



HAL
open science

**ADSORPTION DE Cs⁺, Ni²⁺ ET DES
LANTHANIDES SUR UNE KAOLINITE ET UNE
SMECTITE JUSQU'À 150°C : ETUDE
EXPERIMENTALE ET MODELISATION.**

Emmanuel Tertre

► **To cite this version:**

Emmanuel Tertre. ADSORPTION DE Cs⁺, Ni²⁺ ET DES LANTHANIDES SUR UNE KAOLINITE ET UNE SMECTITE JUSQU'À 150°C : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION.. Géochimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT: . tel-00116839

HAL Id: tel-00116839

<https://theses.hal.science/tel-00116839>

Submitted on 28 Nov 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER

U.F.R. S.V.T.

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Discipline : Géochimie expérimentale

présentée et soutenue

par

Emmanuel TERTRE

le 26 octobre 2005

**ADSORPTION DE Cs⁺, Ni²⁺ ET DES LANTHANIDES SUR UNE KAOLINITE ET
UNE SMECTITE JUSQU'À 150°C : ETUDE EXPERIMENTALE ET
MODELISATION.**

Directeur de thèse : Gilles BERGER
Co-directrice de thèse : Sylvie CASTET

JURY

Mr Jean-Louis DANDURAND	Professeur, Université Toulouse III (Président du jury)
Mr Michel FEDOROFF	Directeur de Recherche, ENSCP Paris (Rapporteur)
Mr Fabien THOMAS	Directeur de Recherche, LEM Nancy (Rapporteur)
Mr Bart BAEYENS	Chercheur, Paul Scherrer Institut, Suisse (Examineur)
Mlle Sylvie CASTET	Maître de Conférence, Université Toulouse III (Co-directrice de thèse)
Mr Gilles BERGER	Chargé de Recherche, Université Toulouse III (Directeur de thèse)
Mr Eric GIFFAUT	Ingénieur de Recherche, ANDRA (Invité)
Mr Hubert CATALETTE	Ingénieur de Recherche, EDF (Invité)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, dans le cadre d'un contrat à durée déterminée de 3 ans avec l'Agence Nucléaire des Déchets Radioactifs (ANDRA). Les études ont été financées par l'ANDRA et EDF.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à Mr Gilles Berger, mon directeur de thèse, pour sa grande disponibilité et pour m'avoir permis de préparer cette thèse dans les meilleures conditions. Je le remercie également pour m'avoir transmis son éternel enthousiasme et ainsi m'avoir donné envie de continuer dans la recherche. J'adresse également mes remerciements à Mlle Sylvie Castet, ma co-directrice de thèse, pour sa patience et son aide précieuse dans le monde « compliqué » des propriétés acido/basiques des argiles. Je la remercie également pour m'avoir permis d'assurer des vacances dans l'enseignement supérieur. Enfin, j'adresse également mes remerciements à Mr Michel Loubet pour ses questions pertinentes et pour toujours avoir suivi ce travail avec un grand intérêt.

Mes remerciements s'adressent également à Mr Eric Giffaut du service Transfert de la Direction scientifique de l'ANDRA et à Mr Hubert Catalette de EDF pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour s'être toujours intéressé de près à mes travaux. Que Mr Eric Simoni soit également remercié pour m'avoir permis de réaliser mes expériences à l'I.P.N d'Orsay et pour m'avoir donné de précieux conseils en spectroscopie laser.

Je remercie également Mr Fabien Thomas et Mr Michel Fedoroff pour avoir accepté de corriger et de juger ce travail, ainsi que Mr Jean Louis Dandurand et Mr Bart Baeyens pour avoir accepté de faire parti du jury.

Je tiens à remercier également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse. Je pense en particulier à Jean Claude Harrichoury et Alain Castillo pour leur ingéniosité en expérimentation, à Jocelyne Escalier, Carole Causserand, Rémi Freydier et Frédéric Caudaudap pour leur aide précieuse en ce qui concerne les analyses en solution. Je remercie également J. Ingrin et T. Aigouy pour leur assistance en spectroscopie au LMTG, ainsi que R. Drot, P.Y Dugas et G. Lagarde pour la spectroscopie à l'I.P.N. d'Orsay. Enfin, je remercie Margot Munoz pour m'avoir initié aux prélèvements de terrain, sur une mine de charbon au Brésil.

Ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans les autres étudiants. Mes remerciements vont tout d'abord à Claire pour les nombreuses discussions que l'on a eues et les conseils qu'elle m'a apportés, à ma brésilienne « préférée » Adrienne pour sa bonne humeur et son sourire communicatif, à Alex pour son aide avec ce maudit « Fiteql », ainsi qu'à tous ceux qui ont partagé ces moments : Fabrice, Célia, Najatte, Antho, Pablo, Fred B., Matias et sa petite famille, David M., David L. et Manu H.

Je tiens également tout particulièrement à remercier toutes les personnes qui vont m'accueillir à Lille cette année, en particulier M. Dubois pour sa gentillesse et sa grande efficacité, ainsi que A. Hoffmann pour les longues discussions par mail que l'on a eues concernant la modélisation en chimie/transport.

Je remercie également mes parents, ma sœur « Didine » et ma belle famille sans qui cette thèse n'existerait pas. Merci également à Stéphane J. pour son éternelle bonne humeur et pour être là depuis longtemps malgré la distance. Enfin, je voudrai terminer par un énorme merci à Virginie, pour qui cette thèse n'a pas non plus toujours été un moment facile, mais sans qui ce manuscrit n'aurait pas vu le jour. Merci pour me supporter depuis plusieurs années déjà, et merci aussi pour tout le reste.

Sommaire

Introduction générale.....	9
1 Généralités	17
1.1 Origine de la charge de surface – Définition des groupes fonctionnels de surface..	19
1.2 Quantification des réactions aux interfaces.....	21
1.2.1 Les modèles dits « non électrostatiques »	22
1.2.2 Les modèles de complexation de surface	25
1.3 Structures cristallines et sites de rétention de la kaolinite et de la montmorillonite.	29
1.3.1 Structures cristallines	29
1.3.2 Sites de rétention	32
2 Revue bibliographique	35
2.1 Rétention de Cs ⁺ , Ni ²⁺ et Ln ³⁺ sur les matériaux argileux	37
2.1.1 Le césium (Cs ⁺)	37
2.1.2 Le nickel (Ni ²⁺)	38
2.1.3 Les lanthanides	39
2.1.4 Conclusion.....	41
2.2 Réversibilité des réactions de sorption des cations sur les minéraux argileux.....	42
2.3 Propriétés acido/basiques des surfaces des matériaux argileux	43
2.4 Apport de la spectroscopie laser résolue dans le temps (SLRT) à la caractérisation des complexes de surface	48
2.5 Effet de la température sur la nature et la cristallinité des minéraux argileux	49
2.6 Conclusion.....	50
3 Matériaux et méthodes.....	53
3.1 Caractérisation des matériaux étudiés	55
3.1.1 Montmorillonite	55
3.1.2 Kaolinite	58
3.2 Spéciation aqueuse des éléments étudiés	59
3.2.1 Le césium	61
3.2.2 Le nickel.....	61
3.2.3 L'euporium.....	62
3.2.4 Précipitation éventuelle de phases minérales	64
3.3 Protocoles expérimentaux	65
3.3.1 Expérience de sorption	65
3.4 Méthodologie	71
3.4.1 Blancs de sorption	71
3.4.2 Eléments libérés par les argiles	72
3.4.3 Stabilité minéralogique et dissolution des argiles au cours des expériences ...	73
3.5 Expériences de réversibilité macroscopique	75
3.6 Titrages acide/base par mesures potentiométriques	76
3.7 Mesures par spectroscopie laser résolue dans le temps (SLRT)	77
4 Étude macroscopique de la sorption et de la désorption du Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides (Ln³⁺) sur les minéraux argileux en fonction de la température.....	79
4.1 Introduction	81
4.2 Sorption et désorption du césium	83

4.2.1	Sorption de Cs ⁺ à 25°C.....	83
4.2.2	Effet de la température sur la sorption du Cs ⁺	85
4.2.3	Etude de désorption du Cs ⁺ sur une montmorillonite-Na.....	86
4.3	Sorption et désorption des lanthanides.....	87
4.3.1	Sorption de Eu ³⁺ à 25°C.....	88
4.3.2	Effet de la température sur la sorption de Eu ³⁺	90
4.3.3	Etude de désorption du Eu ³⁺ sur une montmorillonite-Na.....	92
4.3.4	Compétition éventuelle des 14 lanthanides lors de la phase de sorption.....	95
4.4	Sorption du nickel.....	97
4.4.1	Sorption de Ni ²⁺ à 25°C.....	97
4.4.2	Effet de la température sur la sorption du Ni ²⁺	99
4.5	Enthalpies de sorption de Cs ⁺ , Ni ²⁺ et Ln ³⁺ sur les phyllosilicates - Interprétations 102	
5	Propriétés acido/basiques de surface de la montmorillonite et de la kaolinite. Etude expérimentale et modélisation.....	109
5.1	Introduction.....	111
5.2	Méthode et résultats expérimentaux.....	112
5.2.1	Calcul de la densité de charge surfacique.....	112
5.2.2	Comparaison des données obtenues par les méthodes continue et discontinue (méthode batch).....	118
5.2.3	Effet de la force ionique et de la température sur la densité surfacique de charges de la montmorillonite et de la kaolinite.....	122
5.3	Modélisation des propriétés acido-basiques de surface de la montmorillonite et de la kaolinite.....	126
5.3.1	Tests et discussion des modèles proposés dans la littérature.....	126
5.3.2	Modèle proposé dans cette étude.....	133
5.4	Conclusion.....	141
6	Etude microscopique de la réaction de sorption de Eu(III) en température – Modélisation des réactions d’adsorption.....	143
6.1	Généralités sur la technique SLRT.....	145
6.2	Résultats expérimentaux de SLRT.....	147
6.2.1	Spéciation aqueuse de Eu(III).....	147
6.2.2	Précipités de Eu(III).....	149
6.2.3	Interactions Eu(III)/minéraux argileux.....	150
6.2.4	Conclusion de l’étude spectroscopique.....	156
6.3	Modèle mécanistique et numérique de l’adsorption.....	157
7	Etude macroscopique de la sorption des lanthanides sur un basalte par des expériences en colonnes – Modélisation dynamique.....	165
7.1	Bibliographie.....	168
7.2	Caractérisation et méthodes.....	171
7.2.1	Caractéristiques du basalte étudié.....	171
7.2.2	Méthodes expérimentales.....	172
7.3	Résultats expérimentaux.....	174
7.3.1	Résultats des expériences en colonne.....	174
7.3.2	Résultats des expériences batch.....	184
7.4	Modélisation.....	186
7.4.1	Modélisation des données issues des expériences en batch.....	186

7.4.2 Modélisation des données de sorptions issues des expériences de percolation
188

Conclusion générale	195
Références Bibliographiques	201
Liste des tableaux	221
Liste des figures	223
Annexes	229
Annexe n°1 : Protocole de lavage et rinçage de la montmorillonite.....	231
Annexe n°2 : Concentrations des éléments traces exprimées en mol/L utilisées pour les expériences de sorption	233
Annexe n°3 : Protocoles de mesures et de calcul des pH.....	235
Annexe n°4 : Méthode d'analyse des éléments traces	237
Annexe n°5 : Coefficients de distribution de Cs ⁺ , Ni ²⁺ et Eu ³⁺ obtenus avec la montmorillonite-Na et la kaolinite, en fonction du pH, de la force ionique et de la température.....	241
Annexe n°6 : Données expérimentales relatives aux titrages acido/basiques des minéraux argileux, obtenues par la méthode continue.	255

Introduction générale

Pour tenter de résoudre le problème du devenir des déchets radioactifs issus de l'industrie de l'énergie nucléaire, une des possibilités étudiées est le stockage en couche géologique profonde. Le parlement, par la loi du 30 décembre 1991, a chargé l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) d'étudier la faisabilité d'un stockage de ce type. L'évaluation de la faisabilité de tels stockages en profondeur est actuellement étudiée par une large communauté scientifique et en particulier dans le laboratoire sous terrain du site de Bure en Meuse/Haute Marne.

Actuellement, afin de limiter au maximum la migration des polluants dans l'environnement, le concept de stockage est basé sur une architecture multibarrière en vue de prévenir d'une défaillance éventuelle d'une barrière particulière. Les 3 principales barrières limitant la dispersion des radionucléides sont successivement en s'éloignant de la source contaminante :

- le colis de déchets lui-même entouré d'un surconteneur (en fer)
- les bétons et les barrières ouvragées (argiles gonflantes)
- le milieu géologique

Ce concept de stockage est étudié principalement dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs les plus toxiques des points de vue durée de vie et radioactivité globale, pour lesquels aucun moyen de gestion à long terme n'a encore été décidé. La tableau 0.1 resitue ces déchets, dits de haute activité, dans la classification adoptée par l'ANDRA.

Cadre de cette étude →

	Vie courte <i>principaux éléments < 30 ans</i>	Vie longue <i>> 30 ans</i>
Très Faible Activité (TFA)	Centre de stockage TFA	
Faible Activité (FA)	<ul style="list-style-type: none"> · Stockage en surface (Centre de l'Aube) · A l'étude pour les déchets tritiés 	A l'étude (déchets radifères, déchets graphites)
Moyenne Activité (MA)		
Haute Activité (HA)	A l'étude (loi du 30 décembre 1991)	

Tableau 0.1 : Classement des différents types de déchets radioactifs en fonction de leur activité.

Les déchets de haute activité et à vie longue sont constitués essentiellement d'actinides (Th, U, Am, Cm...), de produits de fission (Cs, I...) et de produits d'activation du combustible irradié. C'est dans le cadre de la gestion de ce type de déchets que s'est inscrite cette thèse en se focalisant principalement sur le césium, qui a la particularité d'être très mobile et qui est un produit de fission majeur, du nickel qui est un produit d'activation et d'une famille d'éléments : les lanthanides, dont plusieurs sont des produits de fission, et qui sont généralement considérés comme de bons analogues chimiques des actinides trivalents, dits actinides mineurs (Cm, Am...).

L'évaluation de la fiabilité d'un tel stockage est un sujet complexe faisant appel simultanément à des compétences variées (géologie, géochimie, hydrologie, génie mécanique, physique, minéralogie, mathématiques...) afin de répondre de façon globale à la problématique posée. D'un point de vue géochimique, l'étude et la compréhension des mécanismes de piégeage des éléments au niveau des différentes barrières sont primordiales. Ces processus d'immobilisation mettent en jeu les réactions d'adsorption à la surface des matériaux constituant les différentes barrières, les réactions de précipitation et de co-précipitation ou bien encore la diffusion à l'intérieur des structures des minéraux constitutifs des barrières. Dans la nature, toutes ces réactions peuvent intervenir simultanément ou non et on utilise le terme générique de sorption lorsque le mécanisme d'immobilisation n'est pas clairement identifié. La figure 0.1 représente, très schématiquement, la coupe d'un stockage en formation géologique profonde.

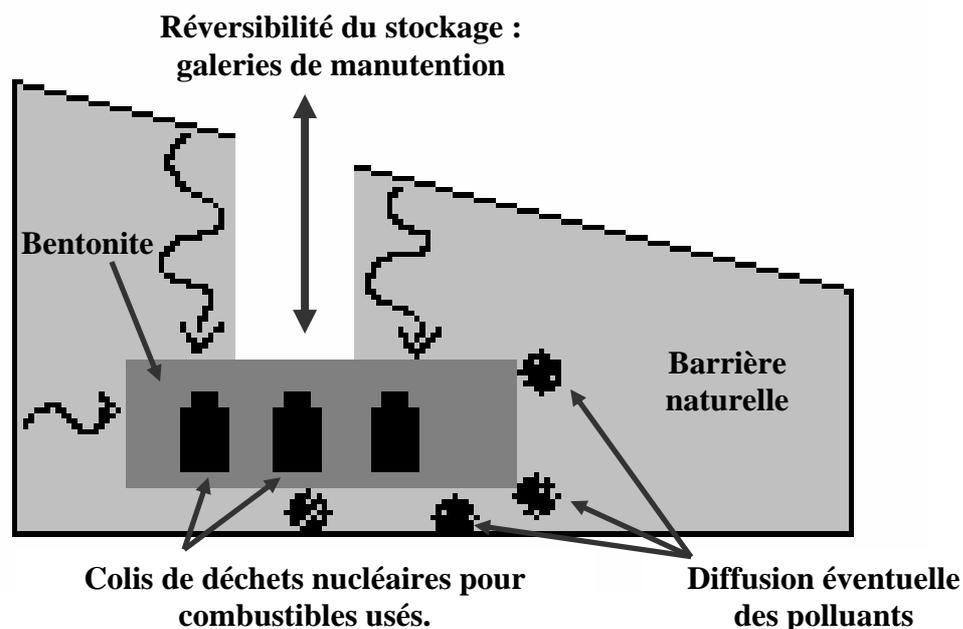


Figure 0.1 : Schéma simplifié d'un stockage de déchets nucléaires pour combustibles usés en formation géologique profonde.

Lors de l'évolution au cours du temps du site de stockage, les concentrations en éléments libérés en solution resteraient certainement suffisamment faibles pour que les réactions de précipitation soient limitées. En revanche, les réactions de co-précipitation peuvent être envisagées, surtout avec les produits de corrosion des conteneurs en acier, c'est-à-dire avec des oxy/hydroxydes de fer. Comme pour l'adsorption des éléments à la surface des solides, beaucoup d'études traitent de ce sujet (Pierce et Moore, 1982 ; Fox, 1992 ; Fuller et al., 1993).

Le travail présenté ici s'attachera principalement à l'étude des propriétés d'adsorption des minéraux argileux vis-à-vis des éléments précédemment cités. Les minéraux argileux et, en particulier les pôles smectitiques, sont en effet les principales phases minérales de la barrière ouvragée envisagée. Jusqu'à un passé récent, la plupart des travaux concernant les processus de sorption sur les phases minérales ont été menés à température ambiante, et peu d'études ont pris en compte l'effet de la température sur ces mécanismes. Or, on sait que les colis de déchets de haute activité vont réchauffer, par décroissance radioactive, la roche avoisinante et ceci pendant au moins un millier d'années. Il paraît donc primordial de connaître l'effet de la température sur les processus de piégeage des éléments et en particulier sur les réactions d'adsorption. Des simulations numériques ont permis d'estimer l'échauffement de la roche

suite à la mise en place des déchets exothermiques (ANDRA, 2005). Celles-ci montrent que la période la plus exothermique sera atteinte après environ 500 ans avec une température maximale de 70 à 80°C suivant la nature des colis. La figure 0.2 reprend quelques résultats d'une étude de l'ANDRA (2005) concernant l'augmentation de température près de colis de combustibles usés (alvéole) et des barrières géologiques, en fonction du temps.

