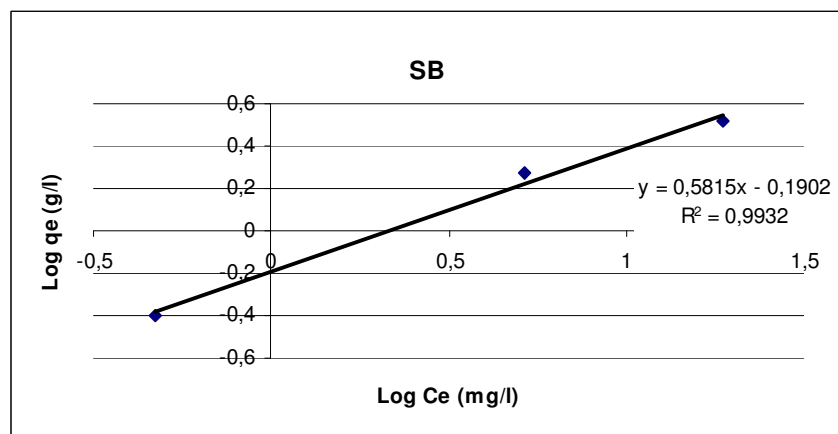


Figure A.7 : Ajustement de l'adsorption du Plomb par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

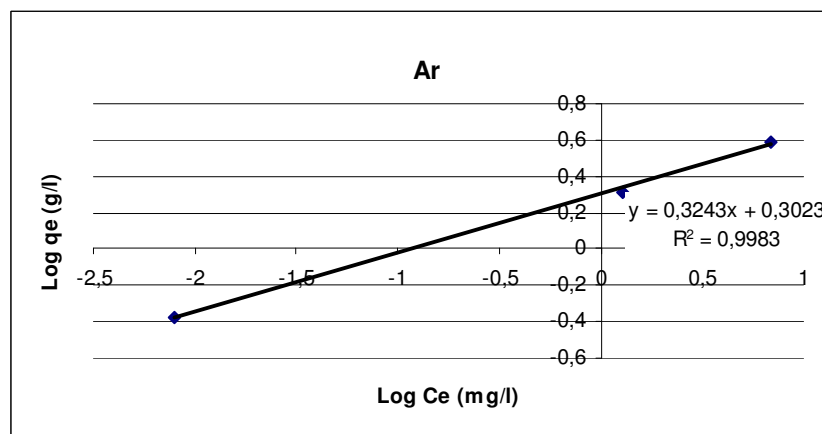


Figure A.8 : Ajustement de l'adsorption du Plomb par l'Argile avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

A.3 Cuivre :

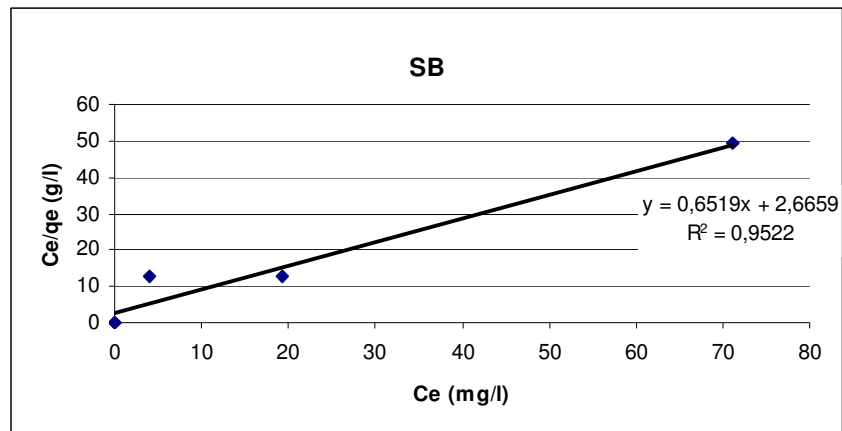


Figure A.9 - Ajustement de l'adsorption du Cuivre par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

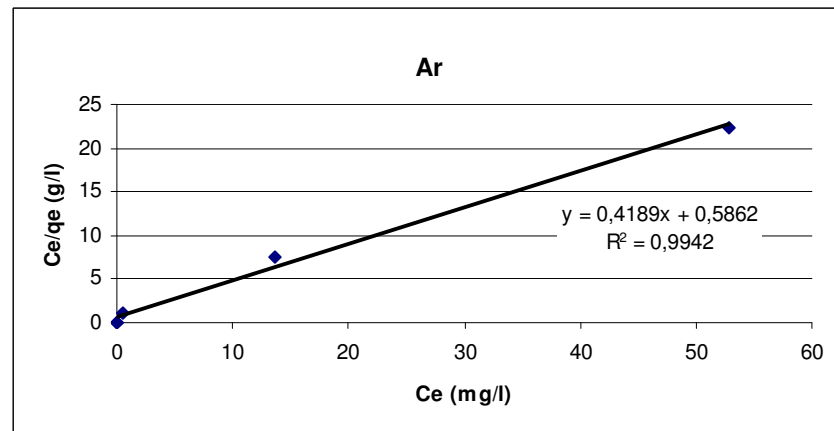


Figure A.10 - Ajustement de l'adsorption du Cuivre par l'Argile avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

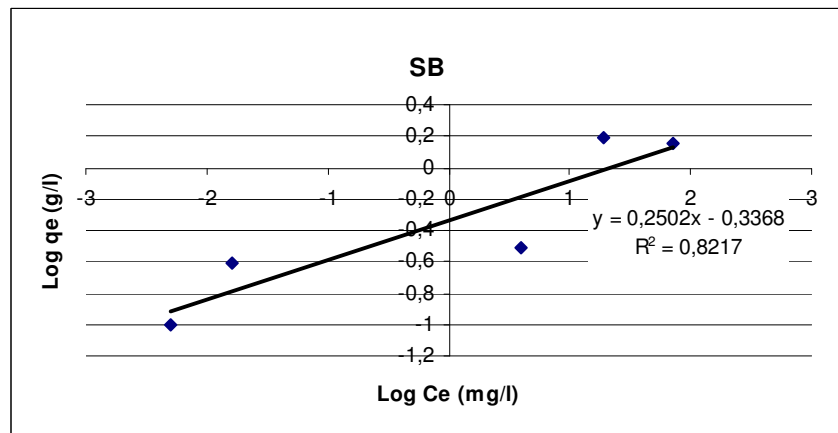


Figure A.11 : Ajustement de l'adsorption du Cuivre par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

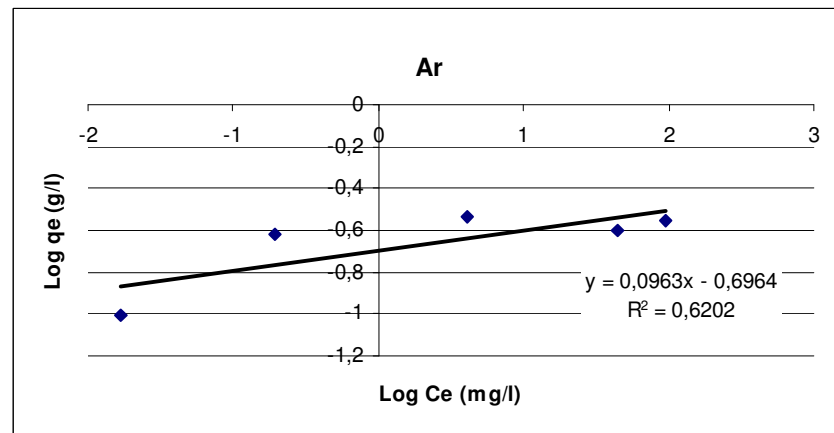


Figure A.12 : Ajustement de l'adsorption du cuivre par l'Argile avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