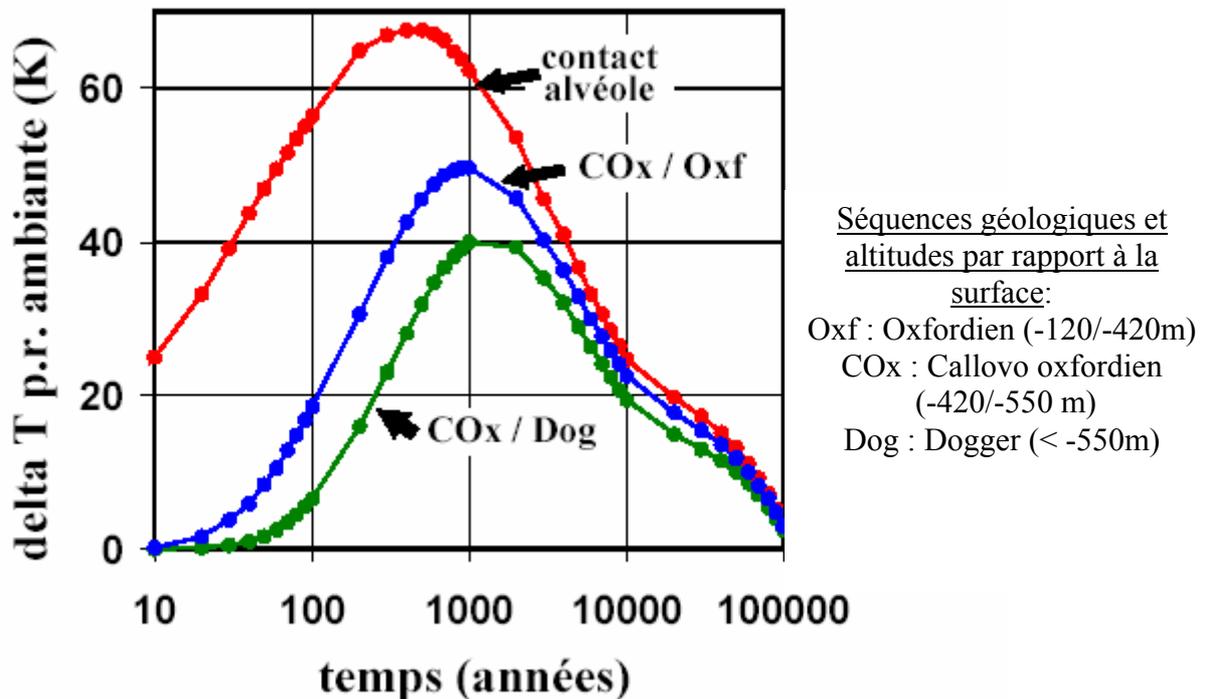


Figure 0.2 : Evolution thermique du Callovo-Oxfordien en fonction du temps, dans le cas d'un stockage de colis de combustibles usés (d'après ANDRA, 2005).

Dans ce travail, nous nous sommes donc attachés à étudier l'effet de la température sur les réactions d'adsorption du césium, du nickel et des lanthanides à la surface de deux minéraux argileux : une kaolinite et une montmorillonite. Ces deux minéraux ont été choisis pour leurs propriétés cristalochimiques très différentes. La gamme de température étudiée est comprise entre 25 et 150°C.

Afin de mieux répondre à la problématique posée, nous avons également testé la réversibilité de ces réactions.

La finalité des travaux de recherche liés aux stockages de déchets radioactifs est d'acquérir des données et des modèles permettant de prévoir le devenir ultime des éléments éventuellement libérés dans l'environnement. Les solutions naturelles pouvant présenter des chimies très complexes, il est important d'acquérir des données dans des conditions physico

chimiques suffisamment variées pour être représentatives de ces milieux. Nous avons donc travaillé sur une large gamme de pH (4-9) et à différentes forces ioniques (0,025 et 0,5M). Les données ainsi recueillies devraient nous permettre, in fine, de proposer un modèle fiable prenant en compte la variation de ces paramètres. En effet, bien que de nombreux modèles aient déjà été établis, ils ne concernent que la température ambiante et la plupart ne permettent pas de reproduire des données acquises dans des conditions différentes de celles pour lesquelles ils ont été proposés. En outre, les paramètres utilisés dans ces modèles sont souvent choisis arbitrairement ou à partir de critères purement mathématiques. Dans ce travail, nous nous sommes donc efforcés, à partir d'une analyse critique des données de la littérature, de contraindre au mieux les paramètres intégrés dans le modèle proposé. Nous avons, par ailleurs, utilisé la spectroscopie de fluorescence laser afin de caractériser, au mieux, les complexes de surface formés en fonction de la température.

Enfin, et pour se rapprocher des milieux naturels, nous élargirons l'étude expérimentale en travaillant en régime dynamique pour tenter de proposer un modèle de transport réactif. Pour des raisons d'ordre expérimental, cette dernière partie a été réalisée, non pas sur des minéraux argileux, mais sur un basalte étant lui aussi un alumino-silicate.

Ce manuscrit est constitué de 7 chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous décrivons brièvement les principaux modèles d'interfaces solide/solution utilisés dans la littérature pour rendre compte de la charge de surface des minéraux argileux et leurs propriétés de rétention. Nous présenterons également la structure cristallographique des minéraux argileux utilisés.
- Dans le second chapitre, nous tenterons de rendre compte de l'état de l'art concernant les propriétés de rétention des minéraux argileux à température ambiante et nous discuterons également de quelques données acquises et interprétées à plus haute température.
- Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation des minéraux argileux utilisés dans cette étude ainsi qu'à la description des différents protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.
- Le quatrième chapitre présentera l'effet de la température sur la rétention du césium, du nickel et des lanthanides sur les argiles, à l'échelle macroscopique. Ce chapitre sera également consacré à l'étude de la réversibilité des mécanismes de rétention.

- Le cinquième chapitre aura pour objet de caractériser et modéliser les propriétés acido-basiques des surfaces des argiles étudiées, ces données étant primordiales si l'on veut modéliser les données de rétention. Cette caractérisation s'est effectuée sur une large gamme de force ionique ($0,025 < I < 0,5M$) et pour des températures comprises entre 25 et 60°C.
- Le sixième chapitre s'attachera, dans un premier temps, à caractériser les réactions d'adsorption de l'euprium sur les argiles par spectroscopie laser. Puis, un modèle thermodynamique d'adsorption en température, contraint grâce aux informations apportées par la spectroscopie, sera proposé.
- Enfin, le septième et dernier chapitre sera consacré à l'acquisition et à l'interprétation de données d'adsorption obtenues en régime dynamique par des expériences en colonnes. Un modèle préliminaire de transport réactif sur des silicates non phylliteux, contraint par des mesures expérimentales indépendantes, sera présenté. Cette étude étant en marge de la thèse, les méthodes et techniques spécifiques utilisées sont incluses dans ce chapitre.

1 Généralités

Les termes de « surface » et « interface » sont généralement employés l'un pour l'autre dans la littérature car leurs définitions respectives ne sont pas clairement différenciées. Pour ces deux notions, nous utiliserons des définitions particulières, qui ne prétendent pas être les plus justes mais qui permettront de distinguer les deux termes tout au long de ce manuscrit. La « surface » sera considérée comme étant la frontière entre deux phases (phase solide et phase aqueuse, par exemple) ayant une épaisseur nulle et, par conséquent, étant assimilable à un plan. « L'interface », quant à elle, sera définie comme la région de l'espace séparant deux phases, numérotées 1 et 2 par exemple, ayant une épaisseur finie et dont les propriétés ne seront ni celles de la phase 1 et ni celles de la phase 2.

1.1 Origine de la charge de surface – Définition des groupes fonctionnels de surface

La plupart des solides rencontrés dans les solutions naturelles présentent une charge de surface. De plus, cette charge, qui peut être mise en évidence par électrophorèse par exemple, est souvent dépendante du pH. La charge de surface peut avoir deux origines principales :

Défauts cristallins et/ou des substitutions isomorphes d'un cation du réseau par un cation de valence différente. La charge qui en découle est alors indépendante du pH de la solution. Nous verrons que les argiles minéralogiques (phyllosilicates de type kaolinite ou smectite par exemple) montrent une charge négative permanente due à de telles substitutions.

Réactions chimiques entre ions de la solution et groupements fonctionnels ionisables de la surface. Dans ce cas, la charge dépend du degré d'ionisation et, de ce fait, du pH de la solution.

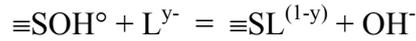
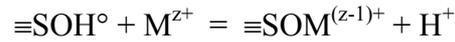
Pratiquement tous les solides, qu'ils soient organiques ou inorganiques, présentent de tels groupes fonctionnels en surface. Dans le cas des phases solides organiques (débris de végétaux et d'animaux, bactéries...), la charge peut être due à la protolyse de fonctions amines ou carboxyliques par exemple. Pour les phases solides inorganiques, il existe deux modèles conceptuels permettant de définir la nature des sites de surface. Le plus ancien, et le plus communément utilisé, a été proposé par Parks en 1965. Dans ce modèle, la chimisorption de molécules d'eau à la surface des solides, puis leur dissociation, amènent à la formation de groupes hydroxylés de type $\equiv\text{SOH}^\ominus$, où $\equiv\text{S}$ représente un cation de la surface.

Ces groupes présentent un caractère amphotère suivant les réactions :



auxquelles sont associées les constantes K_{a1} et K_{a2} .

Les groupes $\equiv\text{SOH}^\circ$ ainsi définis peuvent également interagir avec des cations métalliques ou des ligands présents en solution d'après les réactions générales :



Cette approche est connue sous le nom de modèle à 2pK puisque deux constantes d'acidité sont associées au site $\equiv\text{SOH}^\circ$.

La deuxième approche est basée sur la structure cristallographique du minéral et sur le principe de distribution de charge (Pauling, 1929). Ce modèle a d'abord été proposé par Bolt et Van Riemdsijk en 1982, puis modifié par Hiemstra et al. en 1989. Dans le principe de distribution de charge, on définit la valence de liaison formelle γ , comme la charge d'un cation z , divisée par son nombre de coordination, CN :

$$\gamma = \frac{z}{\text{CN}} \quad \text{Equation 1.1}$$

L'application de ce principe permet de définir la stœchiométrie et la charge des sites de surface, qui diffèrent alors suivant leur coordination avec les cations du réseau. Il s'ensuit qu'une seule réaction est nécessaire pour décrire la (dé)protonation du site :



où z est la charge du cation $\equiv\text{S}$, CN est la coordinence du cation $\equiv\text{S}$, x est le nombre de cations liés à l'oxygène de surface et y est le nombre de protons liés à l'oxygène du site. A cette réaction est associé une constante K_{yH} .

A partir de la structure cristalline des différentes faces du solide, on peut prévoir la charge des différents sites de surface et calculer leur pK. Pour les oxydes simples, on peut citer par exemple, le site aluminol $\text{Al}(\text{OH})^{-1/2}$ de $\text{Al}(\text{OH})_3$ où $\text{CN} = 6$, $z = 3$, $x = 1$ et $y = 1$, ou bien encore les deux sites de surface de TiO_2 : $\text{TiO}^{-4/3}$ et $\text{Ti}_2\text{O}^{-2/3}$ où $\text{CN} = 6$, $z = 4$, $x = 1$ et $y = 0$.

En ce qui concerne les oxydes et hydroxydes monomères en solution (Hiemstra et al., 1989), les deux réactions successives de protonation (K_{0H} et K_{1H}), sont si différentes (10 à 14 ordre de grandeurs) qu'une seule des réactions est significative dans l'intervalle de pH 1-12. On peut penser que ceci est valable aussi pour des sites de surface, d'où le nom de modèle 1-pK.

Toutefois, pour utiliser le modèle 1-pK, il faut bien connaître la structure cristalline du solide et de ses différentes faces. C'est pourquoi le modèle 2-pK continue à être largement utilisé, le caractère amphotère de la surface résultant probablement de la combinaison du caractère acide-base de plusieurs sites différents. Dans ce travail, on a choisi de travailler avec le modèle à 2 pK étant donnée la complexité des réseaux cristallins des minéraux étudiés.

1.2 Quantification des réactions aux interfaces

De nombreux modèles, basés sur des phénomènes supposés, ont été développés afin de quantifier des phénomènes observés aux interfaces solide/solution. Le but ici n'est pas de présenter de façon exhaustive ces différents modèles, ni de les décrire de manière très détaillée, mais d'en donner les principales caractéristiques. Deux grands types de modèles sont généralement utilisés : les modèles dits « non électrostatiques » (isothermes d'adsorption, échange d'ions) et les modèles électrostatiques regroupés le plus souvent sous le terme de modèle de complexation de surface. Ces modèles reposent sur les mêmes bases thermodynamiques (i.e. loi d'action de masse) mais diffèrent par les types d'interactions mis en jeu et la description de la distribution des ions au voisinage de l'interface solide/solution. Par exemple, le modèle d'échange d'ions a été développé à l'origine pour décrire, à l'échelle macroscopique, les interfaces des systèmes complexes (solutions aqueuses/sol, par exemple). En revanche, les modèles de complexation de surface sont généralement utilisés pour décrire les propriétés des interfaces des oxydes et hydroxydes solides à l'échelle microscopique. Par la suite, nous décrivons brièvement ces deux approches.

1.2.1 Les modèles dits « non électrostatiques »

Les modèles dits « non électrostatiques » sont le plus souvent soit des modèles empiriques, encore appelés isothermes d'adsorption et qui permettent une quantification simple des résultats d'expériences d'adsorption, soit des modèles échangeurs d'ions.

A Les isothermes d'adsorption

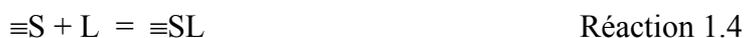
Les approches « d'isothermes d'adsorption » ont été développées à l'origine en sciences du sol et également pour décrire les interfaces solides/gaz. Par exemple, en sciences du sol, ce type d'approche a été utilisé dans un très grand nombre d'études concernant des contaminants adsorbables sur des solides complexes et hétérogènes. Ces modèles permettent de quantifier la concentration d'une espèce sorbée sur un solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre. Les systèmes étudiés étant plus ou moins complexes (élément chimique, solide, chimie de l'eau...), plusieurs types d'isothermes ont été mis en évidence. Parmi les plus utilisés, nous pouvons citer les isothermes de Langmuir et de Freundlich. L'isotherme linéaire n'est qu'un cas particulier dans la mesure où tous les isothermes sont linéaires à faible concentration.

- L'isotherme de Langmuir :

La forme la plus simple de cet isotherme suppose que :

- les sites S de surface sont occupés par l'espèce L avec une stoechiométrie 1 :1,
- tous les sites ont la même affinité pour l'espèce aqueuse L,
- le nombre total de sites est fixe,
- l'espèce L est la seule espèce adsorbée,
- l'adsorption se fait sous forme d'une monocouche,
- l'énergie de formation de l'espèce de surface $\equiv SL$ soit constante quelque soit le taux de recouvrement.

La réaction d'adsorption s'écrit donc :



et la constante associée K_L peut s'écrire selon l'équation :

$$K_L = \frac{[\equiv SL]}{[\equiv S] \cdot [L]} \quad \text{Equation 1.2}$$

où $[\equiv SL]$, $[\equiv S]$ et $[L]$ représentent les concentrations respectives des espèces $\equiv SL$, $\equiv S$ et L .

En considérant la densité totale de sites de surface $S_T = [\equiv S] + [\equiv SL]$, on peut alors écrire :

$$[\equiv SL] = S_T \cdot \frac{K_L \cdot [L]}{1 + K_L \cdot [L]} \quad \text{Equation 1.3}$$

Nous pouvons signaler que cette expression peut être modifiée afin de prendre en compte l'adsorption de plusieurs ions, la présence de sites différents ou de plusieurs solides.

Les équations qui en résultent sont souvent très complexes et, dans ce cas, on préfère utiliser un autre type d'isotherme tel que celui de Freundlich.

- L'isotherme de Freundlich

Lorsque l'on trace la concentration de l'espèce adsorbée $[\equiv SL]$, en fonction de la concentration en solution à l'équilibre, il est très fréquent d'obtenir une courbe ne présentant pas de plateau ou d'asymptote. Dans ce cas, les données sont le plus souvent modélisées par un isotherme de type Freundlich. Cet isotherme est de la forme :

$$[\equiv SL] = K_F \cdot [L]^n \quad \text{Equation 1.4}$$

où K_F et n sont respectivement la constante de Freundlich et n le degré de non linéarité de l'isotherme. Cet isotherme est par exemple utilisé pour décrire l'adsorption sur une surface hétérogène constituée de sites possédant des énergies d'interactions différentes (Sposito, 1980).

Enfin, lorsque $n=1$ dans l'équation 1.4, l'expression de l'isotherme se réduit à

$$[\equiv SL] = K_d \cdot [L] \quad \text{où } K_d = [\equiv SL]/[L]$$

K_d est alors appelé coefficient de distribution. Ce type d'isotherme, linéaire, est obtenu lorsque l'affinité du solide vis-à-vis de L est indépendante de la concentration aqueuse de L .

Notons, toutefois, que, lorsque les concentrations sont faibles, tous les isothermes sont linéaires.

B La théorie des échangeurs d'ions

Ce modèle a typiquement été utilisé en sciences du sol. (Helfferich, 1962 ; Tremillon, 1965 ; Ly et al., 1991).

Au pH des solutions naturelles, la plupart des constituants du sol présentent une charge négative. Les interactions ont donc été quantifiées en terme de capacité d'échange cationique qui correspond à la quantité de charge négative susceptible de fixer des cations. Cette capacité d'échange est généralement exprimée en cmol de charge/kg de solide ou en meq/100g de solide.

Pour un site monochargé négativement (X^-), la réaction d'échange impliquant les cations N^{n+} et M^{m+} s'écrira :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique généralement appelée constante d'échange :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}} = \frac{(X_m M)^n \cdot (N^{n+})^m}{(X_n N)^m \cdot (M^{m+})^n} \quad \text{Equation. 1.6}$$

où (i) représente l'activité de l'espèce i.

Les coefficients d'activité des espèces sorbées ne pouvant être calculés, un coefficient de sélectivité est plus généralement utilisé. Ce coefficient s'écrit :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}}^* = \frac{\{X_m M\}^n [N^{n+}]^m}{\{X_n N\}^m [M^{m+}]^n} \quad \text{Equation 1.7}$$

où {i} représente la concentration de l'espèce sorbée i ou la fraction de sites échangeables occupés par l'espèce i et [j] représente la concentration ou l'activité de l'espèce aqueuse j.

Cette théorie a été largement appliquée pour décrire le comportement macroscopique d'ions majeurs aux interfaces de solides complexes tel que les roches ou les sols. Par exemple, ce modèle a été utilisé en agronomie pour évaluer et prédire le comportement des nutriments et des produits phytosanitaires dans les sols. Ce modèle, bien que développé à l'origine pour des

solides ayant une charge fixe, a été étendu à des solides possédant une charge variable avec le pH.

Néanmoins, il ne permet ni d'interpréter les propriétés électrocinétiques des particules en suspension, ni les données structurales obtenues, à l'échelle atomique, par spectroscopie.

Les modèles de complexation de surface ont donc été développés pour tenter de décrire de façon plus précise les interfaces solide/solution et de rendre compte de données acquises à différentes échelles.

1.2.2 Les modèles de complexation de surface

D'un point de vue conceptuel, ces modèles sont tous basés sur le schéma de la double couche électrique dans lequel la charge de surface est compensée par une couche plus ou moins diffuse de contre-ions (couche diffuse).

D'un point de vue thermodynamique, la variation d'énergie libre liée au processus d'adsorption ($\Delta_r G_{\text{adsorption}}$) s'écrit comme la somme de deux termes :

$$\Delta_r G_{\text{adsorption}} = \Delta_r G_{\text{intrinsèque}} + \Delta_r G_{\text{coulombien}} \quad \text{Equation 1.8}$$

$$\text{avec : } -\Delta_r G_{\text{adsorption}} = -2,3.RT.\log K_{\text{app}} \quad \text{Equation 1.9}$$

où K_{app} est la constante apparente de la réaction (écrite en concentrations)

$$-\Delta_r G_{\text{intrinsèque}} = -2,3.RT.\log K_{\text{int}} \quad \text{Equation 1.10}$$

où $\Delta_r G_{\text{intrinsèque}}$ représente le terme d'interaction chimique, indépendant de la charge de surface (terme valable pour une surface non chargée, qui correspond à l'état standard hypothétique pour les espèces de surface).

Le terme coulombien (i.e. électrostatique) $\Delta_r G_{\text{coulombien}}$, rend compte de l'effet du potentiel, créé par les espèces chargées adsorbées, sur les ions en solution. Ce terme correspond donc au travail qu'il faut fournir pour amener un ion depuis le cœur de la solution jusqu'au site de surface au potentiel Ψ_0 . Cette composante électrostatique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta_r G_{\text{coulombien}} = zF\Psi_0 \quad \text{Equation 1.11}$$

où F est la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), z la charge de l'ion et Ψ_0 le potentiel de surface (V).

En combinant les équations 1.8 à 1.11, il vient :

$$\log K_{ads} = \log K_{int} - \frac{zF\Psi_0}{RTLn10} \quad \text{Equation 1.12}$$

Toute la difficulté vient du fait que la valeur du potentiel de surface (Ψ_0) n'est pas accessible expérimentalement. Par conséquent, plusieurs modèles ont été proposés afin de relier la charge de surface, qui elle est mesurable, au potentiel de surface. Ces différents modèles rendent compte en fait d'une répartition particulière des ions au voisinage de la surface. Les trois modèles les plus connus ou les plus utilisés sont par ordre croissant du nombre de paramètres à ajuster :

- modèle à capacité constante (CCM : Constant Capacitance Model)
- modèle à double couche diffuse (DDLDM : Diffuse Double Layer Model)
- modèle triple couche (TLM : Triple Layer Model)

Nous ne décrivons ici que les deux modèles les plus simples : CCM et DDLDM. Les caractéristiques des modèles plus complexes peuvent être facilement trouvées dans la littérature (Stumm, 1987 et 1991 ; Hayes et Leckie, 1987).

- Modèle à capacité constante ou modèle de Helmholtz (Schindler et al., 1968 et 1972)

Ce modèle suppose qu'il n'y a pas de couche diffuse et que tous les ions se fixent sur un même plan infini de charge σ_0 . La charge de surface est alors compensée par une couche de contre ions (plan infini parallèle à la surface et de charge $-\sigma$). Dans ce cas, la double couche électrique est assimilée à un condensateur plan et la relation charge/potentiel s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma_0 = C.\Psi_0 \quad \text{Equation 1.13}$$

où σ_0 (C) et ψ_0 (V) représentent respectivement la charge et le potentiel de surface et C (F/m) la capacitance de la double couche électrique. Le potentiel existant en tout point de l'interface est représenté sur la figure 1.1 en fonction de la distance x au solide.

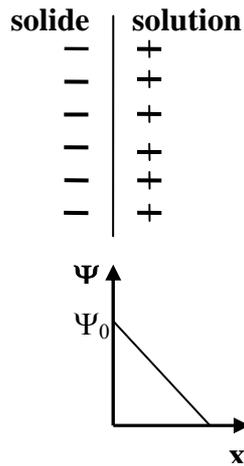


Figure 1.1 : Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle à capacité constante.

- Modèle de la double couche diffuse ou modèle de Stern (Stumm et al., 1970)

Tout comme le CCM, le modèle de la double couche diffuse suppose que les ions soient localisés dans un plan infini parallèle à la surface et appelé couche de Stern. En revanche, ce modèle suppose l'existence d'une couche diffuse de contre ions permettant de compenser la charge de surface (Figure 1.2). La neutralité de l'interface suppose la relation suivante :

$$\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_d = 0 \quad \text{Equation 1.14}$$

où σ_0 , σ_s et σ_d (C) représentent les charges de surface, de la couche de Stern et de la couche diffuse, respectivement. Le potentiel de surface Ψ_0 est alors relié à la charge de surface σ_0 par la relation de Gouy-Chapman (1910 ; 1913) :

$$\sigma_0 = 0,1174.I^{1/2}.\sinh\left(\frac{z\Psi_0 F}{2RT}\right) \quad \text{Equation 1.15}$$

où I (mol/L) est la force ionique de la solution, z la charge des ions de l'électrolyte et F la constante de Faraday (C.mol⁻¹).

Le profil de décroissance du potentiel en fonction de la distance x au solide est schématisé sur la figure 1.2.

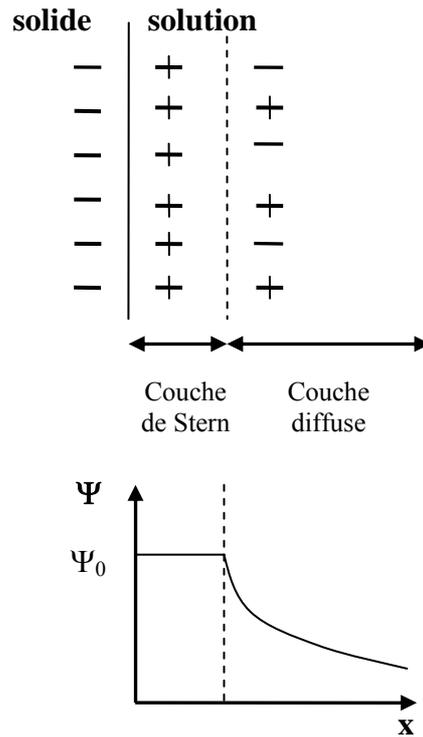


Figure 1.2: Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la double couche diffuse.

Le choix du modèle est souvent lié à la valeur de la force ionique du milieu considéré. Ainsi, le modèle à capacité constante semble mieux adapté lorsque la force ionique est élevée.

1.3 Structures cristallines et sites de rétention de la kaolinite et de la montmorillonite.

1.3.1 Structures cristallines

La kaolinite et la montmorillonite sont des minéraux secondaires, c'est à dire des minéraux issus soit de l'altération de minéraux primaires (péridots, amphiboles, pyroxènes, feldspaths), soit de la transformation d'autres minéraux secondaires (illites, vermiculites). Kaolinite et montmorillonite se trouvent donc dans les sols et, plus particulièrement, dans la fraction fine des sols. Ces minéraux présentent, en effet, une surface spécifique relativement élevée.

La kaolinite et la montmorillonite appartiennent à la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillets. De manière générale, la structure cristalline des phyllosilicates est constituée par l'empilement de deux types de couches :

- des couches tétraédriques (couches T). Les tétraèdres sont généralement occupés par des ions Si^{4+} , mais ceux-ci peuvent parfois être substitués par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} par exemple).
- des couches octaédriques (couches O). Les couches octaédriques sont dites trioctaédriques lorsque tous les octaèdres sont occupés par des cations bivalents (Fe^{2+} , Mg^{2+} par exemple) et dioctaédriques lorsque les cations sont trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}). Dans ce dernier cas, seulement 2/3 des octaèdres sont occupés.

Différents modes d'association des couches T et O forment des feuillets. Il existe 3 grands types de feuillet :

- le feuillet TO ou feuillet 1 : 1, où une couche T est liée à une couche O,
- le feuillet TOT ou feuillet 2 : 1, où une couche O est insérée entre 2 couches T,
- le feuillet TOTO ou feuillet 2 : 1 : 1, où une couche O est insérée entre 2 feuillets TOT.

Les feuillets se superposent enfin pour former des tactoïdes.

Les différents types de feuillet, associés à de nombreuses possibilités de substitutions des cations dans les tétraèdres et/ou les octaèdres, font qu'il existe de très nombreuses espèces de phyllosilicates.

La kaolinite est un phyllosilicate à feuillet 1 :1, ou feuillet TO. Elle est donc formée par liaison d'une couche tétraédrique à une couche di-octaédrique essentiellement alumineuse

(figure 1.3). La formule structurale théorique de la demi maille de la kaolinite est donc $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

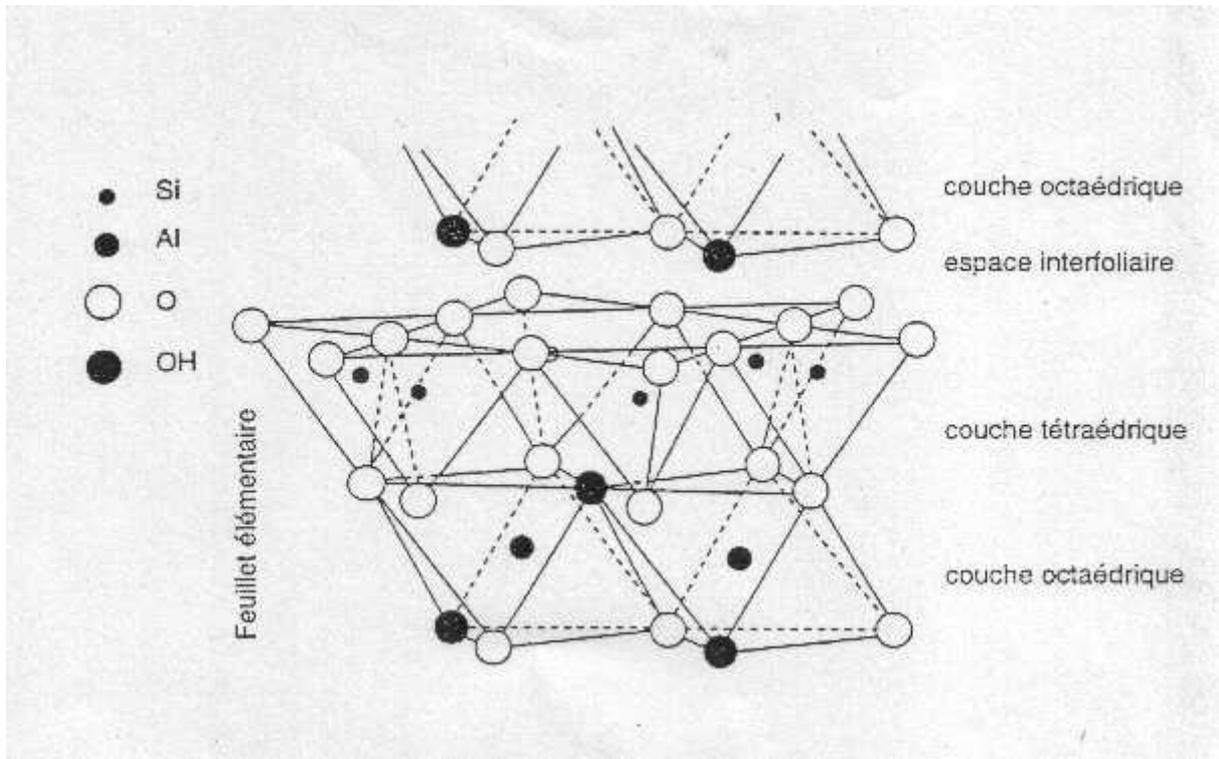
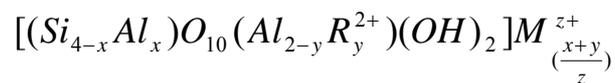


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure d'une kaolinite.

La montmorillonite appartient à la famille des smectites. C'est un phyllosilicate à feuillet 2 :1 ou feuillet TOT, dans lequel une couche di-octaédrique est insérée entre deux couches tétraédriques (figure 1.4). Les smectites présentent des substitutions isomorphes de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques et de Al^{3+} par Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} , Mg^{2+} ..., dans les couches octaédriques. Ces substitutions entraînent donc l'apparition d'une charge négative permanente au sein du réseau cristallin, qui est alors compensée par des cations compensateurs qui viennent se « fixer » sur les surfaces basales. La formule théorique de la demi maille de la montmorillonite s'écrit :



où R^{2+} est un cation bivalent, M^{z+} représente le cation compensateur de charge z et (x+y) est la charge négative structurale.

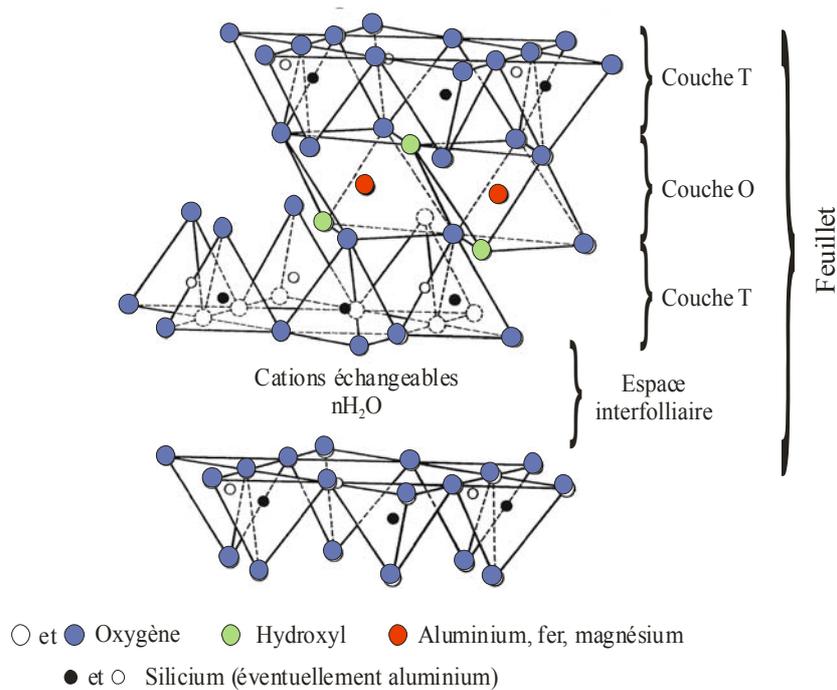


Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

Dans les montmorillonites, les substitutions se localisent préférentiellement dans les couches octaédriques et à raison de 0,3 à 0,6 charge par demi maille (Caillère et al., 1982). En conséquence, la charge n'est transmise que de façon diffuse aux surfaces basales. De ce fait, les cations compensateurs ne sont que faiblement liés et donc presque totalement échangeables avec les cations de la solution.

De façon générale, plus la charge du feuillet est faible, plus les cations sont échangeables. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique ou CEC exprimée en cmole charge/kg de solide ou en meq/100g de solide. La CEC des montmorillonites est comprise entre 80 et 120 meq/100g (Bouchet et al., 2000).

Théoriquement, la kaolinite ne présente pas de charge structurale. Il s'avère néanmoins, qu'une CEC de l'ordre de 5 à 15 meq/100g (Bouchet et al., 2000) peut être mesurée avec ces minéraux. L'origine de cette CEC n'est pas encore très claire : il peut s'agir d'un faible taux de substitution (Bolland et al., 1976), de défauts cristallins et/ou d'impuretés telles que la présence d'interstratifiés illite/smectite (Lim et al., 1980).

1.3.2 Sites de rétention

Les phyllosilicates de type kaolinite et montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les cations présents en solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales, que nous avons décrits précédemment (5 à 15 meq/100g pour la kaolinite ; 80 à 120 meq/100g pour la montmorillonite).

Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv\text{SiOH}$) et aluminol ($\equiv\text{AlOH}$). Pour la kaolinite, la densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 sites/nm² (Brady, 1996) et 5 sites/nm² (Huertas et al., 1998). Pour la montmorillonite, la densité de sites de bordure est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite (Bradbury et Baeyens, 1997 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Tombacz et al., 2004). Signalons que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange (Avena et De Pauli, 1998). La figure 1.5 présente schématiquement les deux principaux types de sites d'adsorption présents à la surface d'un phyllosilicate présentant une charge structurale négative (montmorillonite dans notre cas).

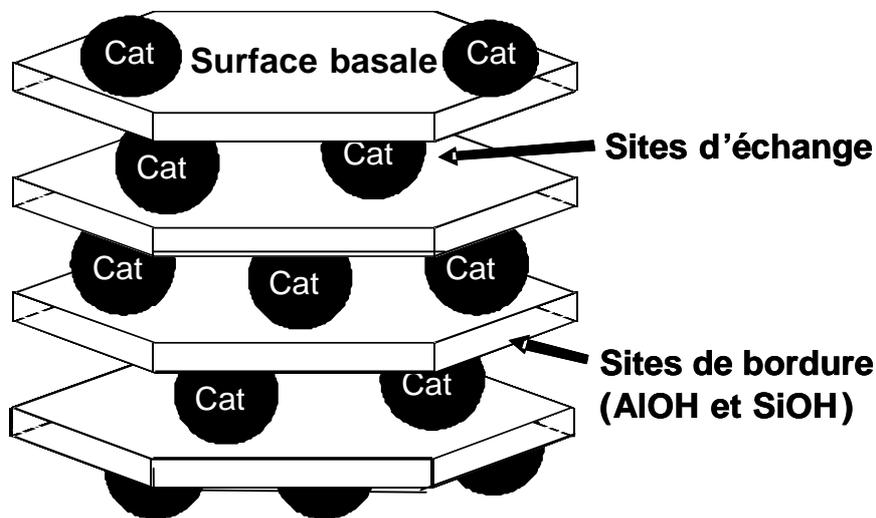


Figure 1.5 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

Dans notre étude, en raison de leurs différences contrastées de capacité d'échange cationique, nous avons fait le choix de travailler avec une kaolinite et une montmorillonite. En effet, l'absence ou la quasi absence de charge structurale négative de la kaolinite nous permettra de

se focaliser majoritairement sur les propriétés d'adsorption des sites de bordure. En revanche, les expériences réalisées avec la montmorillonite permettront d'étudier l'effet combiné des sites de bordure et d'échange sur l'adsorption.

2 Revue bibliographique

2.1 Rétention de Cs⁺, Ni²⁺ et Ln³⁺ sur les matériaux argileux

Les termes de « matériaux argileux » sont utilisés ici au sens large dans la mesure où les travaux antérieurs ne concernent pas uniquement la montmorillonite et la kaolinite, mais des phases telles que des sols, des mélanges illite/smectite, des bentonites et parfois même des oxydes. La plupart des données antérieures ont été obtenues à 25°C (ou température ambiante). Pour les rares études menées à plus haute température, des données thermodynamiques sont parfois déduites d'isothermes d'adsorption ou de valeurs de log (Kd) en fonction de 1/T (K⁻¹). Lorsque les données sur les matériaux argileux sont modélisées, les auteurs prennent en compte un ou plusieurs sites d'échange, un ou plusieurs sites de complexation de surface ou plusieurs sites d'échange et de complexation.