A.3 Cadmium :

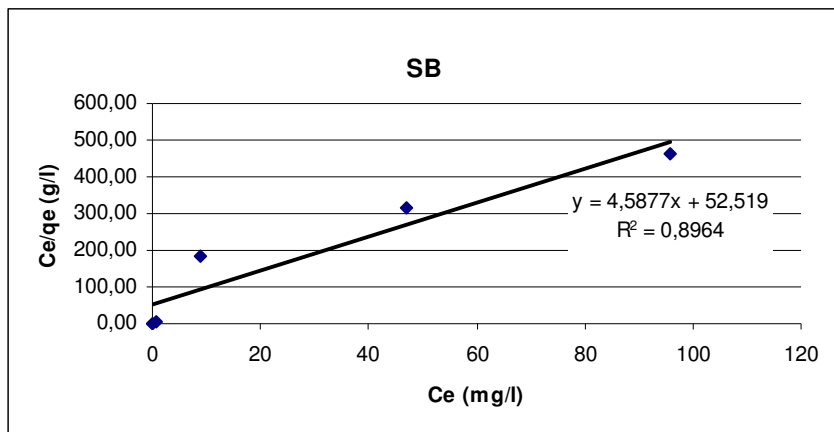


Figure A.13 - Ajustement de l'adsorption du Cd par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

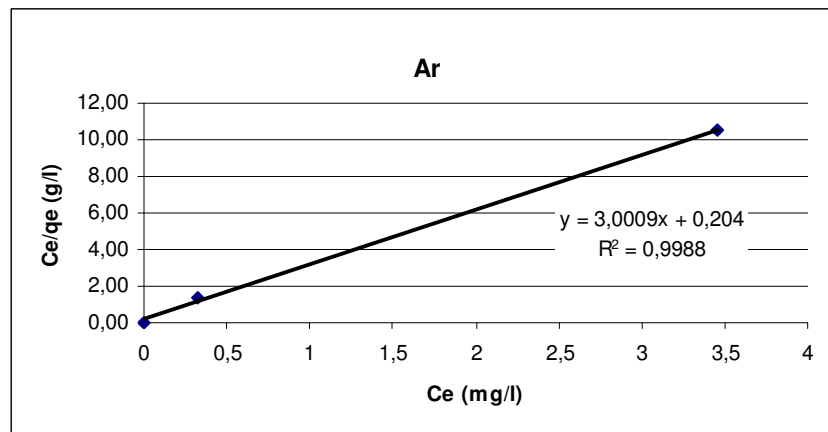


Figure A.14 - Ajustement de l'adsorption du Cd par l'Argile avec l'isotherme de Langmuir sous forme linéaire.

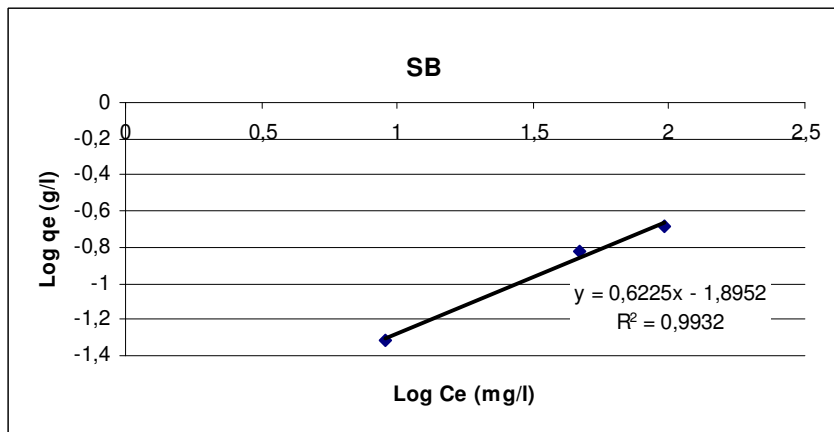


Figure A.15 : Ajustement de l'adsorption du Cd par (Sable + Bentonite) avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

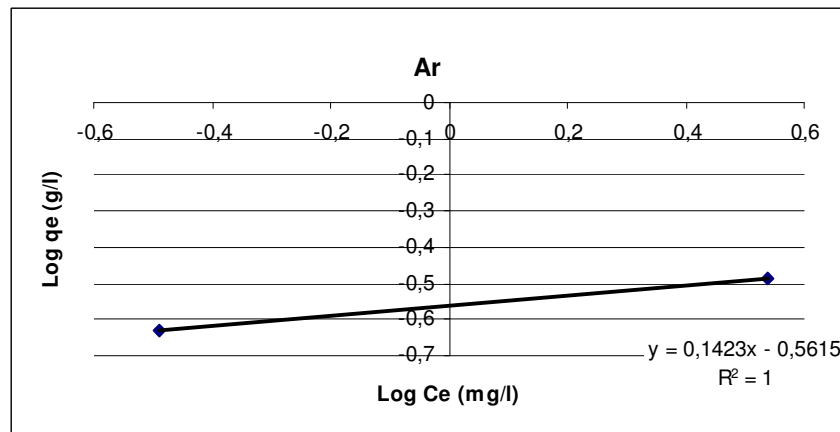


Figure A.16 : Ajustement de l'adsorption du Cd par l'Argile avec l'isotherme de Freundlich sous forme linéaire.

Dans cette partie un bilan total de tous les éléments présents dans les lixiviats a été effectué, nous l'avons exprimé en taux concentration qui est le rapport entre la différence entre concentration finale et initiale de solution et entre la concentration initiale de la solution, se tau peut prendre une valeur positive ou négative, qui représente soit fixation ou relargage des l'élément. Les figures B.1 à B.10 représentent ces résultats pour les différentes dilutions et les deux matériaux.

$$T(\%) = \frac{C_f - C_i}{C_i} \quad (B.1)$$

C_i : Concentration initiale de l'élément,

C_f : Concentration finale de l'élément,

Ce travail a été effectué au *Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, Nantes France* sous la direction de M^r Denis François.

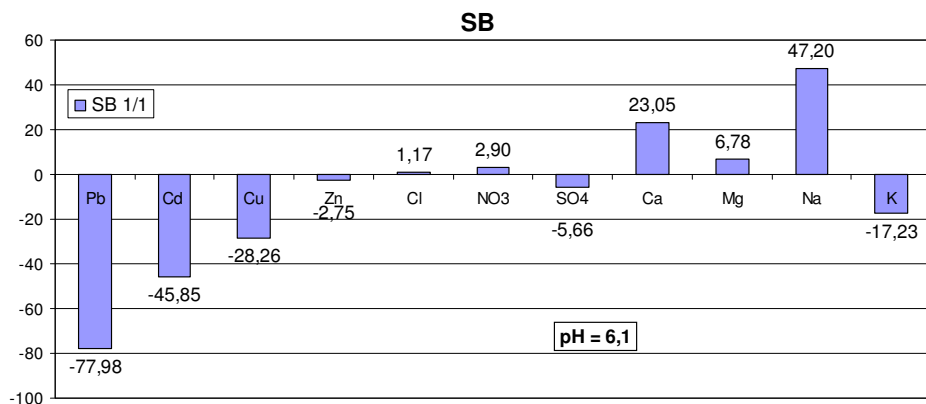


Figure B.1 – Taux d’adsorption sur SB dilution (1 :1)