2.1.1 Le césium (Cs⁺)

Le comportement du césium (Cs⁺) au contact de matériaux argileux, en conditions expérimentales ou naturelles, est très largement documenté, particulièrement dans la littérature nucléaire (radio césium). Il est admis que l'adsorption du césium augmente clairement lorsque la force ionique du milieu diminue et est peu sensible au pH (Bar-Yosef et al., 1988 ; Satmark et Albinsson, 1993 ; Gutierrez et Fuentes, 1996 ; Ly, 1998). Les débats se situent actuellement sur les spéciations de surface (sites d'échange et/ou de bordure) et les modèles d'interfaces les mieux adaptés pour décrire le comportement de cet élément. L'effet thermique n'est que très rarement étudié (Komarneni, 1979 ; Komarneni et Roy, 1980 ; Liu et al., 2003). Le travail de Liu et al. (2003), mené sur les sédiments d'Hanford (comportant 80% de matériaux argileux de type smectite, illite et interstratifiés) porte sur l'adsorption du césium entre 30 et 65°C. Cette étude, réalisée à une force ionique de 0,5 M (NaNO₃) et à des pH proches de 7, montre une diminution des Kd d'un facteur 2 lorsque la température s'élève de 30 à 45°C et d'un facteur 5 lorsque celle-ci passe de 30 à 65°C. Un modèle à 2 sites d'échange (site fort et site faible) est proposé et des données thermodynamiques en sont extraites. Pour les sites de forte et faible affinité respectivement, des enthalpies de $-17,87 \pm 2,01$ kJ.mol⁻¹ et $-4,82 \pm 0,44$ kJ.mol⁻¹ sont reportées. Pour Komarneni (1979), l'adsorption du césium sur des minéraux argileux (montmorillonite, illite, mica et kaolinite) décroît également lorsque la température augmente. Dans des suspensions de montmorillonite de faible force ionique (0,02 M) et à des pH proches de 6, cet auteur mesure, en effet, une diminution de la

quantité totale de césium adsorbé lorsque la température s'élève de 25 à 80°C (1 meq/100g à 25°C ; 0,7 meq/100g à 80°C). Par ailleurs, une étude menée de 25 à 80°C a également été réalisée avec K^+ (considéré comme un analogue chimique du césium) sur une montmorillonite (Gaucher et al., 1998). Pour interpréter les données, ces auteurs proposent un modèle d'échange d'ions basé sur deux sites d'échange (site fort et site faible). Par simple ajustement mathématique des valeurs de densité de sites aux données expérimentales, Gaucher et al. (1998) montrent que les densités des deux types de sites ne sont pas affectées par la température alors que les coefficients de sélectivité correspondants ($K_{K/H}^*$) le sont modérément. En effet, le coefficient de sélectivité pour le site de forte affinité n'est pas affecté par la température, alors que celui du site de faible affinité décroît d'un facteur 2 lorsque la température s'élève de 25 à 80°C.

En conclusion, malgré le peu d'études réalisées à différentes températures, une légère diminution de l'adsorption du césium lorsque la température augmente tend à être mise en évidence.

2.1.2 Le nickel (Ni^{2+})

Les travaux menés essentiellement au Paul Scherrer Institut (Suisse) par Bradbury et Baeyens (1997 et 1999) et Baeyens et Bradbury (1997) ont permis d'établir une description mécanistique de la sorption du nickel (Ni^{2+}) sur la montmorillonite, à 25°C. Les données sont issues de titrages acide-base et d'isothermes d'adsorption, réalisés à des forces ioniques comprises entre 0,001 et 0,5 M environ. Ces auteurs établissent que l'adsorption du nickel augmente fortement quand la force ionique diminue et lorsque le pH du milieu augmente. Ils montrent, par exemple, qu'à un pH de 6 le log Kd (Kd en ml/g) qui est d'environ 2,5 pour $I=0,1$ M ($NaClO_4$) est de 4 pour $I=0,01$ M ($NaClO_4$). Pour un pH de 8, le log Kd augmente de 4 à 4,5 lorsque la force ionique décroît de 0,1 à 0,01 M. L'échange cationique et la complexation de surface sont pris en compte dans la modélisation. Trois sites de bordure sont considérés (un site fort et deux sites faibles), et des coefficients de sélectivité Ni-Na et Ni-Ca sont proposés.

A notre connaissance, aucune étude antérieure ne concerne l'effet de la température sur l'adsorption du nickel sur une montmorillonite. En revanche, Echeverria et al. (2003) étudient l'adsorption du nickel sur une illite entre 5 et 45°C par des isothermes d'adsorption obtenues à des pH proches de la neutralité. Ces auteurs observent une légère augmentation de la

rétenion lorsque la température augmente et calculent une enthalpie d'adsorption proche de 17 kJ/mol. De plus, si on élargit cette revue bibliographique à l'adsorption de cations bivalents (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ...) sur d'autres matériaux argileux ou sur des oxydes simples, nous pouvons citer les travaux de Brady (1992 et 1994), Angove et al. (1998) et Karasyova et al. (1999). Angove et al. (1998) réalisent des isothermes d'adsorption de Cd^{2+} et Co^{2+} sur une kaolinite entre 10 et 70°C et montrent une augmentation significative de l'adsorption lorsque la température augmente. Par un modèle de complexation de surface prenant en compte sites d'échange et sites de bordure, ils calculent ainsi pour l'adsorption des deux cations, des enthalpies endothermiques d'environ 10 kJ/mol pour l'adsorption sur les sites d'échange et 70kJ/mol pour celles sur les sites de bordure. Les études de Brady (1992 et 1994) portent, quant à elles, sur l'adsorption du plomb et du cadmium, entre 25 et 60°C, sur une silice et une alumine. Lorsque la température s'élève de 25 à 60°C, l'auteur observe, pour les 2 éléments, une augmentation des log Kd d'un facteur 0,3 pour SiO_2 et 2 pour Al_2O_3 . A titre d'exemple, les enthalpies d'adsorption déterminées avec l'alumine sont de 21,3 kJ/mol et 81,3 kJ/mol pour Pb^{2+} et Cd^{2+} respectivement. Cet auteur met enfin en parallèle les valeurs d'enthalpies qu'il détermine pour les réactions d'adsorption avec celles proposées pour les réactions d'hydrolyse, elles aussi endothermiques et du même ordre de grandeur.

D'après cette brève revue bibliographique, ces études, menées avec différents matériaux (argileux ou non), tendent à mettre en évidence une augmentation de l'adsorption des cations des éléments de transition lorsque la température augmente. Les réactions d'adsorption apparaissent donc endothermiques avec des valeurs d'enthalpies de réaction généralement inférieures à 100kJ/mol.

2.1.3 Les lanthanides

A température ambiante, les études menées sur l'interaction des lanthanides avec des minéraux argileux sont très hétérogènes. Elles ont été réalisées soit avec une seule terre rare (Miller et al., 1983 ; Laufer et al., 1984 ; Aja, 1998), soit avec plusieurs d'entre elles (Bruque et al., 1980; Bonnot-Courtois et Jaffrezic-Renault, 1982; Miller et al., 1982; Maza-Rodriguez et al., 1992; Nagasaki et al., 1997; Coppin et al., 2002). De plus, les argiles utilisées diffèrent d'une étude à l'autre. Miller et al. (1982 et 1983), Maza-Rodriguez et al. (1992), Nagasaki et al. (1997) et Coppin et al. (2002) ont utilisé une montmorillonite, Laufer et al. (1984) et Aja (1998) une kaolinite et Bonnot-Courtois et Jaffrezic-Renault (1982) une illite et une kaolinite.

Enfin, les conditions expérimentales varient d'une étude à l'autre, en particulier en ce qui concerne la force ionique de la solution, le pH et les concentrations en terres rares. De cet ensemble d'études, réalisées dans des conditions opératoires très variables, il est difficile d'extraire des règles claires concernant les mécanismes des réactions d'adsorption des terres rares sur les argiles. Néanmoins, le comportement des lanthanides semble comparable à celui du nickel avec une forte augmentation des K_d lorsque la force ionique diminue et que le pH augmente. Ainsi, pour une montmorillonite-Na, à $I=0,1$ M (NaClO_4), le $\log K_d$ varie de 4 à 6 entre $\text{pH}=6$ et 8 (Bradbury et Baeyens, 2002). Une étude récente réalisée par Coppin et al. (2002), a fait intervenir simultanément, et compétitivement, les 14 éléments du groupe dans la même solution expérimentale. Ces auteurs ont testé, de façon systématique, l'effet du pH et de la force ionique de la solution sur l'adsorption des terres rares sur deux argiles aux caractères cristallochimiques contrastés: une kaolinite et une montmorillonite. L'analyse des paramètres physico-chimiques et cristallochimiques qui contrôlent la sorption des lanthanides a été complétée par une détermination plus précise de la nature et de la stabilité des complexes formés, à l'aide de la spectroscopie laser et d'une étude sur la réversibilité de l'adsorption utilisant des marqueurs isotopiques. Ce travail a montré que l'adsorption sur les sites amphotères était faiblement réversible et impliquait des complexes de sphère interne. En revanche, l'échange interfoliaire, qui met en jeu des complexes de sphère externe, semble totalement réversible.

En revanche, l'effet de la température sur l'adsorption des lanthanides a été peu étudié. Les seules données dont nous disposons actuellement sont celles proposées par Guillaud et al. (2003) et concernent la sorption de l'euporium sur une alumine et une silice. A partir de mesures micro-calorimétriques réalisées entre 25 et 70°C, et à $I=0,1$ M, ces auteurs déterminent des enthalpies d'adsorption de Eu^{3+} de 21 et 130 kJ/mol pour Al_2O_3 et SiO_2 respectivement. De plus, cette équipe mentionne que les valeurs d'enthalpies obtenues ne reflètent rien d'autre que les variations des pK_a des groupements aluminols et silanols avec la température.

2.1.4 Conclusion

On remarque qu'un nombre important de travaux ont été consacrés à la sorption de cations métalliques sur les minéraux argileux à température ambiante. A cette température, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

- l'échange ionique, qui correspond en fait à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange. Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible pH et pour des forces ioniques relativement faibles ($I < 0,1$ M). La majorité des données de sorption obtenues pour des cations monovalents, tel que le césium, est généralement interprétée grâce à ce seul processus.
- la complexation de surface, fortement dépendante du pH et qui correspond à une adsorption spécifique en bordure des feuillets.

La majorité des données de sorption des cations di et trivalents, sur les matériaux argileux, est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes.

Les quelques rares études menées en température montrent que les réactions d'adsorption sont soit endothermiques, soit exothermiques, suivant la nature du cation sorbé. L'adsorption est généralement endothermique pour les cations divalents et trivalents, avec une augmentation de l'adsorption lorsque la température augmente. D'un autre côté, la rétention de cations monovalents est généralement diminuée par une élévation de température et est donc de nature exothermique.

2.2 Réversibilité des réactions de sorption des cations sur les minéraux argileux

Tous les modèles utilisés dans la littérature pour décrire les propriétés des interfaces solide/solution sont basés sur la loi d'action de masse, et impliquent de ce fait une réversibilité des réactions qui s'y déroulent. Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, cette réversibilité n'est pas toujours observée et on peut donc se poser la question de la validité de l'équilibre chimique dans ces conditions. D'autres réactions que celles de sorption peuvent également « sembler » ou être irréversibles. C'est le cas bien connu par exemple de la dissolution du quartz. A basse température, l'état stationnaire obtenu lors de la dissolution de ce minéral reflète l'équilibre, alors que sa précipitation est cinétiquement inhibée ou, tout du moins, très fortement ralentie (Rimstidt et Barnes, 1980). De même, l'état stationnaire obtenu pour les réactions de dissolution des feldspaths en conditions hydrothermales (Berger et al., 2002) ne représente pas la solubilité réelle de ces minéraux. Cette question de réversibilité des réactions est donc à approfondir au cas par cas, et le sera en particulier pour les réactions de sorption tout au long de ce manuscrit.

De nombreuses études traitent de la sorption mais peu d'entre elles sont dédiées à la désorption et donc à la réversibilité des réactions sorption/désorption. Généralement, les études traitant de désorption proposent, une fois l'équilibre de la réaction de sorption atteint, d'imposer au système un déséquilibre. On suit alors le retour ou non du système à l'équilibre, le plus souvent par mesure des concentrations des espèces en solution. Les déséquilibres imposés au système sont le plus souvent de nature macroscopique et peuvent, par exemple, consister en l'acidification de la solution ou une diminution de la concentration de l'espèce en solution par dilution (Bonnot-Courtois et Jaffrezic-Renault, 1982 ; Undabeytia et al., 1998 ; Undabeytia et al., 1998; Wang et al., 2000 ; Koning et Comans, 2004). A l'échelle microscopique, quelques auteurs imposent quant à eux un déséquilibre isotopique (Comans et al., 1991; Coppin et al., 2004).

Une brève revue bibliographique montre que les résultats obtenus divergent beaucoup d'une étude à l'autre. En effet, Bonnot-Courtois et Jaffrezic-Renault (1982) n'observent aucune réversibilité de la réaction d'adsorption de lanthanides sur une smectite et une illite alors que Turner et al. (1998) et Undabeytia et al. (1998) mentionnent une réversibilité totale de la réaction d'adsorption du neptunium et du cadmium, pour le même minéral. D'autres auteurs mettent en évidence une réversibilité partielle suivant les conditions physicochimiques dans

lesquelles les expériences sont réalisées (Pan et al., 1999 ; Coppin et al., 2004 ; Koning et Comans, 2004). Par exemple, Coppin et al. (2004) montrent, par l'introduction d'un déséquilibre isotopique, que les réactions d'adsorption du samarium et de l'ytterbium sur des minéraux argileux sont partiellement réversibles. Ces auteurs relient directement le taux de réversibilité au pourcentage de complexes de sphère externe formés. Lorsque le lanthanide est adsorbé sur un site d'échange, il forme un complexe de sphère externe et le processus est complètement réversible. En revanche, s'il est adsorbé sur des sites spécifiques (i.e. aluminol, silanol) il forme un complexe de sphère interne et la réaction ne semble pas réversible, tout du moins sur une durée expérimentale de 14 jours. Les conclusions de cette étude, obtenues par l'utilisation conjointe de la réversibilité isotopique et de la SLRT (spectroscopie laser résolue dans le temps) sont en accord avec les études de Pan et al. (1999). Cet auteur mentionne en effet que la réaction d'adsorption est de moins en moins réversible lorsqu'elle entraîne une perte de molécule d'eau dans la première sphère d'hydratation de l'ion considéré.

En conclusion, à température ambiante, il semble qu'une réversibilité partielle de la réaction de sorption soit le plus souvent mentionnée. En revanche, à notre connaissance, l'effet de la température sur la réversibilité de cette réaction n'a pas été étudié.

2.3 Propriétés acido/basiques des surfaces des matériaux argileux

Avant de proposer un modèle mécanistique de rétention d'un élément sur un solide donné, il est primordial de déterminer les caractéristiques acido-basiques du solide et, en particulier, sa charge de surface. Les charges de surface des matériaux argileux ont souvent été étudiées à température ambiante par mesures potentiométriques au cours de titrages acido/basiques.

Nous pouvons citer par exemple les études de Wanner et al. (1994), Avena et De Pauli (1998), Baeyens et Bradbury (1997), Tombacz et al. (2004) sur les smectites, celles de Angove et al. (1998), Huertas et al. (1998) sur les kaolinites et celles de Du et al. (1997), Sinitsyn et al. (2000) sur les illites. Néanmoins, en dépit du nombre important d'études réalisées à 25°C, les résultats obtenus pour un même minéral (kaolinite, par exemple) sont souvent très dispersés même lorsque les expériences sont réalisées à la même force ionique. Par exemple, Wieland et Stumm (1992), Schroth et Sposito (1997a et 1997b), Ward et Brady (1998), Fournier

(2002) et Huertas et al. (1998) ont réalisé des titrages en mode continu sur différentes kaolinites, à 25°C, et pour une force ionique de 0,1 M. Les résultats de ces études sont reportés dans la figure 2.1, en fonction du pH.

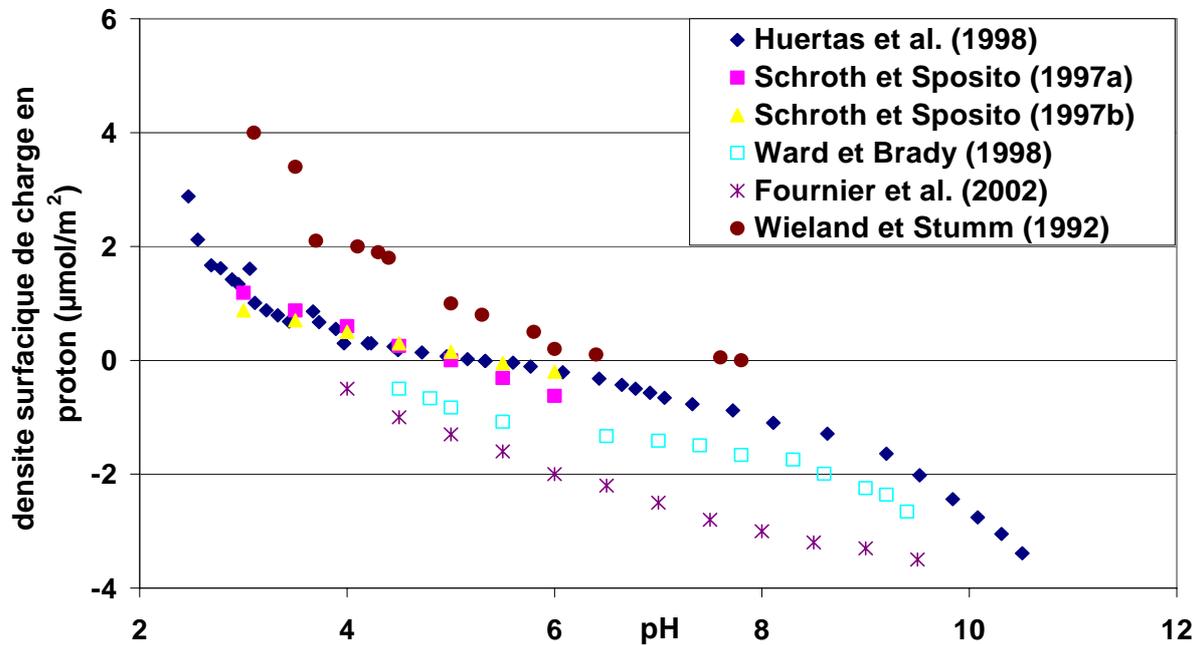


Figure 2.1 : Comparaison des densités surfaciques de protons de différentes kaolinites, mesurées par divers auteurs en fonction du pH, à 25°C et pour une force ionique de 0,1M.

Nous ne pouvons que constater la forte dispersion des données (voir figure 2.1). Dans ces travaux, les densités surfaciques de protons sont parfois corrigées afin de tenir compte de la dissolution de la kaolinite et de l'hydrolyse des cations libérés (Schroth et Sposito, 1997 ; Huertas et al., 1998 ; Fournier, 2002). D'autres auteurs, comme par exemple Ward et Brady (1998), négligent ces réactions. En raison de leur grande dispersion, Ganor et al. (2003) réexaminent toutes ces données et les corrigent de la dissolution avec une loi cinétique, proposée par Cama et al. (2002), et établie pour des milieux acides ($\text{pH} < 4,5$). Suite à ces corrections, ils montrent alors que le point de charge nulle en proton est proche de 5 pour la majorité des kaolinites étudiées. Par la prise en compte de la dissolution, Ganor et al. (2003) montrent également que les différents jeux de données sont moins dispersés. Par ailleurs, ces auteurs mettent en évidence que les courbes se superposent lorsque la force ionique varie. Cette conclusion avait également été obtenue expérimentalement par quelques auteurs ayant travaillé à plusieurs forces ioniques (Huertas et al., 1998 ; Fournier, 2002).

En ce qui concerne la montmorillonite, les données disponibles à température ambiante sont fortement dispersées, et ce, même pour une même force ionique donnée. La dispersion des données peut être due à la méthode expérimentale utilisée (titrage en mode continu, en mode « batch »), à la pureté et la cristallinité du solide et à la prise en compte ou non de la dissolution. Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) ont utilisé, par exemple, la méthode du titrage continu alors que Baeyens et Bradbury (1997) et Tournassat et al. (2004) ont utilisé la méthode du titrage en retour (pour un temps d'équilibre allant de 1 à 7 jours). De plus, certains auteurs corrigent leur données de titrage de la dissolution (Baeyens et Bradbury., 1997; Tournassat et al., 2004) alors que d'autres négligent ce processus (Avena et De Pauli., 1998 ; Tombacz et al., 2004).

D'autre part, aucun consensus n'existe quant à l'effet de la force ionique sur les courbes obtenues lors du titrage d'une montmorillonite. Par exemple, lors de titrages réalisés à différentes forces ioniques, Baeyens et Bradbury (1997) et Tournassat et al. (2004) obtiennent des courbes pratiquement superposées alors que Wanner et al. (1994), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) obtiennent des courbes parallèles. A titre d'illustration, nous reportons sur la figure 2.2 les résultats obtenus par Tombacz et al. (2004), en fonction du pH et de la force ionique. Afin d'avoir les mêmes unités que ceux utilisés à la figure 2.1, nous avons exprimé les résultats en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ à l'aide de la surface spécifique que ces auteurs mentionnaient ($800 \text{ m}^2/\text{g}$).

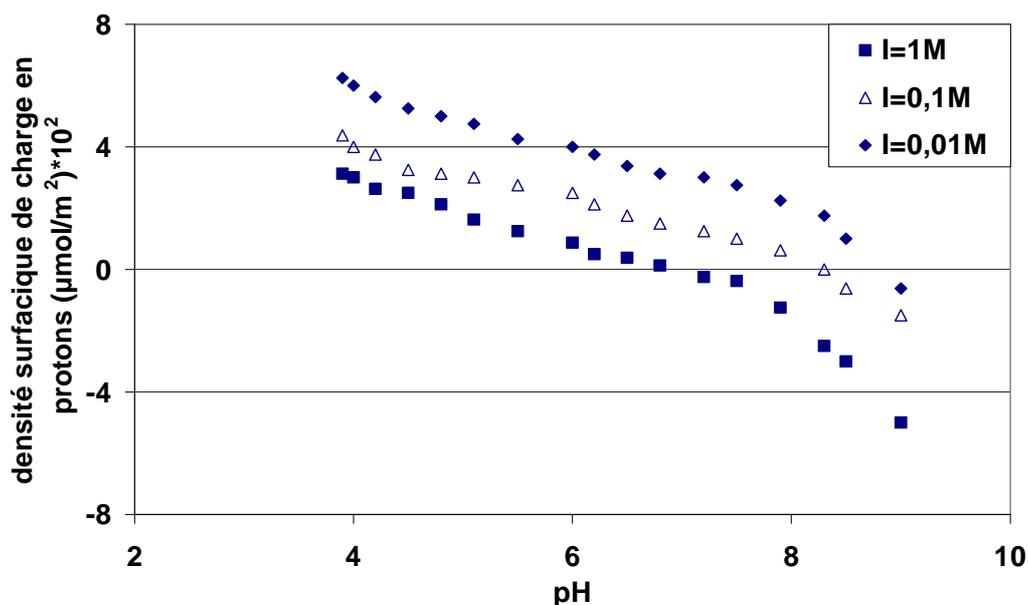


Figure 2.2 : Densités surfaciques de protons d'une montmorillonite, mesurées par Tombacz et al. (2004) en fonction du pH et de la force ionique, à 25°C.

Cependant, malgré la disparité des données relevée dans ces études, le consensus qui apparaît est que le point pour lequel la densité de charge en protons est nulle se déplace vers les pH acides lorsque la force ionique augmente (Wanner et al., 1994 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Kraepiel et al., 1998 et 1999; Tombacz et al., 2004). Afin d'interpréter les densités de charge obtenues à trois forces ioniques différentes, Kraepiel et al. (1998), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) proposent un modèle global de charge de surface basé sur la contribution de deux types de charges : (1) la charge de bordure en proton dépendante du pH et (2) la charge négative structurale. Cette dernière, n'est pas considérée négative par d'autres auteurs (Wanner et al., 1994 ; Bradbury et Baeyens, 1997 ; Tournassat et al., 2004) alors qu'elle est pourtant largement mise en évidence dans la littérature par des mesures électrocinétiques. Citons par exemple les travaux de Sondi et al. (1996), Avena et De Pauli (1998), Thomas et al. (1999), Missana et Adell (2000).

La charge permanente négative des kaolinites, moins importante que pour les montmorillonites, a également été mise en évidence par plusieurs auteurs (Hussain et al., 1996 ; Hu et Liu, 2003). Cependant, comme pour la montmorillonite, celle-ci est rarement prise en compte dans les modèles proposés dans la littérature (Ward et Brady, 1998 ; Huertas et al., 1998 ; Fournier, 2002).

Signalons que lorsque des titrages d'oxydes simples sont réalisés à plusieurs forces ioniques, les courbes se coupent généralement en un point unique, appelé point de charge nulle en proton (pH_{PZNPC}). La figure 2.3 présente schématiquement l'allure des densités surfaciques de protons en fonction du pH, lors de titrages d'un oxyde simple, à 3 forces ioniques.

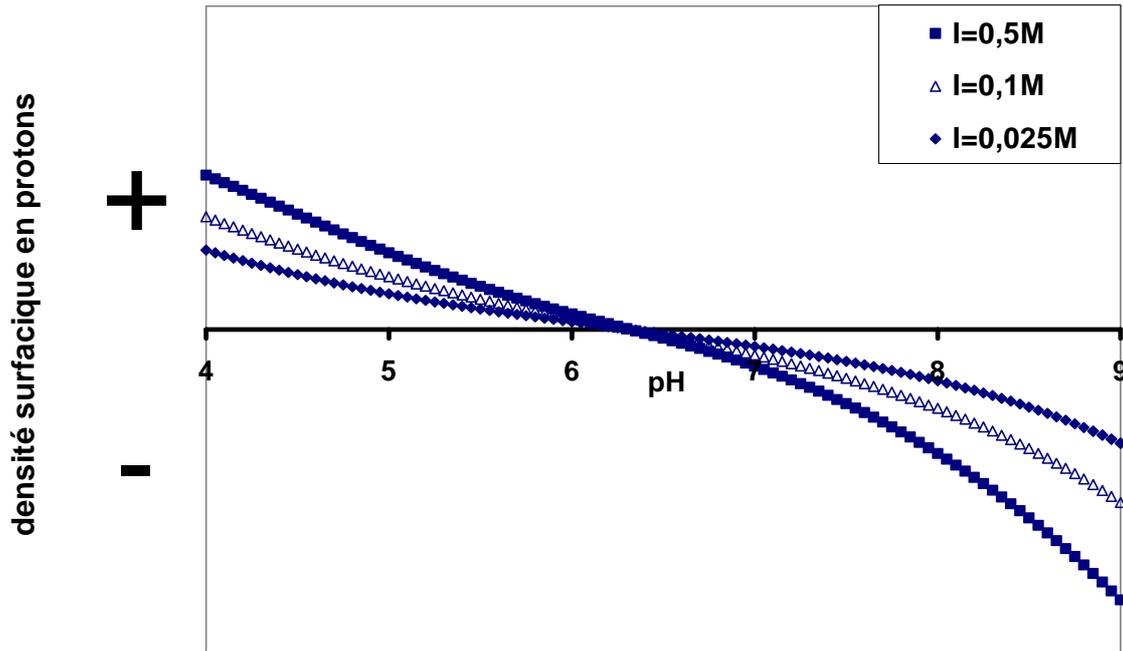


Figure 2.3: Représentation schématique des densités surfaciques de protons d'un oxyde simple en fonction du pH et de la force ionique.

Rappelons également que les courbes sont en général superposées pour les kaolinites et parallèles pour les montmorillonites. Par conséquent, cette différence avec les oxydes simples est probablement due à la charge permanente que présente les argiles à leur surface. C'est pourquoi les modèles de spéciation qui nous ont paru les mieux adaptés pour interpréter les résultats de titrages des minéraux argileux, sont ceux qui incluent une charge permanente négative (Kraepiel et al., 1998 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Tombacz et al., 2004). Ces modèles permettent en effet, de prendre en compte l'effet du potentiel créé par les charges de structure négatives sur les charges des sites de bordure.

Enfin, les données de titrages acido/basiques d'argiles et même d'oxydes simples en température sont largement moins documentées qu'à 25°C. Angove et al. (1998) montrent qu'à un pH donné, la densité surfacique en protons d'une kaolinite augmente légèrement lorsque la température augmente de 10 à 70°C. Ward et Brady (1998) concluent également qu'une élévation de température jusqu'à 60°C entraîne une légère augmentation de la charge de surface en proton de la kaolinite entre pH 4 et 9. Généralement, les études réalisées sur les oxydes simples montrent que les points de charge nulle en proton sont déplacés vers les pH acides lorsque la température augmente (Brady, 1992 et 1994 ; Mustafa et al., 1998 ; Blesa et al., 1984 ; Sverjensky and Sahai, 1998 ; Machesky et al., 2001). Brady (1994) montre par exemple que le pH_{PZNPC} de Al_2O_3 décroît de 6,45 à 25°C à 6,32 à 60°C. Pour la montmorillonite, aucune donnée en température n'est disponible actuellement à notre connaissance.

2.4 Apport de la spectroscopie laser résolue dans le temps (SLRT) à la caractérisation des complexes de surface

Le principe de la spectroscopie laser résolue dans le temps (SLRT) sera détaillé dans le chapitre 6. Nous ne donnerons ici que les principales informations que cette technique peut apporter lors d'études de sorption.

La SLRT a d'abord été utilisée pour déterminer le degré d'hydratation d'espèces aqueuses, tels que les ions trivalents des lanthanides ou des actinides (Kimura et Kato, 1998 ; Kimura et al., 1996 ; Wimmer et al., 1992). Par exemple, il est communément admis que la première sphère d'hydratation des ions Ln^{3+} , à 25°C, est constituée de 8 à 9 molécules d'eau (Kimura et Kato, 1998). Cependant, ces mêmes auteurs montrent également que l'état d'hydratation peut largement être influencé par les conditions physicochimiques du milieu (pH, force ionique, nature des ions de l'électrolyte...). Moulin et al. (1999) et Plancque et al. (2003) montrent également que les espèces aqueuses de Eu^{3+} hydrolysées ou carbonatées ont des temps de fluorescence radicalement différents de celui de l'espèce aqueuse libre. Cette technique est donc très sensible à la spéciation aqueuse de Eu^{3+} .

Depuis les années 90, la SLRT a aussi été utilisée afin de caractériser les espèces sorbées sur les surfaces solides (Takahashi et al., 1998 ; Rabung et al., 2000 ; Stumpf et al., 2001 et 2002). Par exemple, Stumpf et al. (2001) mettent en évidence l'existence de 2 complexes de sphère interne lors de l'adsorption de Cm^{3+} sur l'alumine- γ : $\text{Al-O-Cm}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ et $\text{Al-O-Cm}^+(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$. Cette technique a également permis de différencier 2 complexes de nature différente lors de l'adsorption de Cm^{3+} (Stumpf et al., 2001 ; Coppin, 2002) ou Eu^{3+} (Kowal Fouchard, 2002) sur une montmorillonite. Un complexe de sphère externe serait formé par adsorption sur les sites échangeables, alors qu'un complexe de sphère interne serait favorisé à pH élevé et serait caractéristique d'une adsorption en bordure des feuillets.

A notre connaissance aucune étude de SLRT n'a été dédiée à la spéciation des espèces sorbées à des températures supérieures à 25°C. En revanche, Kimura et al. (2002) et Kirishima et al. (2004) ont respectivement déterminé la spéciation aqueuse de lanthanides et d'uranyle dans des conditions hydrothermales (100°C et plus). Ils montrent que les temps de vie des espèces aqueuses libres diminuent lorsque la température augmente et mettent directement en relation cette diminution avec l'augmentation de la contribution des espèces hydrolysées.

2.5 Effet de la température sur la nature et la cristallinité des minéraux argileux

En ce qui concerne les transformations minéralogiques, nous pouvons faire une distinction sur l'effet de la température sur les argiles sèches et son effet sur les argiles saturées en eau. Dans le premier cas, les structures cristallographiques résistent jusqu'à des températures élevées (>300°C). Par exemple, des expériences de calcination ont montré que la fraction argileuse d'une bentonite ne commençait à s'altérer (deshydroxylation) que pour une durée d'exposition de 3 h à 300°C. En ce qui concerne les argiles saturées en eau, la principale transformation minéralogique due à un échauffement est l'illitisation des pôles smectitiques en présence de potassium en solution. Nous pouvons, par exemple, citer les travaux de Pytte et Reynolds (1989) qui prévoient qu'après 1 million d'années à 127°C et en présence de potassium en solution, 80% de la fraction smectitique d'une bentonite se transforme en interstratifiés illite/smectite. En présence de calcium et en absence de potassium, les minéraux smectitiques sont remarquablement stables du point de vue de l'illitisation. Une smectite saturée en sodium a, quant à elle, un comportement intermédiaire entre ces deux pôles. Outre

la présence de potassium en solution, un fort pH ($\text{pH} > 12$) semble également être un facteur supplémentaire déclenchant les processus d'illitisation.

2.6 Conclusion

Des réactions de sorption endothermiques pour des ions bi et trivalents et exothermiques pour des ions monovalents sur les matériaux argileux ont été mises en évidence. Cependant, aucune tendance ne s'est clairement dégagée quant à l'effet d'une élévation de température sur les processus (échange, complexation de surface) qui gouvernent les réactions de sorption. De plus, lors de ces réactions en température, l'effet thermique sur des processus parallèles tels que la dissolution et la stabilité de surface des minéraux argileux a été peu étudié. Par conséquent, le premier objectif de ce travail sera de se focaliser sur ce point.

Puis, une brève revue bibliographique a montré qu'à 25°C la réversibilité des réactions de sorption n'était le plus souvent que partielle. Par conséquent, nous avons réalisé quelques expériences de réversibilité macroscopique, à 25°C, afin de quantifier la part éventuelle d'irréversibilité que pouvaient revêtir les réactions de sorption étudiées dans le cadre de cette thèse. De plus, puisque aucune étude ne traite de la réversibilité de telles réactions à des températures supérieures à 25°C à notre connaissance, quelques expériences ont également été menées à 80°C.

Il est apparu également qu'il n'y avait aucun consensus ni sur le choix de la méthode à utiliser pour obtenir des données d'acido/basicité de surfaces argileuses ni sur leur interprétation, et ceci à température ambiante. Cette revue bibliographique nous a néanmoins permis de montrer que, contrairement aux oxydes simples, les courbes de densité surfacique en proton des minéraux argileux, mesurées en fonction du pH, à différentes forces ioniques, ne se coupaient pas au pH_{PZC} . Les courbes obtenues à différentes forces ioniques sont généralement superposables pour la kaolinite et parallèles pour la montmorillonite. Ceci est à l'évidence à mettre en relation avec la charge négative permanente de ces minéraux, plus importante d'ailleurs pour les argiles gonflantes telles que les montmorillonites que pour les kaolinites. Par conséquent, les objectifs de ce travail ont été de (1) tester les méthodes généralement utilisées pour acquérir des données d'acido-basicité de surfaces argileuses, (2) discuter et critiquer des modèles proposés dans la littérature pour interpréter les propriétés acido/basiques

des minéraux argileux à 25°C, et (3) proposer un modèle permettant d'interpréter nos données de titrages acquises entre 25 et 60°C et pour des forces ioniques comprises entre 0,025 et 0,5 M.

Enfin, aucune étude, à notre connaissance, ne s'est intéressée aux éventuels changements d'environnement des espèces sorbées lorsque la température varie de 25 à 150°C. Par conséquent, l'utilisation de la SLRT lors de l'étude de la sorption de l'euprium sur les argiles, s'avéra très utile et amènera des informations quant à la nature des complexes de surface formés. Ces informations, tout comme le modèle d'acido-basicité, permettront alors de contraindre notre modèle de sorption.

3 Matériaux et méthodes

Les minéraux argileux utilisés dans cette étude sont :

- une kaolinite de St Austell (UK), fournie par « English China Clays » et distribuée sous le nom de SUPREME. Ce minéral a déjà été utilisé dans une étude récente au laboratoire, par Coppin (2002), lors de l'étude de l'adsorption des lanthanides sur des minéraux argileux, à 25°C.
- une montmorillonite issue de la bentonite MX80, distribuée par le BRGM. Cette bentonite industrielle, prise comme argile de référence par de nombreux laboratoires, et en particulier par le groupement « Radionucléides » de l'ANDRA, est en fait le label français d'une bentonite Wyoming.

3.1 Caractérisation des matériaux étudiés

3.1.1 Montmorillonite

La bentonite dont est issue la montmorillonite, contient un certain nombre de phases minérales secondaires (telles que des carbonates, des oxydes de fer...) pouvant posséder également des pouvoirs de rétention. Par conséquent, celle-ci a été purifiée par lavages successifs, afin d'en extraire la fraction argileuse. Le protocole utilisé est détaillé en annexe 1 et est dérivé de celui de Bauer (1997). Afin de suivre l'évolution de la nature minéralogique du solide au cours des lavages et l'enrichissement en phase argileuse, une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée. La figure 3.1 présente le diffractogramme correspondant à la fraction argileuse obtenue à l'issue des lavages.

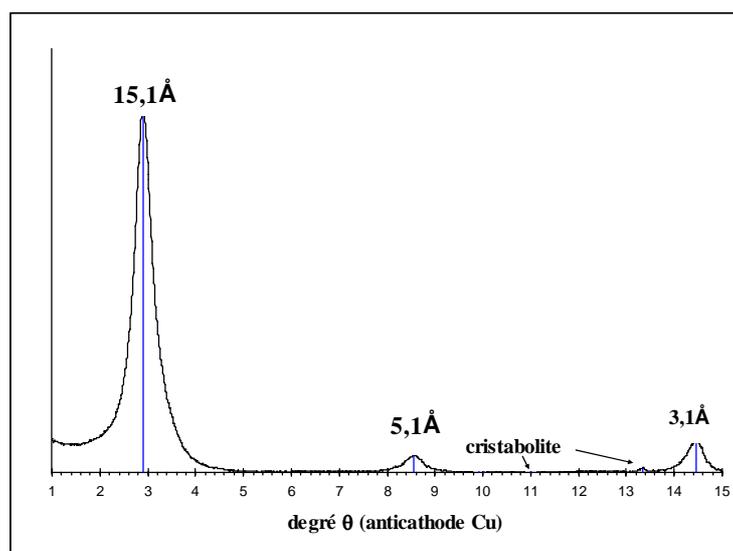


Figure 3.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la montmorillonite-Na obtenue en fin de purification de la bentonite MX 80 (raie K_{α} du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air).