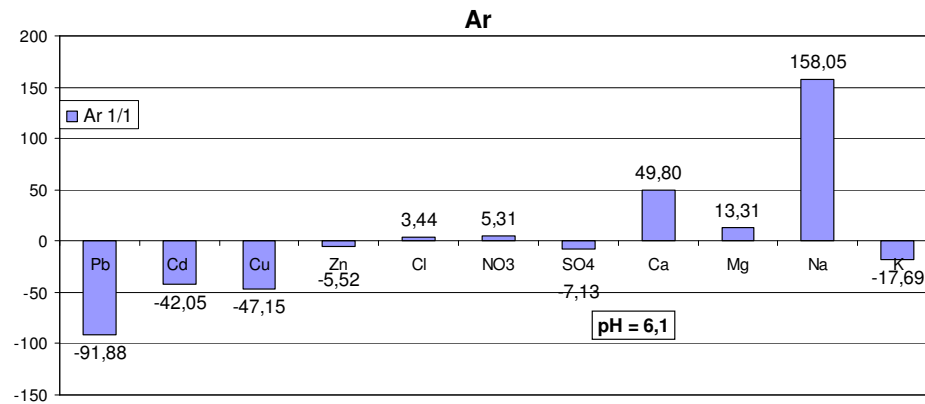


Figure B.2 – Taux d’adsorption sur Ar dilution (1 :1)

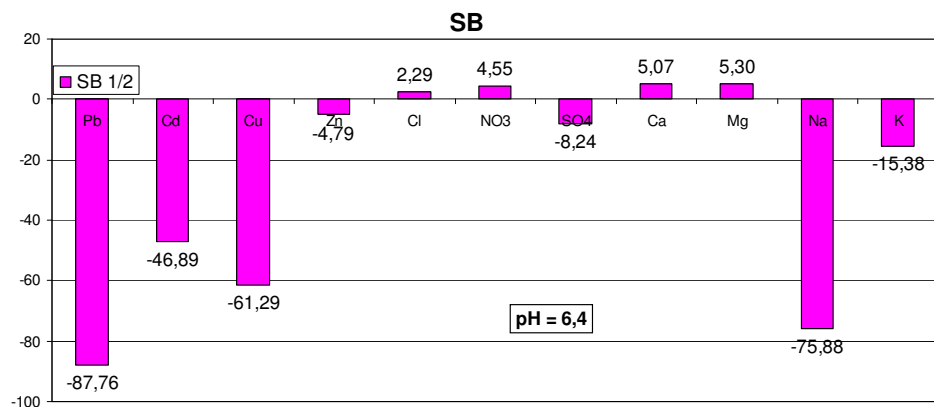


Figure B.3 – Taux d’adsorption sur SB dilution (1 :2)

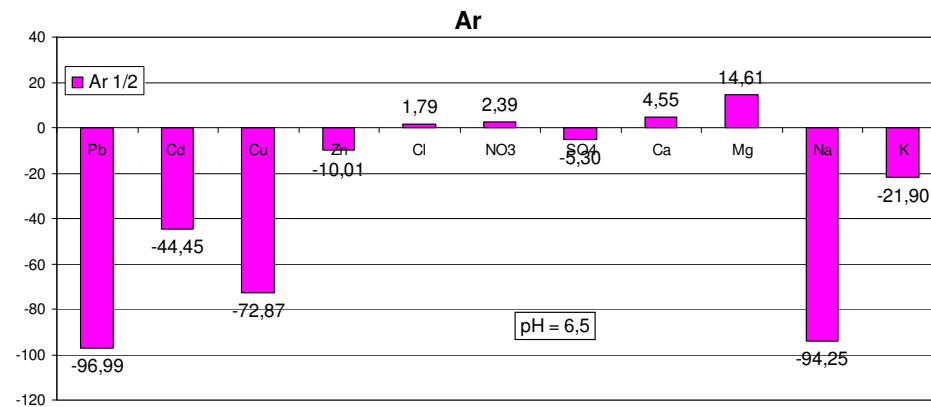


Figure B.4 – Taux d’adsorption sur Ar dilution (1 :2)

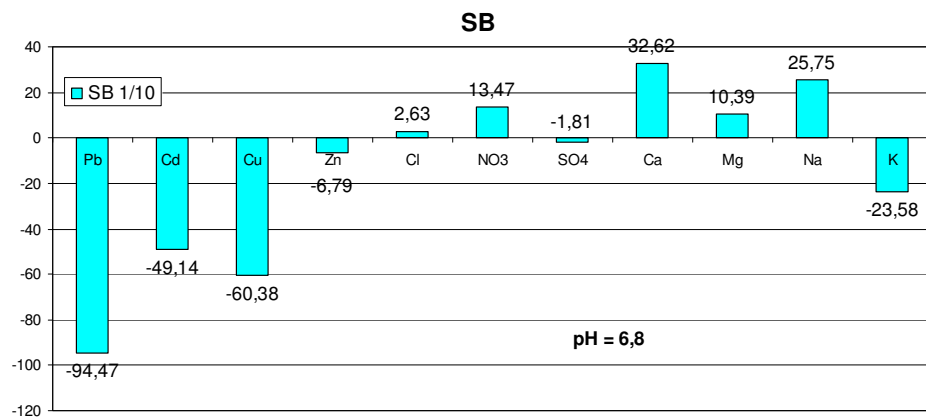


Figure B.5 – Taux d’adsorption sur SB dilution (1 :10)

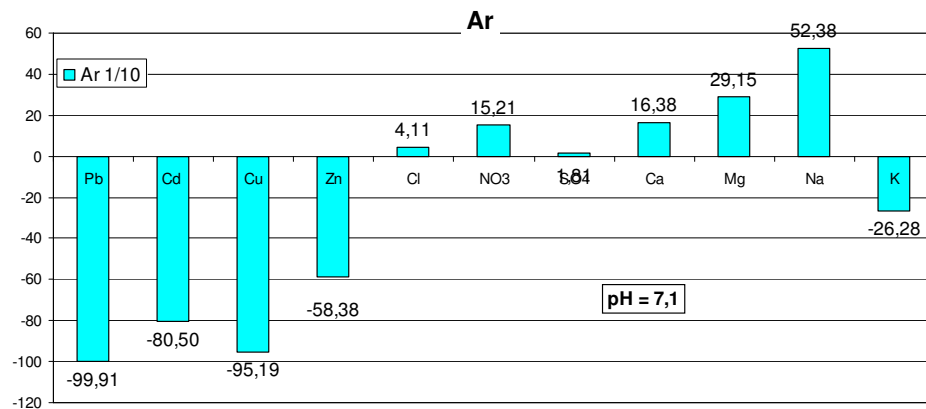


Figure B.6 – Taux d’adsorption sur Ar dilution (1 :10)

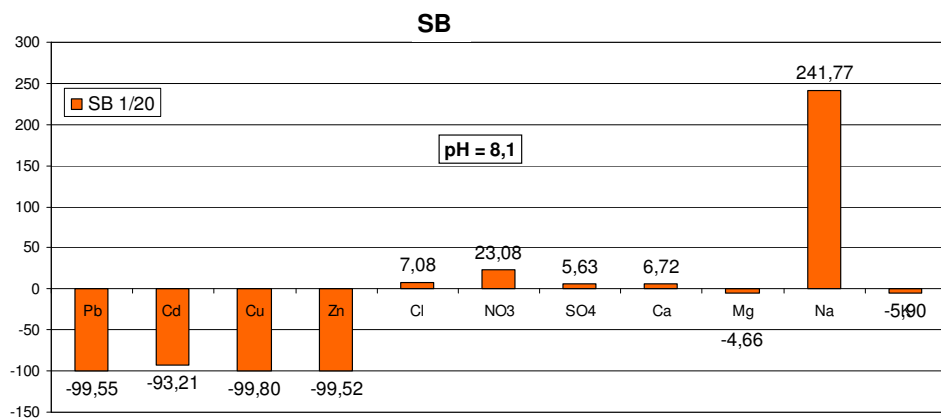


Figure B.7 – Taux d’adsorption sur SB dilution (1 :20)