Ce diffractogramme montre bien la disparition presque totale des phases minérales accessoires et la présence de 3 pics caractéristiques des smectites. Seules deux raies correspondant à la cristobalite persistent. Afin de mieux caractériser ce solide, nous avons réalisé un test à l'éthylène glycol. Dans ces conditions, les 3 pics d_{001} , d_{003} et d_{005} se déplacent vers les petits angles (d'environ 1,5 degré θ pour la raie 001) et ceci prouve ainsi l'existence d'une smectite.

La montmorillonite a ensuite été saturée en sodium. La présence simultanée de divers cations dans l'espace interfoliaire peut, en effet, compliquer inutilement l'interprétation des processus d'échange. Pour ce faire, nous avons rincé plusieurs fois le solide à l'aide d'une solution de NaClO_4 0,01 M. Le protocole est présenté en détails dans l'annexe 1. L'évolution de la saturation a été suivie en dosant les ions majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans les solutions surnageantes. Nous avons considéré que la smectite était saturée lorsque les teneurs en majeurs dans le surnageant étaient égales à celles de la solution de rinçage. A titre d'exemple, la figure 3.2 présente l'évolution de la concentration en Na^+ dans la solution surnageante au cours de 7 rinçages successifs et pour trois échantillons de montmorillonite, ceci afin de tester la reproductibilité des résultats.

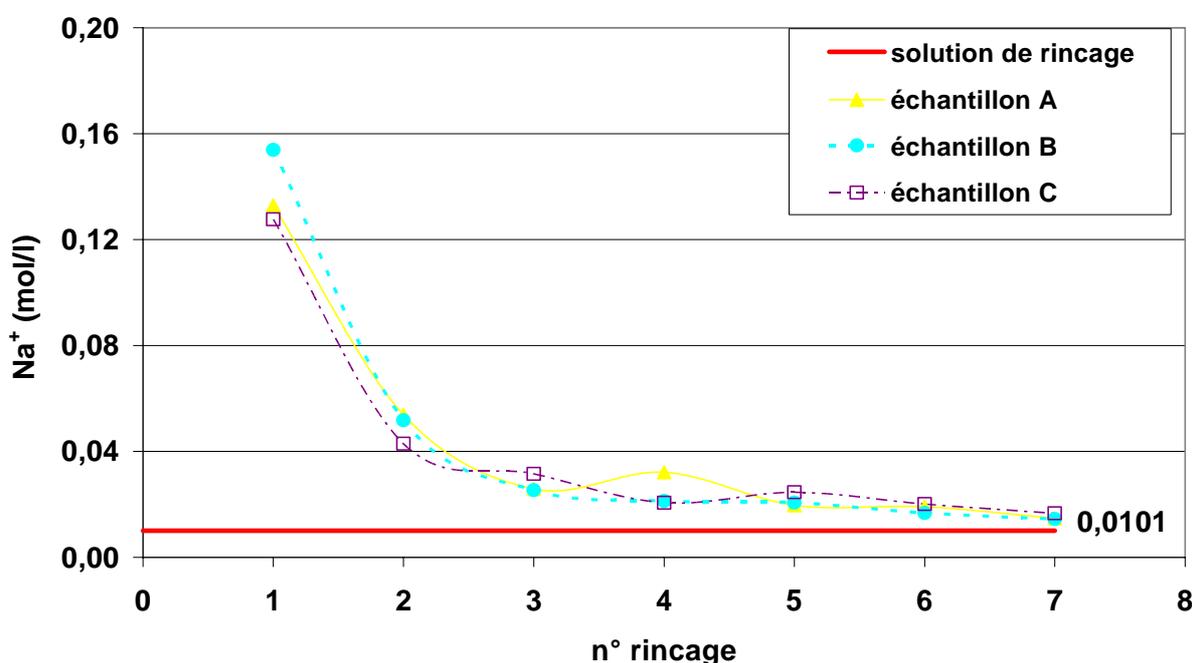
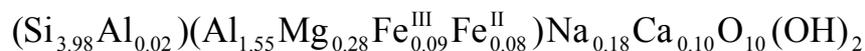


Figure 3.2 : Evolution de la concentration en Na^+ (mol/L) dans la solution surnageante au cours de 7 rinçages successifs de la montmorillonite avec une solution de rinçage 0,01M (NaClO_4).

Les concentrations obtenues diminuent progressivement pour atteindre celle de la solution initiale (0,01 M). Afin de faciliter les filtrations nécessaires au cours des expériences d'adsorption, seule la fraction granulométrique supérieure à 0,2 µm est récupérée et stockée sous forme d'un gel (solution 0,01 M NaClO₄) dans des flacons étanches en polyéthylène. Par simple différence de masse, le pourcentage massique d'eau dans le gel a été déterminé à partir de dix aliquotes pesés, séchés à l'air pendant 3 mois puis repesés. Ce test indique une teneur moyenne en eau de 84 ± 1 %. Cette expérience est régulièrement réitérée afin de vérifier l'état d'hydratation du gel au cours du temps (risque éventuel d'évaporation).

La surface spécifique de la montmorillonite-Na (fraction > 0,2 µm) mesurée par la méthode BET à l'azote est de 24 ± 2 m²/g. Cette valeur, inférieure à celle communément admise pour ces smectites (30 m²/g), est sûrement due au choix de la granulométrie.

En ce qui concerne la formule structurale de la montmorillonite par demi-maille, nous retiendrons celle proposée par Sauzeat et al. (2002). Signalons que ces auteurs n'ont pas spécifiquement saturé leur montmorillonite en sodium. Par conséquent, la formule qu'ils proposent ne pourra pas être directement appliquée à notre montmorillonite-Na, mais permettra d'en avoir une estimation. La formule par demi maille est :



La masse molaire correspondante est de 372,7 g.mol⁻¹.

La valeur théorique de la capacité d'échange cationique correspondante à la formule structurale ci-dessus est de 102 meq/100g. Par ailleurs, la CEC mesurée par Sauzeat et al. (2002) est de 87,5 ± 2.0 meq/100g. Malgré une différence d'environ 15% entre valeur théorique et valeur mesurée, nous considérerons que cette dernière est la plus fiable sachant que, suivant la distribution en couche tétraédrique, les cations compensateurs peuvent ne pas être totalement échangeables.

L'observation de la montmorillonite par microscopie électronique à balayage met en évidence des particules de tailles très variables, de 0,5 à 10 µm de diamètre, le plus souvent rassemblées en agrégat (voir Sauzeat et al., 2002).

3.1.2 Kaolinite

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu avec la kaolinite de St Austell est présenté sur la figure 3.3. Ce diffractogramme met en évidence les pics caractéristiques de la kaolinite (pic à 7,14 Å et ses harmoniques à 3,57 Å et 2,36 Å). Les pics observés à 5,00 Å et 3,32 Å correspondent à la présence d'impuretés pouvant être de l'illite ou des interstratifiés illite/smectite, minéraux souvent associés aux kaolinites d'origine sédimentaire.

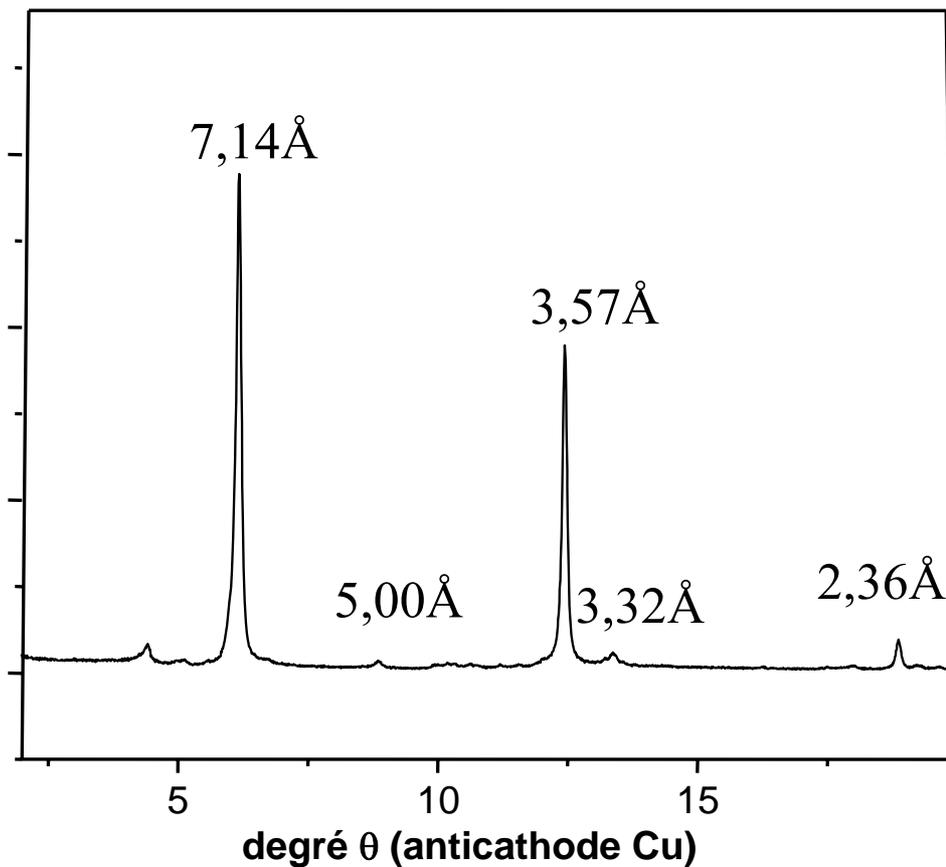


Figure 3.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la kaolinite (raie K_{α} du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air).

Comme pour la montmorillonite, une mesure de surface spécifique a été réalisée par la méthode BET à l'azote et donne une surface de $10 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Quant à la CEC, nous utiliserons la valeur de 3,7 meq/100g obtenue, avec le même minéral, par Bauer (2002) selon la méthode décrite par Meier et Kahr (1999).

L'observation de la kaolinite par microscopie électronique à balayage met en évidence des particules hexagonales de 0,5 à 2 μm de diamètre, le plus souvent rassemblées en agrégat pouvant atteindre 2 à 3 μm d'épaisseur comme le montre la figure 3.4.

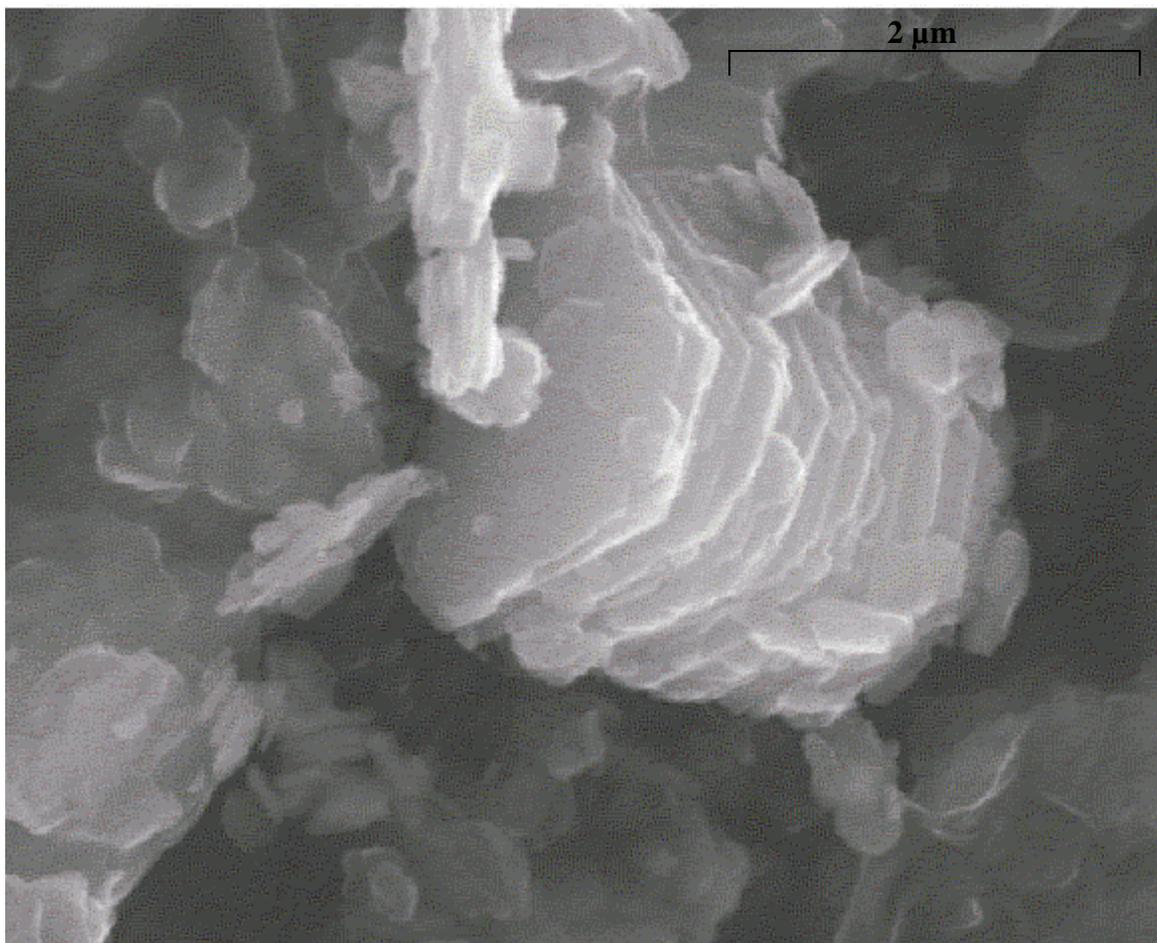


Figure 3.4 : Photographie des feuillets de kaolinite vus au Microscope Electronique à balayage.

3.2 Spéciation aqueuse des éléments étudiés

Afin de connaître sous quelle forme les espèces aqueuses étudiées sont susceptibles de réagir avec le solide, nous avons déterminé, à l'aide du code de calcul CHESS (Version 3, Ecole des mines de Paris, 2002), leur spéciation aqueuse en fonction du pH. Cette modélisation a été réalisée en tenant compte des conditions physico-chimiques utilisées lors des expériences de sorption, à savoir une force ionique de 0,025 M (NaClO_4), des concentrations totales en éléments traces de 100 ppb et une pression partielle en CO_2 comprise entre 0 et $10^{-3,5}$ atm. En effet, bien que toutes nos expériences se soient déroulées dans des conteneurs fermés et avec des solutions fraîchement préparées avec de l'eau Milli-Q, nous ne pouvons écarter la

présence d'ions carbonate dans notre système. Nos solutions ne sont pas pour autant en équilibre avec la $p\text{CO}_2$ atmosphérique et nous nous plaçons donc dans un cas intermédiaire où elles seraient en équilibre avec une $p\text{CO}_2$ intermédiaire, comprise entre 0 et $10^{-3,5}$ atm. A titre indicatif, les concentrations en éléments traces exprimées en mol/L sont données en annexe 2. Les constantes utilisées pour déterminer les spéciations du nickel et de l'euporium sont présentées dans le tableau 3.1, à 25°C, et dans le tableau 3.2, à plus haute température. Il est à noter que les calculs de spéciation n'ont pas été réalisés pour les autres lanthanides. Cependant, en raison des propriétés chimiques très voisines des 14 lanthanides, nous avons considéré que leur spéciation aqueuse était très proche.

Source	Réaction	log K à 25°C
Base de données ANDRA, 2005	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-9,5
..	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	-18,0
..	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-29,7
..	$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{NiCO}_{3(\text{aq})}$	5,78
..	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10,11
..	$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7,8
..	$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-16,4
..	$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + 3\text{H}^+$	-25,2
..	$\text{Eu}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-35,3
..	$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{Eu}(\text{CO}_3)^+$	7,9
..	$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12,9
..	$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Eu}(\text{HCO}_3)^{2+}$	12,43
..	$2\text{Eu}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{Eu}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$	35,0
..	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{H}^+$	-10,5
..	$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{NiCO}_{3(\text{s})}$	-5,8
..	$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3\text{H}^+$	-15,1
..	$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} = \text{Eu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_\text{s} + \text{H}^+$	7,8
..	$2\text{Eu}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- = \text{Eu}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{s})} + 3\text{H}^+$	-5,8

Tableau 3.1: Constantes thermodynamiques utilisées pour déterminer la spéciation aqueuse du nickel et de l'euporium, à 25°C.

Source	Réaction	T(°C)	log K (I=0)
Deberdt, 2000	$Gd^{3+} + H_2O = Gd(OH)^{2+} + H^+$	40	-8,5
..	..	60	-8,0
..	..	90	-7,5
..	..	150	-6,5
Base de données EQ3/6	$Ni^{2+} + 2H_2O = Ni(OH)_{2(s)} + 2H^+$	60	-11,0
..	..	100	-9,5
..	..	150	-8,1
Base de données EQ3/6	$Eu^{3+} + 3H_2O = Eu(OH)_{3(s)} + 3H^+$	60	-13,0
..	..	100	-10,9
..	..	150	-9,0

Tableau 3.2 : Constantes thermodynamiques utilisées pour déterminer la spéciation aqueuse des terres rares et du nickel, en fonction de la température.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats des calculs de spéciation réalisés en interdisant la précipitation de phases secondaires. Puis dans le paragraphe 3.2.4, nous mentionnerons les phases solides susceptibles de précipiter pendant nos expériences.

3.2.1 Le césium

A 25°C, comme en température, la seule forme stable du césium dans l'eau est l'ion Cs^+ . Il ne s'hydrolyse pas et n'est pas susceptible de former de phases solides dans les conditions de nos expériences.

3.2.2 Le nickel

A 25°C, le degré d'oxydation stable du nickel est le degré +2. En solution, il existe sous la forme libre Ni^{2+} mais peut aussi être hydrolysé ou complexé avec les ions carbonates. La figure 3.5 présente la spéciation du nickel en fonction du pH, dans une solution de force ionique 0,025 M ($NaClO_4$) et dans l'hypothèse d'un équilibre avec la pCO_2 atmosphérique.

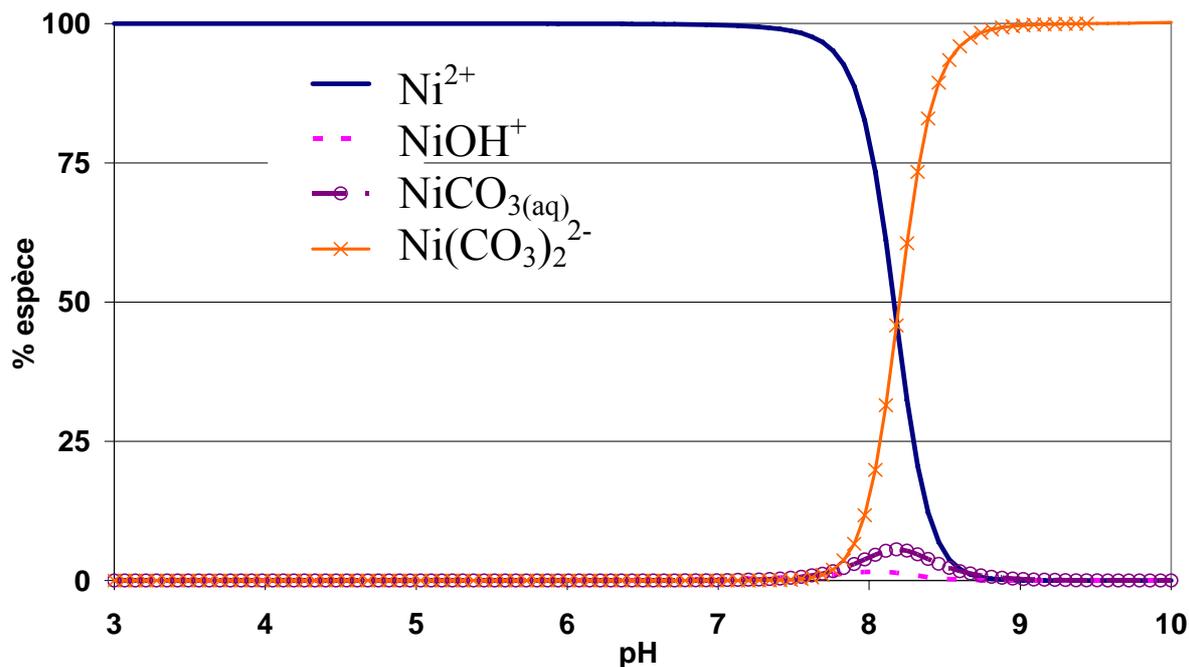


Figure 3.5 : Spéciation du nickel en fonction du pH, à 25°C, dans une solution aqueuse 0,025M (NaClO_4) et à l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique.

Dans le cas où l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique est atteint, l'espèce majoritaire est l'ion Ni^{2+} pour des pH inférieurs à 8 et l'espèce $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ pour des pH compris entre 8 et 10. Dans ces conditions, la proportion de l'espèce carbonatée $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ est toujours nettement supérieure à celle des espèces hydrolysées. En revanche, dans le cas d'une absence totale de carbonates dans le système, l'espèce majoritaire entre pH 8 et 10 est l'espèce NiOH^+ (résultats non présentés ici).

Les calculs de spéciation du nickel effectués entre 25 et 150°C montrent, qu'à un pH donné, la contribution des espèces hydrolysées (NiOH^+ principalement) augmente clairement lorsque la température augmente. D'un autre côté, la contribution des espèces carbonatées diminue lors d'une élévation de température étant donnée la plus faible solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ à chaud qu'à froid.

3.2.3 L'euporium

Le degré d'oxydation stable de l'euporium dans les conditions de nos expériences est le degré +3. Cet élément peut se présenter sous forme libre, hydrolysée ou complexée avec les ions carbonate dissous suivant les conditions physico-chimiques du milieu. La figure 3.6 présente

la spéciation de l'euporium, à 25°C, pour une concentration totale de 100 ppb, dans une solution de force ionique 0,025 M (NaClO₄) et dans le cas d'un équilibre avec la pression partielle de CO₂ atmosphérique.

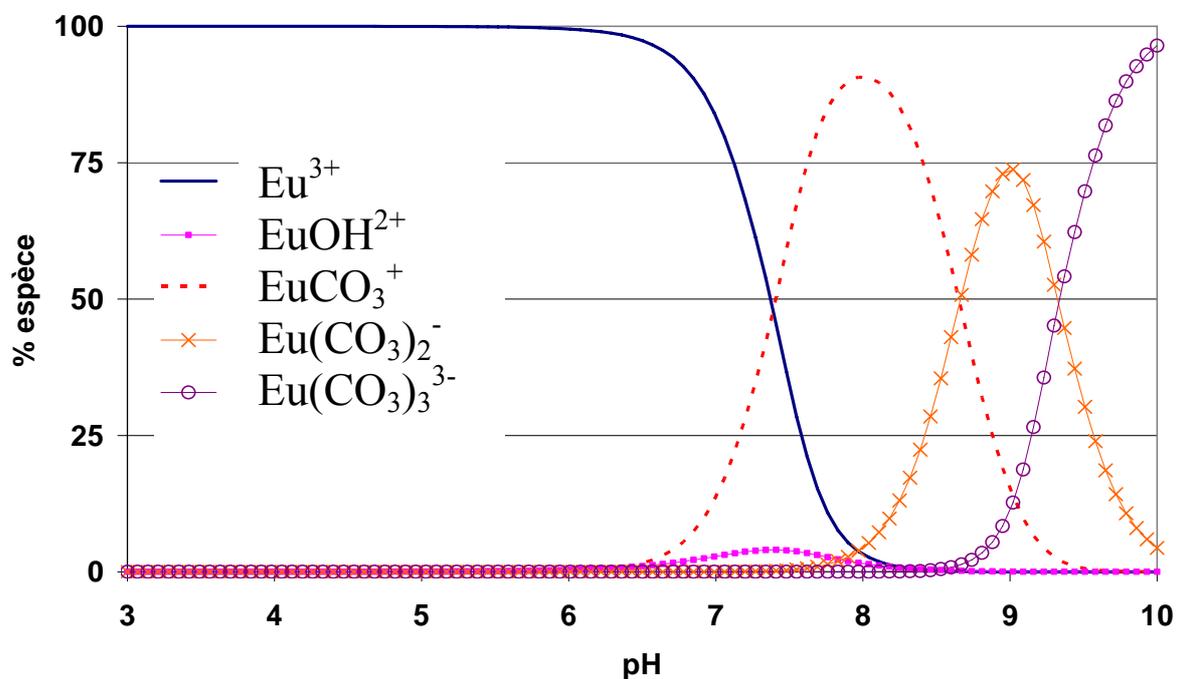


Figure 3.6 : Spéciation de l'euporium en fonction du pH, à 25°C, dans une solution aqueuse de force ionique 0,025M (NaClO₄) et à l'équilibre avec la pCO₂ atmosphérique.

Dans ces conditions, l'espèce majoritaire est l'ion Eu³⁺ pour des pH < 6,5. Pour des pH compris entre 6,5 et 8,5 l'espèce EuCO₃⁺ prédomine. Nous voyons également que les espèces carbonatées Eu(CO₃)₂⁻ et Eu(CO₃)₃³⁻ apparaissent pour des pH supérieurs à 8,5. Dans le cas d'une absence de carbonates, la forme majoritaire est Eu³⁺ pour des pH < 7 et Eu(OH)₂⁺ pour des pH compris entre 7 et 9 (résultats non présentés ici). Les constantes d'hydrolyse de l'euporium à plus haute température ne sont pas parfaitement connues. Néanmoins, une étude récente (Deberdt, 2000) a permis la détermination expérimentale des constantes d'hydrolyse de La³⁺ et Gd³⁺ en fonction de la température. Par ailleurs, on sait parfaitement que les propriétés physico-chimiques des terres rares varient progressivement en fonction de leur numéro atomique. Sachant que l'euporium et le gadolinium ont des numéros atomiques voisins, une estimation de la spéciation à 80 et 150°C a été effectuée en prenant les constantes d'hydrolyses proposées par Deberdt (2000) pour le gadolinium. Celles-ci sont reportées dans le tableau 3.2. Nous n'avons pas pris en compte l'effet des ions carbonatés sur la spéciation, en raison du manque de données en température, concernant les constantes de formation des

complexes de terres rares carbonatés et hydroxy-carbonatés. La principale différence avec les résultats obtenus à 25°C est une augmentation de la proportion des espèces hydrolysées (EuOH_2^+ principalement) lorsque la température augmente. En effet, à 25°C, pour des pH compris entre 7 et 9 et dans le cas d'une $p\text{CO}_2=10^{-3,5}$ atm, la contribution des espèces hydrolysées avait été négligeable devant celle des complexes carbonatés et hydroxy-carbonatés.

3.2.4 Précipitation éventuelle de phases minérales

Les phases minérales susceptibles de se former dans les solutions de nos expériences sont des hydroxydes, des carbonates et des hydroxycarbonates. La concentration initiale de nos solutions étant de 100ppb pour les trois éléments étudiés, nous avons calculé, à 25°C, et à l'aide des produits de solubilité proposés par la base de données de l'ANDRA (voir tableau 3.1), les indices de saturation de nos solutions vis à vis de ces phases solides.

En ce qui concerne le césium, nos solutions sont largement sous saturées par rapport à toutes les phases solides susceptibles de se former. Il n'y a donc aucun problème de précipitation éventuelle. Pour les autres éléments, les phases minérales pouvant éventuellement se former sont : $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{TR}(\text{OH})_3$, NiCO_3 , $\text{TR}(\text{OH})\text{CO}_3$ et $\text{TR}_2(\text{CO}_3)_3$. Nous avons donc calculé les indices de saturation des solutions utilisées dans cette étude, vis à vis de ces phases solides, en fonction du pH. Les indices de saturation calculés, à 25°C, par rapport aux phases carbonatées, sont largement inférieurs à 1, impliquant que ces phases ne risquent pas de précipiter. L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pourrait, à priori, se former pour des $\text{pH}>9$. Néanmoins, à ces pH, les concentrations en solution après sorption sur les argiles seront de l'ordre du ppb et non plus de la centaine de ppb. Par conséquent, les indices de saturation des solutions ont été recalculés pour des concentrations en nickel et terres rares de 1ppb et pour des pH compris entre 8 et 10. Les calculs montrent que, dans ces conditions, les hydroxydes de nickel et de terres rares ne sont pas susceptibles de précipiter.

A plus haute température, les calculs amènent également aux mêmes conclusions. Cette affirmation repose sur un calcul effectué à 150°C, dans les mêmes conditions qu'à 25°C, en prenant les constantes d'association des hydroxydes proposées en température dans la base de données EQ3/6 (tableau 3.2). Les carbonates solides de nickel et d'euprium n'ont pas été pris en compte dans ce cas par manque de données thermodynamiques.

3.3 Protocoles expérimentaux

3.3.1 Expérience de sorption

Nous avons étudié la sorption du césium, du nickel et des lanthanides à 25, 40, 80 et 150°C. Pour cela, nous avons mis en œuvre des expériences de type « batch » où le solide, pré-équilibré à la température, au pH et à la force ionique voulus, est mis au contact de l'élément en trace (concentration initiale d'environ 100 ppb : voir annexe 2). Lorsque l'état stationnaire est atteint (voir plus loin), le solide et la solution sont séparés à la température de l'expérience. Le dosage de l'élément en trace dans la solution finale permet alors, par différence avec la concentration initiale, de déterminer la quantité sorbée. Les protocoles expérimentaux ne diffèrent, suivant la température, que par l'appareillage et les méthodes de mise en contact et de séparation solide/solution. Ces particularités seront présentées ultérieurement pour chaque température.

La gamme de pH explorée s'étend de 3 à 10, le pH étant fixé par HClO₄ ou NaOH. Nous avons également étudié l'influence de la force ionique en travaillant soit à 0,025 M, soit à 0,5 M ; ces valeurs étant fixées par NaClO₄. Enfin, la compétition éventuelle entre les 3 éléments a été étudiée en travaillant, soit avec un seul élément, soit en associant les 3 éléments dans la solution expérimentale. Signalons également que pour toutes les expériences l'euporium est en présence des 13 autres lanthanides, toutes de concentration initiale fixée à 100 ppb.

La durée de la réaction (mise en contact solide/éléments) a été fixée à 3 jours. Ce délai a été déterminé par des études cinétiques réalisées, à 25°C, pour le césium (Delisée, 1998), le nickel (Lauber et al., 2000) et l'euporium (Coppin et al., 2002). L'étude sur le césium a été réalisée avec la montmorillonite issue de la bentonite MX-80 dans des solutions de NaNO₃ 0,01 M et à pH=7. L'étude sur le nickel a été réalisée avec la montmorillonite de l'Opalinus, du site de Mont-Terri en Suisse, dans une eau ayant la même composition chimique que celle du site, à pH=6,3. Enfin, l'étude sur l'euporium a été réalisée avec la montmorillonite Na-Wyoming, dans NaClO₄ 0,5 M. La figure 3.7 présente les résultats cinétiques de ces études.

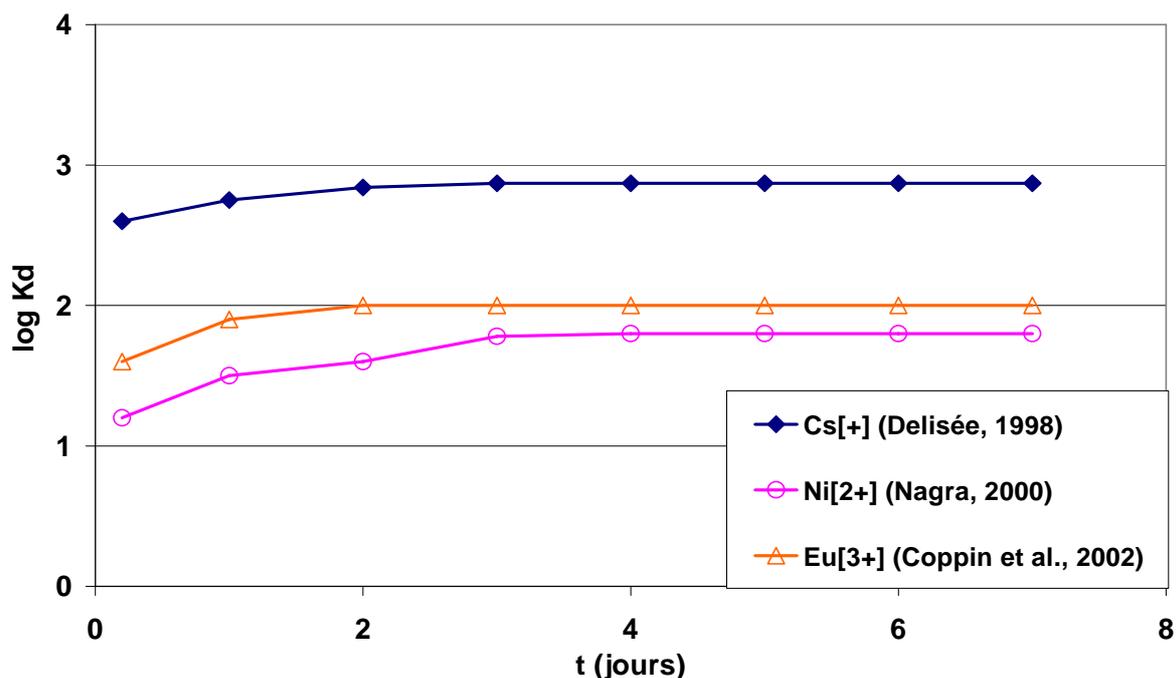


Figure 3.7 : Logarithmes des coefficients de distribution en fonction du temps, à 25°C, pour le césium (Delisée, 1998), le nickel (Nagra, 2000) et l'euporium (Coppin et al., 2002) adsorbés sur une montmorillonite.

Les expériences sont mises en oeuvre à partir d'une suspension dont le rapport solide/solution est de 2,5 g.l⁻¹. Le pH est ajusté par ajouts de petites quantités de solutions concentrées de HClO₄ ou NaOH. La mesure du pH est effectuée toutes les 24 heures pendant une semaine jusqu'à l'obtention d'une valeur stable (moins de 0,05 unité pH de variation). Les éléments en traces sont alors ajoutés de façon à ne pas changer significativement le rapport solide/solution (4% de variation au maximum). La concentration des solutions mères est fixée à 10 ppm pour tous les éléments traces. Ces solutions sont réalisées dans l'acide nitrique à pH=2, à partir de solutions étalons à 100 ppm pour les terres rares (Spectrascan®) et à 1000 ppm pour le nickel (Merck®) et le césium (Merck®). Nous avons vérifié que le pH des suspensions ne variait pas de plus de 0,3 unité après ajout des éléments traces.

Protocole utilisé à 25 et 40°C

On introduit dans des piluliers en polycarbonate de 2 ml, 1,975 ml de suspension argileuse au pH et à la force ionique souhaités. Les piluliers sont ensuite placés sur un banc d'agitation dans une étuve régulée en température (25 ± 1 ou $40 \pm 1^\circ\text{C}$ suivant les expériences) pendant une semaine. Par la suite, 0,025 ml d'une solution mère contenant les éléments traces sont introduits à chacune des suspensions. Ce volume est suffisamment faible pour ne faire varier le volume total de solution que de 1,2%. Par conséquent, le rapport solide/solution et le pH des suspensions ne varient pas de manière significative lors de cet ajout.

Après 3 jours de mise en contact solide/éléments, le solide est séparé de la phase liquide par centrifugation (Centrifuge 5804R de Eppendorf®) à 3500 tr.min^{-1} , pendant 30 min, à la température de l'expérience. La centrifugeuse permet, en effet, de maintenir une température constante de 25 ou 40°C pendant tout le temps de la centrifugation. Le surnageant est alors fractionné en trois. La première fraction sert à la mesure du pH, réalisée à 25 ou 40°C , la seconde est diluée 10 fois avec HNO_3 2% en vue des dosages à l'ICP-MS des éléments traces et de l'aluminium et, enfin, la troisième est diluée 5 fois pour les dosages du silicium dissous par colorimétrie. Les dosages de l'aluminium et du silicium nous permettent de vérifier l'efficacité de la séparation solide/solution. Les protocoles de mesure de pH à 25 et 40°C sont présentés en annexe 3. Les corrections utilisées pour les dosages des éléments traces à l'ICP-MS sont présentées en annexe 4. Enfin, le dosage du silicium a été réalisé par colorimétrie à l'aide d'une chaîne automatisée « Technicon autoanalyser ». L'absorbance de la solution est mesurée à une longueur d'onde de 660 nm. Cette méthode permet de doser le silicium dans la gamme de concentration de 0,5 à 10 ppm, avec une limite de détection de 0,1 ppm.

Protocole utilisé à 80°C

On introduit dans des piluliers en PTFE (Téflon®) de 7 ml, 6,695 ml de suspension argileuse, au pH et à la force ionique souhaités. Les piluliers sont alors placés dans une étuve régulée à $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Afin de ralentir (ou minimiser) la dissolution du solide, qui peut être plus importante et plus rapide à 80°C qu'à plus basse température, on ajoute de la silice Baker® sous forme dissoute (H_4SiO_4) à la suspension. A 80°C , la concentration d'acide silicique dissous est fixée à 15 ppm, ce qui correspond à la solubilité du quartz à cette température (le quartz étant la phase solide siliceuse la moins soluble). En toute rigueur, la solubilité du quartz dépend évidemment du pH. En raison des nombreux points expérimentaux à acquérir,

la concentration en H_4SiO_4 de 15 ppm choisie correspond à la solubilité du quartz à $\text{pH}=7$ (à 80°C) et a été également celle adoptée pour les expériences aux autres pH . L'acide silicique dissous est ajouté aux suspensions argileuses à partir d'une solution mère à 1000 ppm, fraîchement préparée. On considère alors qu'une semaine est suffisante pour équilibrer le système silice ajoutée + suspension argileuse. Ensuite, 0,08 ml de la solution mère d'éléments traces sont introduits à chacune des suspensions, lesquelles sont replacées dans l'étuve à 80°C . Leur agitation est assurée manuellement plusieurs fois par jour, pendant les 3 jours nécessaires pour atteindre l'équilibre.