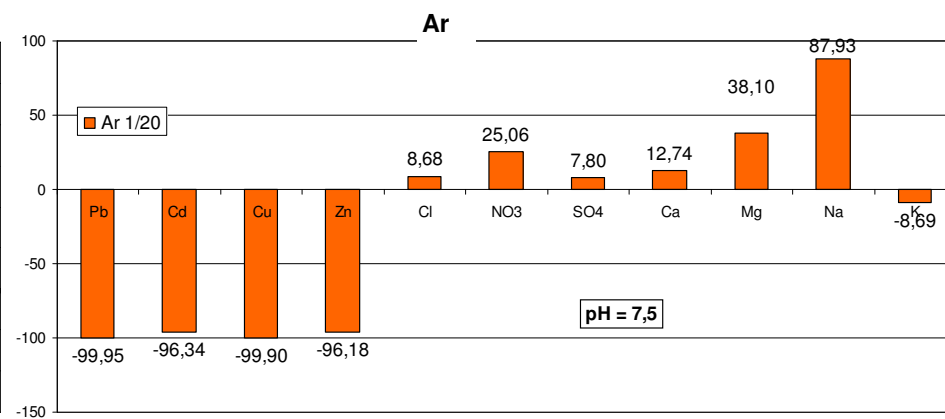


Figure B.8 – Taux d’adsorption sur Ar dilution (1 :20)

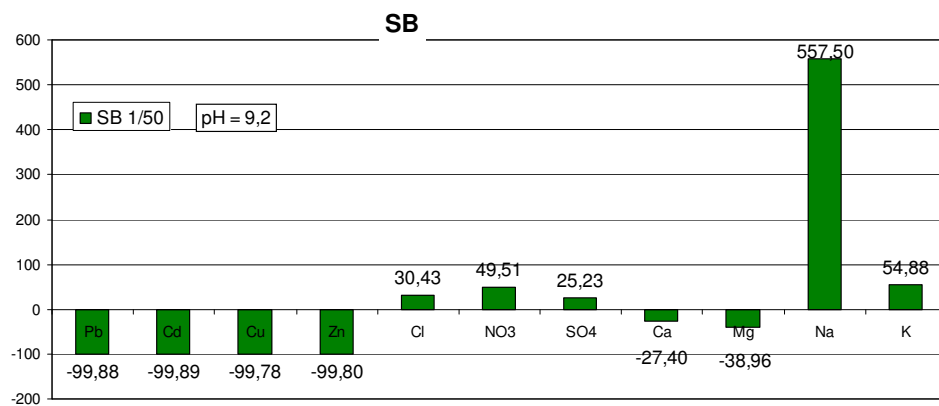


Figure B.5 – Taux d’adsorption sur SB dilution (1 :10)

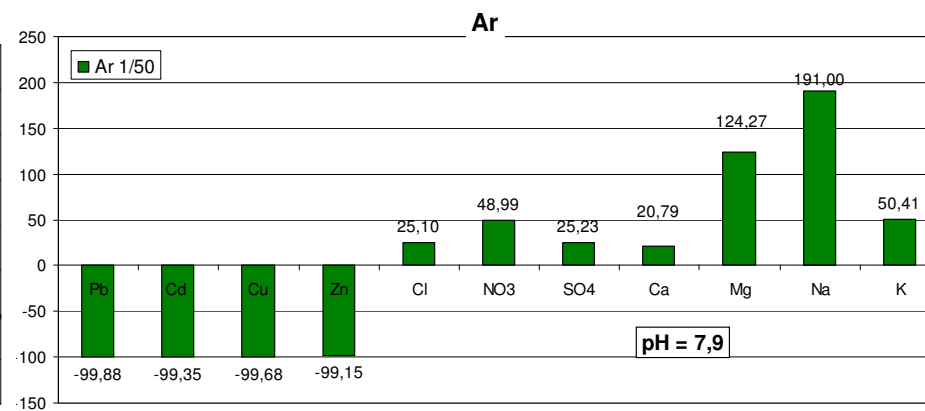


Figure B.6 – Taux d’adsorption sur Ar dilution (1 :10)

Dans cette annexe, nous donnons les résultats obtenus par le perméamètre à paroi flexible sur le mélange sable bentonite compacté au l'optimum Proctor et utilisant plusieurs configurations :

- variation de la contre pression ;
- variation du gradient hydraulique ;
- variation la pression de confinement ;

Tableau C.1 : résultats obtenus

	U_e (KPa)	U_s (KPa)	σ_3 (KPa)	σ_3' (KPa)	k_e (m/s)	K_s (m/s)
Configuration I	70	50	100	40	$8,88 \times 10^{-11}$	$1,07 \times 10^{-10}$
Configuration II	120	100	150	40	$9,59 \times 10^{-11}$	$9,83 \times 10^{-11}$
Configuration III	140	100	150	40	$8,65 \times 10^{-11}$	$8,65 \times 10^{-11}$
Configuration IV	160	100	170	40	$8,26 \times 10^{-11}$	$8,26 \times 10^{-11}$
Configuration V	180	100	180	40	$12,6 \times 10^{-11}$	$12,6 \times 10^{-11}$
Configuration VI	180	100	240	100	$4,21 \times 10^{-11}$	$4,28 \times 10^{-11}$
Configuration VII	180	100	440	300	$2,49 \times 10^{-11}$	$2,57 \times 10^{-11}$
Configuration VIII	180	100	840	700	$1,01 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^{-11}$

Ce travail à été réalisé au Laboratoire Mécanique Physique et Géoscience, de l'Université le Havre France sous la direction de Mr Saïd TAÏBI

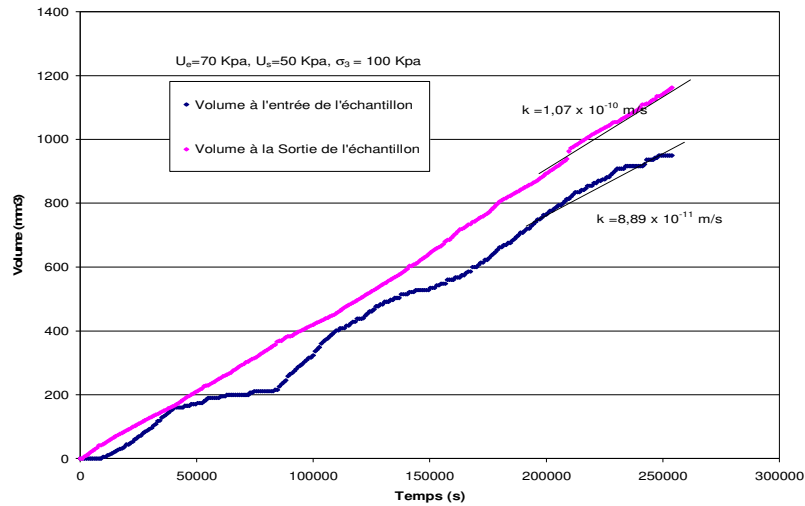


Figure C.1 – Configuration I

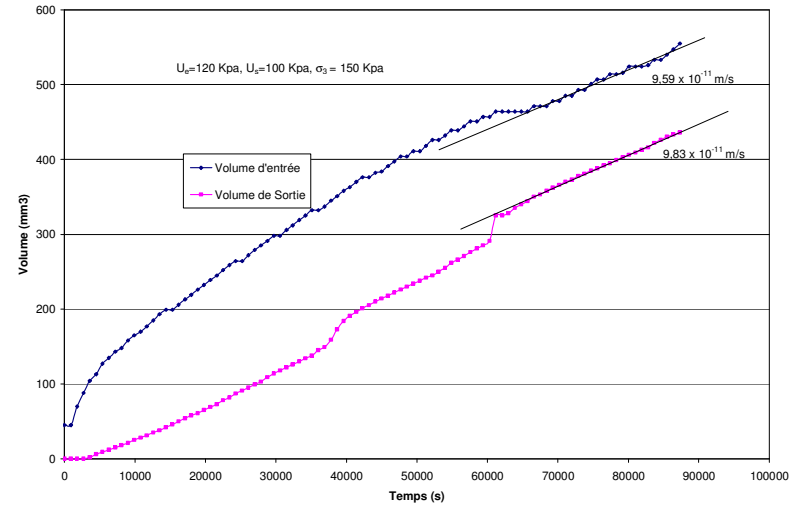


Figure C.2 – Configuration II

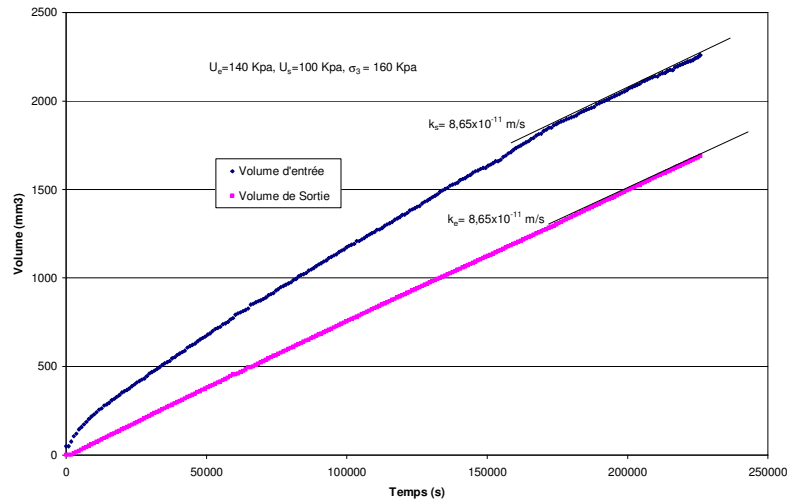


Figure C.3 – Configuration III

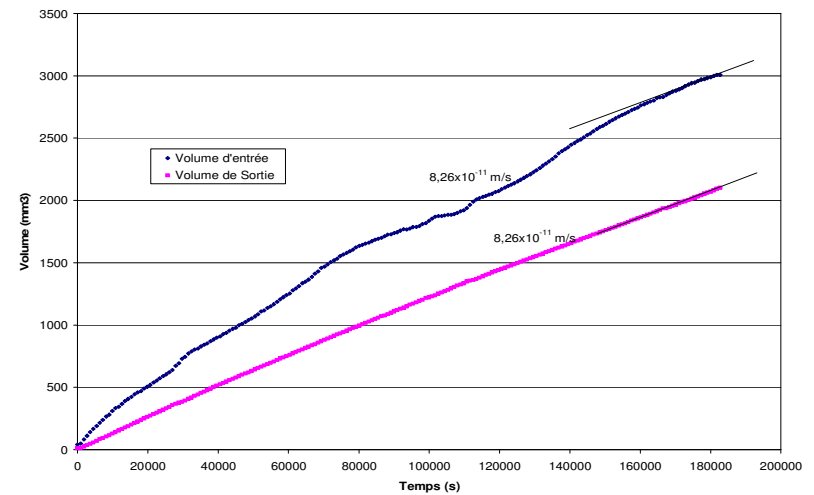


Figure C.4 – Configuration IV

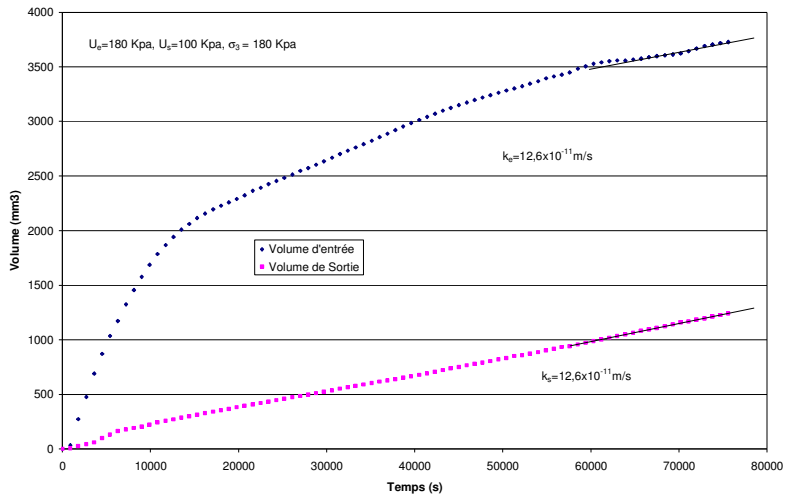


Figure C.1 – Configuration I

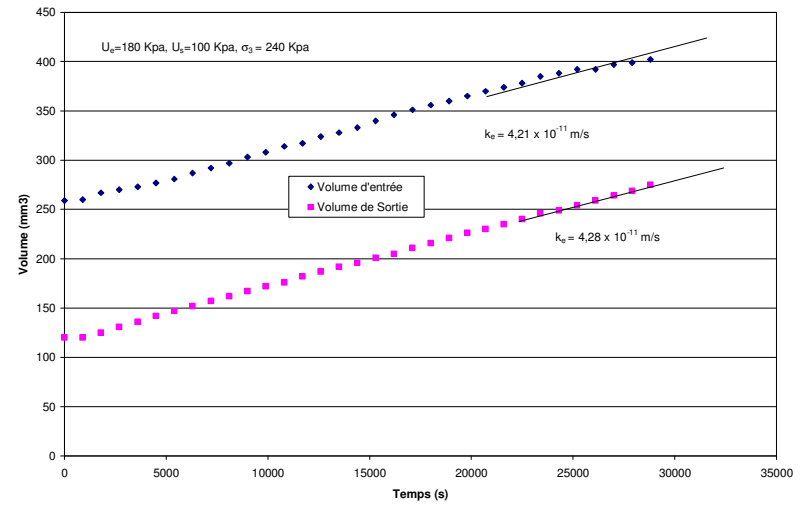


Figure C.2 – Configuration II

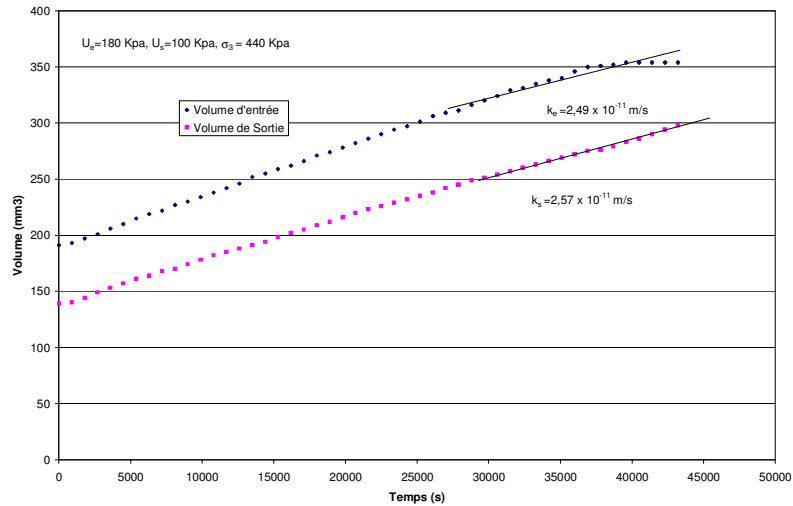


Figure C.3 – Configuration III

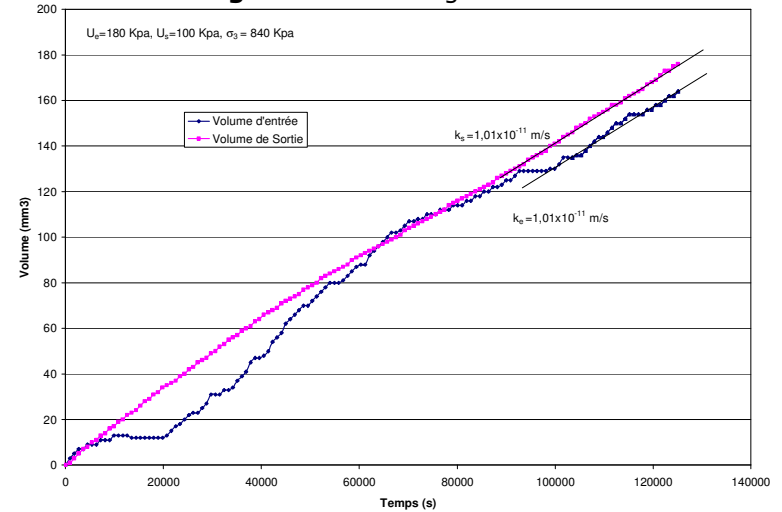


Figure C.4 – Configuration IV

D.1. Présentation de l'exemple :

Dans cette annexe, nous présentons la démarche utilisée dans l'ajustement d'un nuage de points obtenu par essai de diffusion représenté dans la figure D.1 par le code CAST3M. Le choix d'un ajustement par méthode numérique est justifié par les conditions aux limites de la cellule où les flux massique est nul à sa base. Les solutions analytique de l'équation de transport ne sont pas valables dans ce cas de figure. La figure D.2 représente le maillage utilisé pour modéliser cette cellule. Le but c'est de chercher le coefficient de diffusion de cet essai par Cast3m

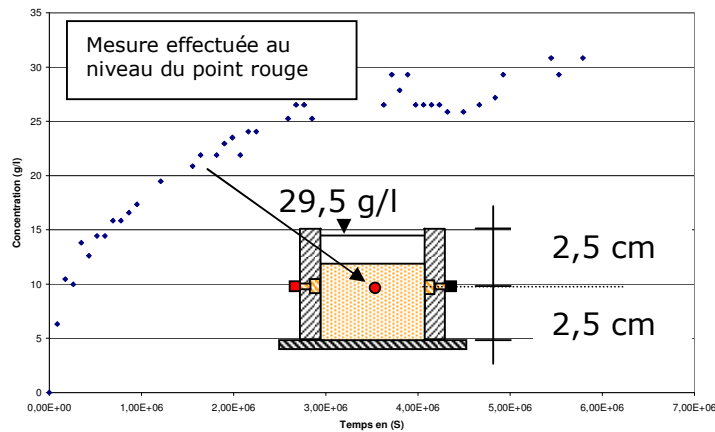


Figure D.1 : Evolution de la concentration en fonction du temps de l'essai de diffusion.

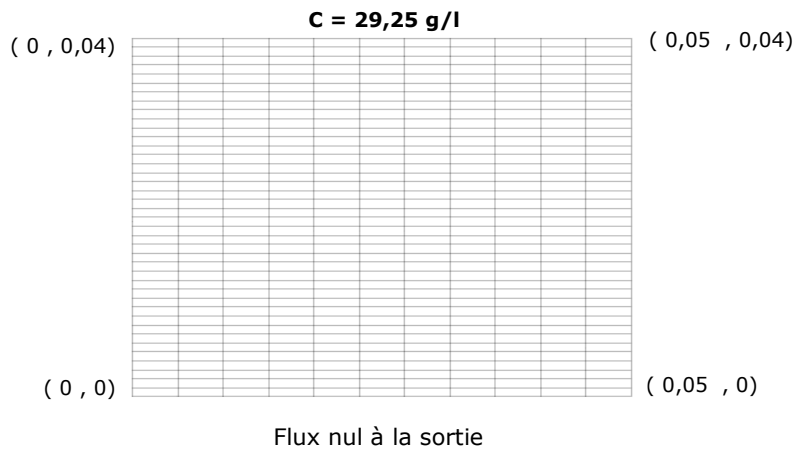


Figure D.2 : Maillage utilisé dans le code Cast3m Dans l'ajustement de l'essai de diffusion

C.2. Fichier de données

```

* fichier : Petite_cellule.dgibi
*-----
GRAPH = 'O' ;
'OPTI' 'ECHO' 0 ;
CRIT1 = 1.D-6 ;
'SAUT' 'PAGE' ;
*-----
*
*-----
* Options generales
*-----
*
'OPTI' 'DIME' 2 'ELEM' 'QUA4' ;
'OPTI' 'ISOV' 'SURF' ;
*
*=====
* MAILLAGE
*=====
*
*- Création des points supports du
contour du domaine, et des droites
*- passant par les centres et les faces
pour le post-traitement.
*
L = 42.D-3 ;
LS2 = L / 2.D0 ;
H = 50.D-3 ;
HS2 = H / 2.D0 ;
X0 = 0.D0 ;
X1 = X0 + L ;
Y0 = 0.D0 ;
Y1 = Y0 + H ;
INUMX = 25 ;
INUMY = 5 ;
INUM1 = INUMX - 1 ;
Y01 = Y0 + Y1 * 0.5D0 ;
DX = X1 - X0 / INUMX ;
DX1 = DX / 2.D0 ;
XG = X0 + DX1 ;
XD = X1 - DX1 ;
*
A1 = X0 Y0 ;
A3 = X1 Y0 ;
D1 = X0 Y1 ;
D3 = X1 Y1 ;
B1 = X0 Y01 ;
B3 = X1 Y01 ;
C1 = XG Y01 ;
C3 = XD Y01 ;
P6 = LS2 Y01 ;
*
*- Création des DROITES frontieres
*
DRBAS = A3 'DROI' INUMX A1 ;
DRGAU = A1 'DROI' INUMY D1 ;
DRHAU = D1 'DROI' INUMX D3 ;
DRDRO = D3 'DROI' INUMY A3 ;
PELIM = DX1 / (5. * INUMX) ;
*
*- Creation maillage GEOMETRIQUE
*
PTOT1 = 'DALL' DRBAS DRGAU DRHAU DRDRO ;
PTOT2 = 'ORIE' PTOT1 ;
*
*Creation maillage HYBRIDE y compris
sous-objets (cond. limites)
*
DRMID = B1 'DROI' INUMX B3 ;
DRMIC = C1 'DROI' INUM1 C3 ;
EXT1 = 'MANU' 'POI1' B1 ;
*
QFTOT= 'CHAN' PTOT2 QUAF ;
QFGAU= 'CHAN' DRGAU QUAF ;
QFDRO= 'CHAN' DRDRO QUAF ;
QFHAU= 'CHAN' DRHAU QUAF ;
QFBAS= 'CHAN' DRBAS QUAF ;
*
ELIM PELIM (QFTOT ET QFGAU ET QFDRO
ET DRMID ET DRMIC ET EXT1) ;
*
*=====
* INITIALISATIONS
*=====
*
*= MODELISATION =
*-----
MODHYB = 'MODL' QFTOT 'DARCY'
'ISOTROPE' ;
MODDRO = 'MODL' QFDRO 'DARCY'
'ISOTROPE' ;
MODGAU = 'MODL' QFGAU 'DARCY'
'ISOTROPE' ;
MODHAU = 'MODL' QFHAU 'DARCY'
'ISOTROPE' ;
MODBAS = 'MODL' QFBAS 'DARCY'
'ISOTROPE' ;
CHYB1 = 'DOMA' MODHYB 'SURFACE'
;
CHYB2 = 'DOMA' MODHYB 'NORMALE'
;
CEDRO = DOMA MODDRO 'CENTRE' ;
CEHAU = DOMA MODHAU 'CENTRE' ;
CEBAS = DOMA MODBAS 'CENTRE' ;
CETOT = CEDRO et CEHAU et CEBAS ;
*
*-----
*= Donnees physiques =
*-----
*
T0 = 0.D0 ; T1 = 2925.D-2 ;
VX1 = 0.D0 ; VY1 = 0.D0 ;
VK = 55.D-11 ;
MATI2 = 'MATE' MODHYB 'K' VK ;
*
SPEED = 'MANU' 'CHPO' ('DOMA' MODHYB
'FACE') 2
'VX' VX1 'VY' VY1 'NATURE'
'DISCRET' ;
MOT1 = 'MOTS' 'VX' 'VY' ;
MOT2 = 'MOTS' 'UX' 'UY' ;
FLU1 = 'PSCA' SPEED CHYB2 MOT1
MOT2 ;
FLU2 = CHYB1 * FLU1;
FLU3 = 'NOMC' 'FLUX' FLU2;
*
*-----
*= Donnees transitoire =
*-----
* TETA : Parametre de le theta-
methode
* TMAX : Temps final
* TSUP : Temps pour conditions aux
* limites

```

```

* DELTAT : Pas de temps
*
TETA = 1.00D0 ;
TMIN = 0.D0 ;
TMAX = 5.7888D6 ;
*TMAX = 10.0D6 ;
TSUP = 1.2D0 * TMAX ;
DELTAT = 2.89440D4 ;
*DELTAT = 5.0D5 ;
*
LICALC = 'PROG' TMIN 'PAS' DELTAT TMAX ;
LISAUV = 'PROG' TMIN 'PAS' DELTAT TMAX ;
*
*-----
*= Conditions initiales =
*-----
*
TFHY0 = 'MANU' 'CHPO' ('DOMA' MODHYB
'FACE') 1 'TH' T0

'NATURE' 'DISCRET' ;
TFHY1 = 'MANU' 'CHPO' EXT1 1 'TH'
T1 'NATURE' 'DISCRET' ;
TFHYB = TFHY0 'ET' TFHY1 ;
CND1A = 'MHYB' MODHYB MATI2 ;
TCHYB = 'HYBP' MODHYB CND1A TFHYB;
FLHYB = 'HDEB' MODHYB CND1A TCHYB TFHYB;
*
*-----
*= T imposée = Partie supérieure T =
*29,5 g/L
*-----
-----
BBGAU = 'BLOQ' ('DOMA' MODGAU 'CENTRE')
'TH' ;
EEGAU = 'DEPI' BBGAU T1 ;
CHAGAU = 'CHAR' EEGAU ('EVOL' 'MANU'
('PROG' 0. TSUP) ('PROG' 1. 1.)) ;
*-----
* Flux imposé à la base = 0
*-----
FLVAL = 0 ;
FLDRO = 'MANU' 'CHPO' CEDRO 1 'FLUX'
FLVAL ;
FLHAU = 'MANU' 'CHPO' CEHAU 1 'FLUX'
FLVAL ;
FLBAS = 'MANU' 'CHPO' CEBAS 1 'FLUX'
FLVAL ;
FLTOT = 'MANU' 'CHPO' CETOT 1 'FLUX'
FLVAL ;
FLXDRO = 'CHAR' FLDRO
('EVOL' 'MANU' ('PROG' 0.D0 TSUP)
('PROG' 1.D0 1.D0) ) ;
FLXHAU = 'CHAR' FLHAU
('EVOL' 'MANU' ('PROG' 0.D0 TSUP)
('PROG' 1.D0 1.D0) ) ;
FLXbas = 'CHAR' FLBAS
('EVOL' 'MANU' ('PROG' 0.D0 TSUP)
('PROG' 1.D0 1.D0) ) ;
FLTOT = FLXDRO ;
*et FLXHAU et FLXBAS ;
list FLTOT ;
*-----
= Table DARCY_TRANSITOIRE =
*-----
TRANS2 = 'TABLE' ;
TRANS2.'TEMPS' = 'TABLE' ;
TRANS2.'TRACE_CONC' = 'TABLE' ;

TRANS2.'CONCENTRATION' = 'TABLE'
;
TRANS2.'FLUX' = 'TABLE'
;
*
TRANS2.'SOUSTYPE' =
'DARCY_TRANSITOIRE' ;
TRANS2.'MODELE' = MODHYB ;
TRANS2.'CARACTERISTIQUES' = MATI2 ;
TRANS2.'CONVECTION' = FLU3 ;
*
TRANS2.'TEMPS' .0 = TMIN ;
TRANS2.'TRACE_CONC' .0 = TFHYB;
TRANS2.'CONCENTRATION' .0 = TCHYB;
TRANS2.'FLUX' .0 = FLHYB;
*
TRANS2.'BLOCAGE' = BBGAU ;
TRANS2.'TRACE_IMPOSE' = CHAGAU ;
TRANS2.'FLUX_IMPOSE' = FLTOT ;
TRANS2.'THETA_DIFF' = TETA ;
TRANS2.'TEMPS_CALCULES' = LICALC ;
TRANS2.'TEMPS_SAUVES' = LISAUV ;
*
*=====
* Resolution transitoire
*=====
*
LIST lisauv ;
DARCYTRA TRANS2 ;
IndTSauv = 'INDEX' (Trans2.temps) ;
*Indtsauv1 = Indtsauv ;
NTSOR = 'DIME' IndTSauv ;
LitCalc = PROG TMIN 'PAS' DELTAT
TMAX ;
NTCalc = 'DIME' LitCalc;
NTCalc = 'DIME' LitCalc;
NTSsauv = NTCalc ;
*
*=====
* Post traitement
*=====
*
*-----*
* CONSTAB
* (préparation pour VISPTS)
* Transformation des champs points
TH=f(t)
* en listreels
*
* TABEVOL : Table contenant
TH=f(t)
* sous forme de LISTREEL
* IRESU : Compteur interne
* permettant de récupérer les
indices
* de table via l'index ISOR1.
*
TABEVOL = 'TABLE' ;
IRESU = 0 ;
*
*-----
-----
'REPETER' CONSTAB NTSOR ;
IRESU = IRESU + 1;
INDI1 = IndTSauv . IRESU ;
TTRA = TRANS2 . 'TEMPS' . INDI1;
ETP1 = Trans2.Concentration.
INDI1;

```

```

ETP1= 'EXCO' ETP1 'H' 'SCAL';
EV1 = 'EVOL' 'VERT' 'CHPO' ETP1'SCAL'
DRMIC ;
ORD1 = 'EXTR' EV1 'ORDO';
TABEVOL . IRESU = ORD1 ;
'SI' ( IRESU 'EGA' 1 ) ;
LITRAC = 'PROG' TTRA ;
'SINO'
LITRAC = LITRAC 'ET' ('PROG' TTRA) ;
'FINSI' ;
'FIN' CONSTAB ;
*-----
*
* VISPTS
* Visualisation des courbes TH=f(t) pour
* un x fixé ;
*
* NITRA : Nombre de valeurs en temps à
* considérer
* LISTX : Listreel des abscisses
* NXTOT : Nombre de points sur la ligne
DRMIF
* IX : Position dans LISTX du premier
point à dépouiller
* PASX : Incrément pour le pas suivant à
dépouiller
*
NITRA = 'DIME' LITRAC ;
LISTX = 'EXTR' EV1 'ABSC' ;
NXTOT = 'NBNO' DRMIC ;
list nxtot ;
IX = 10 ;
PASX = 10 ;
*-----
'REPETER' VISTPS ;
ICRB = 0 ;
'REPETER' CONSTR NTSOR ;
ICRB = ICRB + 1 ;
VAL1 = 'EXTR' TABEVOL.ICRB IX ;
'SI' ( ICRB 'EGA' 1 ) ;
PROG1 = 'PROG' VAL1 ;
'SINO' ;
PROG1 = PROG1 'ET' ('PROG' VAL1) ;
'FINSI' ;
'FIN' CONSTR ;
AV1 = 'EVOL' 'VERT' 'MANU' 'Temps'
LITRAC 'Th' PROG1 ;
*-----
Données expérimentale
-----
OBJ3 = PROG 0.00 86400.00 172800.00
259200.00 345600.00
432000.00 518400.00 604800.00
691200.00 777600.00 864000.00
950400.00 1209600.00 1555200.00
1641600.00 1814400.00
1900800.00 1987200.00 2073600.00
2160000.00 2246400.00
2592000.00 2678400.00 2764800.00
2851200.00 3628800.00
3715200.00 3801600.00 3888000.00
3974400.00 4060800.00
4147200.00 4233600.00 4320000.00
4492800.00 4665600.00
4838400.00 4924800.00 5443200.00
5529600.00 5788800.00 ;
*
OBJ4 = PROG 0.00 6.30 10.45 9.96
13.80 12.59 14.45 14.45 15.83
15.83 16.57 17.35 19.46 20.87 21.87
21.87 22.94 23.49 21.87
24.06 24.06 25.25 26.52 26.52 25.25
26.52 29.30 27.86 29.30
26.52 26.52 26.52 26.52 25.87 25.87
26.52 27.18 29.30 30.84
29.30 30.84 ;
TAB1 = 'TABLE' ;
TAB1 . 'TITRE' = 'TABLE' ;
TAB1 . 'TITRE' . 2 = 'D.
expérimentales' ;
TAB1 . 'TITRE' . 1 = 'Solution
Cast3m' ;
TAB1 . 2 = 'MARQ CROI NOLI' ;
list TAB1 ;
EV2 = 'EVOL' 'MANU' (OBJ3) (OBJ4) ;
TAB1 . 2 = 'MARQ CROI NOLI' ;
EV2 = 'EVOL' 'MANU' (OBJ3) (OBJ4) ;
DESS (Av1 et ev2) 'LEGE' TAB1 ;
*****
* FIN des tracés
*****
finsi ;

```


D.3. Résultats :

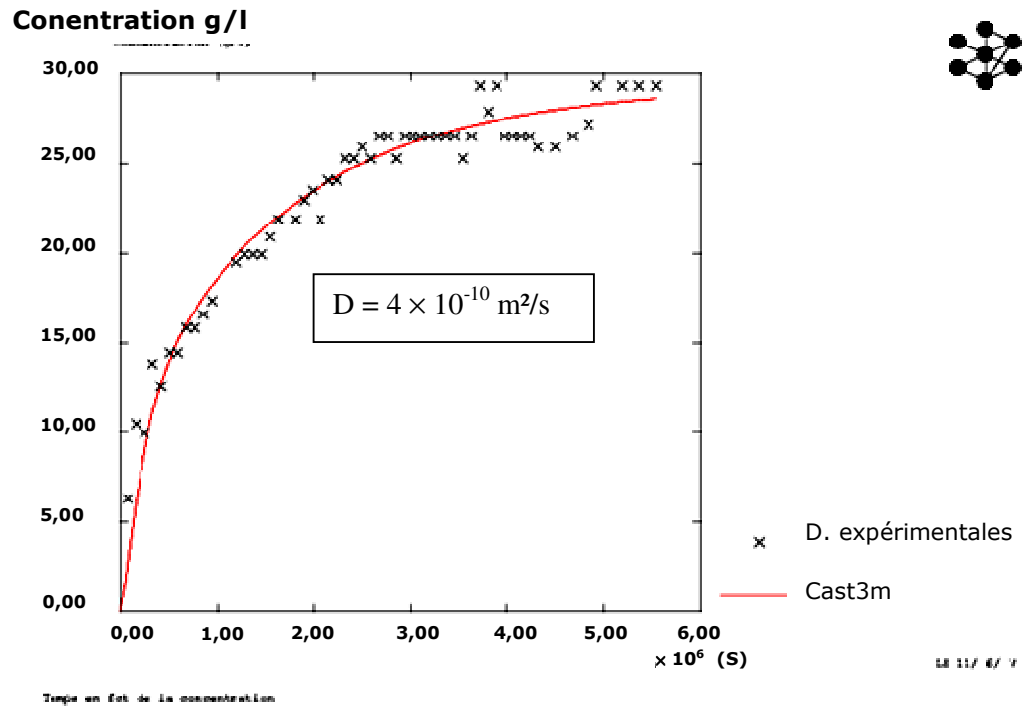


Figure D.3 : Ajustement du nuage de point par Cast3m avec un coefficient de diffusion égale à $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Résumé

Durant les dix dernières années, avec l'avènement de nouvelles lois régissant la gestion des déchets en Algérie, l'enfouissement de ces derniers dans les CET est la solution arrêtée par le gouvernement.

Les pratiques, utilisées dans la conception des barrières étanches des CET, restent la minimisation de la conductivité hydraulique afin de réduire le flux d'écoulement. Cette approche est insuffisante car elle ne prend pas en considération l'effet de la diffusion moléculaire.

Les méthodes utilisées pour caractériser la diffusion des polluants dans les sols sont essentiellement des méthodes directes nécessitant la mesure de l'évolution des concentrations des contaminants en réalisant des analyses chimiques au droit de plusieurs points choisis dans le profil du corps d'épreuve ; ce qui demande de nombreux échantillons dont l'homogénéité reste de mise. Les méthodes non destructives récemment développées, permettent en revanche le suivi du profil de concentrations des contaminants dans l'espace et dans le temps sur un même corps d'épreuve, ce qui présente un gain en temps et en argent.

Le but de notre travail de recherche est d'étudier, dans un premier temps, la capacité d'adsorption des différents polluants présents dans les lixiviats de décharges par quelques matériaux de la région de Tlemcen utilisés comme barrière étanche. Nous développons, dans un deuxième temps, une méthode non destructive permettant la mesure de la diffusion dans ces matériaux, et ce en utilisant la relation entre la conductivité électrique mesurée au sein de matériaux chargés en diverses espèces chimiques et la concentration de ces espèces. L'effet de la saturation du sol support, de la concentration en différents polluants, de la fréquence du courant électrique et les dimensions des cellules de diffusion sur la mesure sont aussi examinés.

Mots clef : Décharge, diffusion, Conductivité électrique, transport, polluants, méthode non destructive.

Abstract

Over the last decade, waste disposal has become a particularly sensitive issue in Algeria. New legislation concerning landfill liner design has been adopted.

The design of landfill barrier system is generally based on perspective with a low hydraulic conductivity for minimizing flow of fluid through the bottom clay liner. This approach is not sufficient to assure minimisation of environmental impacts which substantial quantities of dangerous chemicals are moving by diffusion through clay landfill liners.

Traditional methods of landfill liner characterization involve soil sampling and chemical analysis, which are costly, destructive and time-consuming. New techniques are currently being investigated that aim to provide nondestructive liner characterisation.

This paper detail, in first, the sorption capacity of heavy metal by soil of Tlemcen landfill liners. We develop in second technical aspects associated with electrical conductivity measurements within landfill liners and presents experimental work to show the direct application of electrical techniques to track ionic movement through a liner under chemically induced flow. The relationship between the soil electrical conductivity and electrolyte concentration in interstitial pore fluid was determined. The conductivity measurements were used to quantify the pore fluid concentration and effective diffusion on liners. The effects of frequency, electrolyte concentration, saturation and shapes of cells on the conductivity measurement were explored.

Key words: landfill, diffusion, electrical conductivity, transport, pollutant, non-destructive test.