Après les 3 jours de mise en contact, le solide est séparé de la phase liquide par filtration, à $0,2\ \mu\text{m}$, (membrane Millipore® en PTFE) à 80°C . Pour cela, les 7 ml de suspension sont introduits dans une cellule de filtration en PTFE, fabriquée au laboratoire, thermostatée à 80°C , et dont le schéma est présenté sur la figure 3.8. Après filtration sous pression d'azote, le filtrat est divisé en trois fractions : la première est utilisée pour la mesure du pH à 80°C (protocole détaillé dans l'annexe 2), la seconde est diluée 10 fois et acidifiée avec HNO_3 2% pour le dosage des éléments traces à l'ICP-MS et la troisième est diluée 5 fois pour le dosage de Si par colorimétrie.

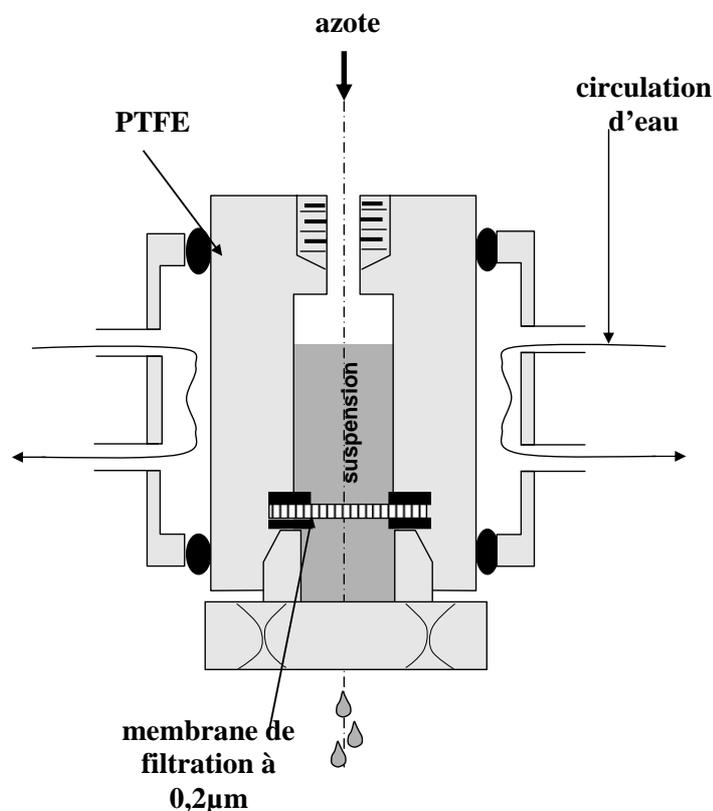


Figure 3.8 : Schéma de l'appareil à filtrer utilisé pour les expériences à 80°C .

Protocole utilisé à 150°C

On introduit dans un réacteur en PTFE de 300 ml (figure 3.9), 120 ml de suspension argileuse à un pH et une force ionique donnés. Comme pour les expériences à 80°C, de la silice est ajouté à la solution pour ralentir la dissolution du solide. Pour cela, 13 ml d'une solution mère en silice Baker® à 1000 ppm sont ajoutés afin d'atteindre la saturation par rapport au quartz, à 150°C. La concentration en H₄SiO₄ dissout est alors d'environ 57 ppm. Le réacteur est alors placé dans un four régulé à 150°C (± 2°C). L'agitation est assurée par un basculement de l'ensemble four/réacteur. On considère que l'équilibre entre la suspension argileuse et la silice est atteint au bout d'une semaine.

L'injection des éléments traces à chaud est ensuite effectuée à l'aide d'un appareil à injecter (Fig. 3.9) de façon à atteindre une concentration initiale d'environ 150 ppb en éléments traces. La durée de l'expérience est fixée à 3 jours (comme pour les expériences à plus basse température). Le réacteur en PTFE présente 2 vannes : une pour l'injection des éléments à 150°C, l'autre pour le prélèvement (ce qui évite toute pollution des échantillons prélevés).

- Injection des éléments

L'autoclave est positionnée tête vers le haut. L'appareil à injecter (Fig. 3.9) contenant la solution mère d'éléments en traces est mis en place sur la vanne d'injection et une bouteille d'azote est branchée sur cet appareil. La vanne d'injection étant toujours fermée, on introduit progressivement une pression d'azote jusqu'à un maximum de 7 bars (pression supérieure aux 5 bars correspondant à la pression de vapeur saturante dans le réacteur à 150°C). La vanne d'injection est alors ouverte pendant un court instant, ce qui permet à la solution mère de pénétrer dans le réacteur. L'appareil à injecter est ensuite enlevé et l'agitation rétablie.

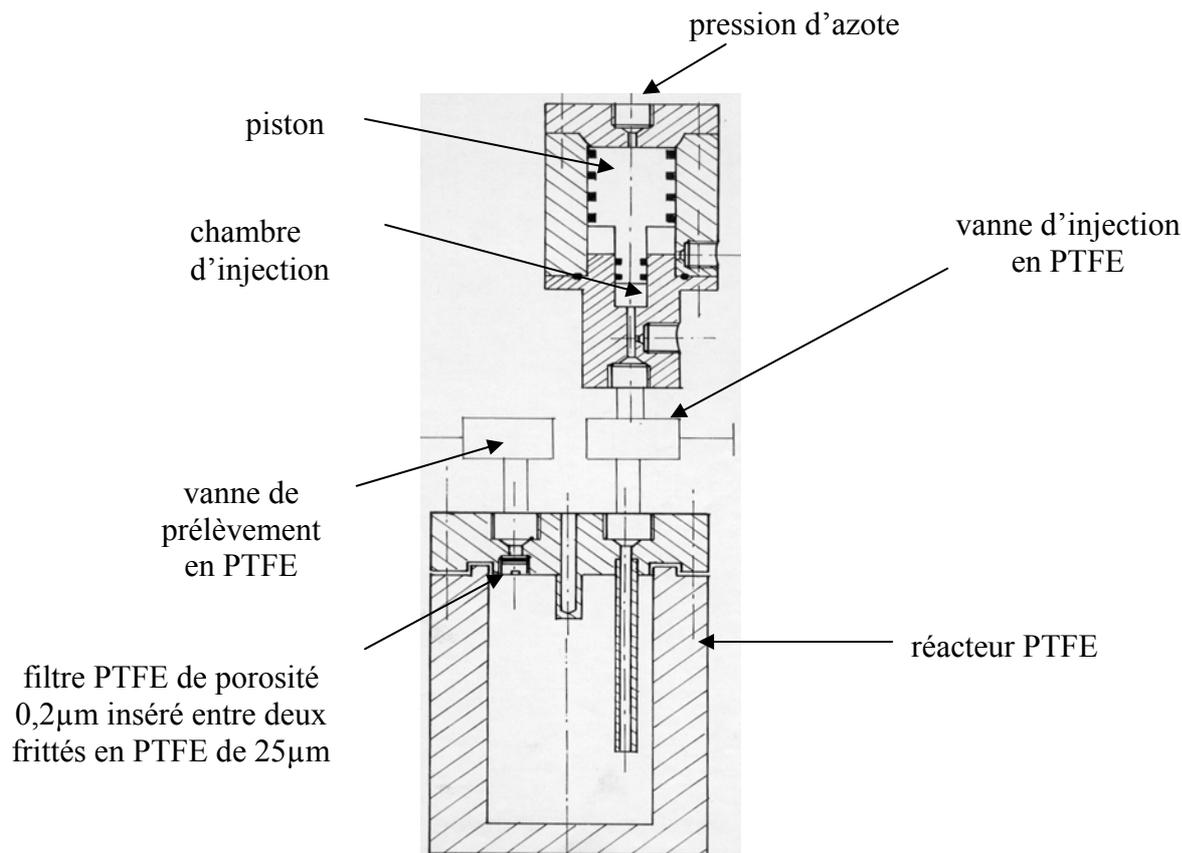


Figure 3.9 : Schéma de l'appareil à injecter et du réacteur utilisés pour les expériences à 150°C.

- Prélèvement

La séparation solide/solution est assurée par une filtration, réalisée à l'intérieur même du réacteur, en amont de la vanne de prélèvement (membrane PTFE de porosité 0,2 µm intercalée entre deux frittés en PTFE de 25 µm de porosité). Les prélèvements de solution sont réalisés l'autoclave tête vers le bas. La vitesse de filtration est d'environ de 1 mL.min⁻¹. A cette vitesse, la solution se refroidit naturellement avant la vanne de prélèvement et un refroidisseur à l'amont de cette vanne n'est pas utile. La durée d'une filtration de 6 mL est donc d'environ 6 minutes. Les 2 premiers mL de solution prélevés servent à nettoyer les tubes et sont rejetés. On prélève alors 4 mL de solution : 2 mL sont utilisés pour la mesure du pH à 25°C (qui servira à calculer le pH à 150°C), 1 mL est dilué 10 fois et acidifié avec HNO₃ pour le dosage des éléments traces et enfin le reste de solution est dilué 5 fois pour le dosage du silicium par colorimétrie. Le calcul du pH à 150°C, à partir de la mesure à 25°C, est détaillé dans l'annexe 3 de ce document.

3.4 Méthodologie

La sorption des éléments sur les phyllosilicates sera quantifiée par la méthode des restes, méthode classiquement utilisée dans ce genre d'étude (la quantité sorbée sur le solide sera considérée égale à la différence entre ce qui a été introduit initialement en éléments traces et ce qu'il reste en solution).

Par conséquent, toute l'étude est basée sur ce que l'on va mesurer en solution. Plusieurs artefacts peuvent intervenir à ce stade. Il faudra vérifier, dans un premier temps, que les éléments traces ne sont pas adsorbés sur les parois en polycarbonate ou en PTFE pendant les expériences et les étapes de prélèvement, ou, en tout cas, être capable de le quantifier. C'est ce que traitera la première partie de ce paragraphe. Ensuite, les phyllosilicates peuvent aussi relarguer naturellement les éléments traces qui nous intéressent (ce sera particulièrement vrai pour le nickel). Il faudra là aussi être capable de le quantifier. Ce point sera discuté dans une seconde partie. Enfin, la dernière partie traitera de l'éventuel changement minéralogique des argiles pendant les expériences de sorption, notamment à 150°C, ainsi que de leur dissolution par le suivi des teneurs en silicium et en aluminium en solution.

3.4.1 Blancs de sorption

Afin de quantifier l'adsorption des éléments traces sur les conteneurs en polycarbonate et en PTFE, nous avons réalisé 2 séries d'expériences. La première a consisté à mettre en contact pendant 3 jours et sans argile, une solution d'éléments traces, à 100 ppb, dans les conteneurs utilisés pour les expériences de sorption. Cette expérience a été réalisée pour une force ionique de 0,025 mol/L (NaClO_4) et pour des pH compris entre 3 et 10. Le choix de cette force ionique est justifié par le fait que l'adsorption, si elle dépend de I, est plus importante à faible force ionique qu'à forte force ionique. Certaines expériences ont été réalisées avec des piluliers en polycarbonates, à 25°C, alors que d'autres l'ont été avec des conteneurs en PTFE à 80°C. Après 3 jours, les piluliers et conteneurs sont vidés, les solutions sont diluées et acidifiées avec HNO_3 2% et les éléments traces sont dosés à l'ICP-MS. Les résultats montrent que l'adsorption sur le polycarbonate et le PTFE est loin d'être négligeable, puisque plusieurs dizaines de ppb sont adsorbées dans certains cas, en particulier pour les terres rares. Une deuxième série d'expériences a consisté à quantifier le pourcentage d'éléments adsorbés sur les deux types de matériaux mais, cette fois ci, en présence d'argile. Pour cela, nous avons

utilisé le protocole établi pour les expériences à 25°C (paragraphe 3.3.1). A la fin des 3 jours d'expérience, les suspensions ont été centrifugées. Les surnageants ont alors été récupérés pour la mesure du pH et les solides ont été remis en suspension, à l'aide d'une sonde à ultrasons, dans une solution de NaClO₄ (0,025 M). Les conteneurs ont alors été vidés puis remplis à nouveau, sans rinçage préalable, d'acide nitrique 2%. Après 3 jours de rinçage, les teneurs en éléments traces dans ces solutions sont analysées. Les résultats montrent que les éléments s'adsorbant le plus sur les parois des conteneurs sont les lanthanides, particulièrement en milieu basique. Dans ces conditions, 6% maximum de terres rares sont adsorbés alors que pas plus de 3% de césium et nickel disparaissent.

Nous avons également voulu quantifier l'adsorption du césium, du nickel et des terres rares sur l'ensemble « appareil à filtrer + filtre en PTFE » à 80°C et l'ensemble « réacteur + filtre en PTFE » à 150°C. Ces expériences, réalisées sans argile, ont été menées à une force ionique de 0,025 M et pour des pH compris entre 3 et 10. Les artefacts dus à l'adsorption sur les parois des conteneurs étant d'autant plus critiques que les solutions sont peu concentrées, nous avons fixé les concentrations initiales en éléments traces, à 10 ppb. Les résultats montrent qu'au maximum, environ 20% de terres rares sont retenues sur l'ensemble « réacteur + filtre PTFE » aux pH>5. Ce résultat représente une valeur maximale puisque ces tests ont été réalisés sans argile. Par conséquent et compte tenu que ces résultats ont été obtenus avec une concentration 10 fois inférieure à celle mise en jeu dans les expériences de sorption, nous avons considéré que la sorption des éléments traces sur le matériel expérimental était négligeable en milieu acide (pH<5) et que le protocole utilisé en milieu basique est valide avec un intervalle de confiance de 20%.

3.4.2 Eléments libérés par les argiles

Ces expériences ont été réalisées en considérant les deux phyllosilicates utilisés dans cette étude. Néanmoins, pour des raisons de clarté nous ne présenterons que les résultats concernant la montmorillonite-Na : les résultats obtenus pour cette dernière étant très proches de ceux obtenus avec la kaolinite.

Les analyses chimiques de la bentonite MX-80 (nous ne disposons pas de celles de la montmorillonite) montrent que celle ci contient à l'origine les trois éléments en traces qui nous intéressent (Tableau 3.3).

Eléments traces	Cs	Ni	Eu
Teneur (ppm)	0,55	3,20	0,71

Tableau 3.3 : Teneurs (ppm) en césium, nickel et europium de la bentonite MX-80 (Sauzeat et al., 2002).

Nous voyons que ces teneurs sont loin d'être négligeables puisqu'elles sont de l'ordre du ppm. Par conséquent, nous pouvons supposer que pour la montmorillonite, issue de la bentonite, les concentrations en éléments traces ne seront pas négligeables non plus.

Nous avons donc mené des expériences, à différents pH, pour évaluer les quantités d'éléments traces libérés par l'argile lorsqu'elle est mise en suspension. Le protocole utilisé est le même que celui adopté pour les expériences de sorption menées à 25°C, à part que la solution de contact ne contient pas d'éléments en traces. Les concentrations en éléments traces mesurées dans les surnageants peuvent être négligées pour le césium et les terres rares puisqu'elles ne dépassent jamais plus de 0,1 ppb. En revanche, les analyses montrent que les concentrations en nickel peuvent atteindre 3 ppb. Ces teneurs sont cependant considérées négligeables devant les 100ppb introduits pour les expériences de sorption.

3.4.3 Stabilité minéralogique et dissolution des argiles au cours des expériences

La stabilité minéralogique des phyllosilicates lors des expériences de sorption menées à haute température (80 et 150°C) a été vérifiée par diffraction des rayons X sur les solides récupérés en fin d'expérience. Aucune transformation minéralogique, ni nouvelles phases solides n'ont été observées, quelle que soit la température.

Néanmoins, la dissolution peut affecter les sites de surface où la sorption peut avoir lieu. Ce phénomène peut également entraîner une variation du rapport solide/solution, paramètre inclus dans le calcul du coefficient de distribution. La dissolution a donc été suivie par des expériences spécifiques en mesurant les concentrations en silicium et aluminium dissous pendant les 10 jours du contact solide/solution (7 jours de mise en équilibre des suspensions + 3 jours pour la sorption). Les concentrations obtenues atteignent un état stationnaire au bout de 3 jours environ. A titre d'illustration, la figure 3.10 reporte quelques concentrations de

silicium dissous mesurées, en fonction du temps, pour des suspensions de montmorillonite-Na à différents pH et à deux températures. Nous ne présentons que les résultats concernant la montmorillonite-Na, puisqu'elle est réputée moins stable que la kaolinite. Néanmoins, les résultats sont relativement proches pour les deux minéraux.

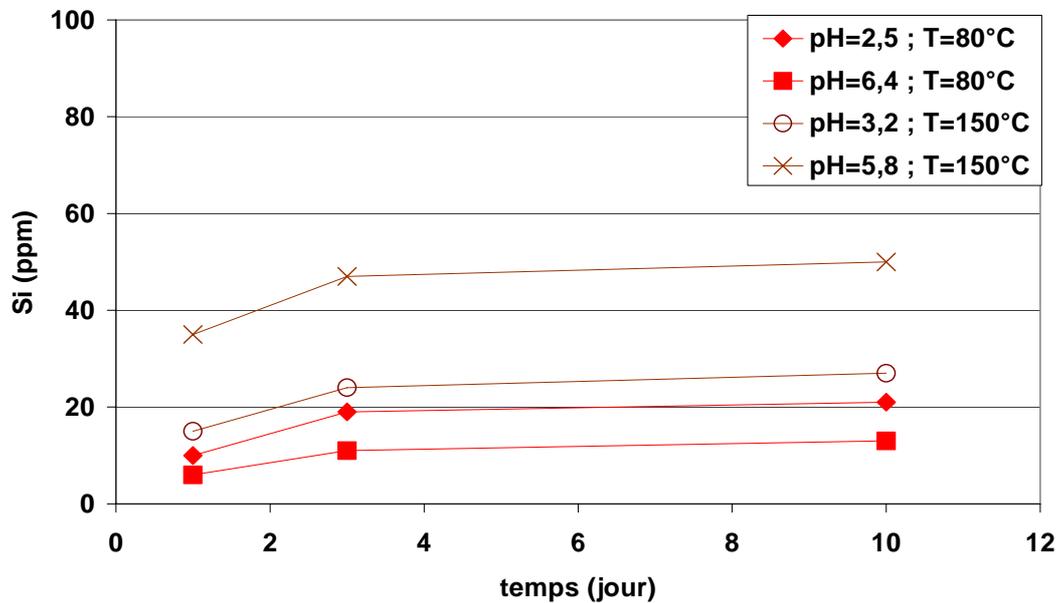


Figure 3.10 : Evolution de la concentration en silicium dissous en fonction du temps pour des suspensions de montmorillonite-Na, à différents pH et températures.

Dans ces expériences, la valeur maximale en silicium dissous est d'environ 50ppm pour les expériences menées à 150°C dans des conditions alcalines (pH proche de 6). Cette valeur correspond à la dissolution d'environ 6% de la masse initiale de solide, ce qui diminue d'autant le rapport solide/solution. La dissolution ayant lieu principalement pendant la période de mise en équilibre des suspensions, et donc avant l'étape de sorption, nous considérerons que les réactions de sorption ne seront pas perturbées par ce processus.

3.5 Expériences de réversibilité macroscopique

Ces expériences concernent l'étude des réactions de sorption/désorption du césium et des terres rares sur la montmorillonite. Une fois les équilibres de sorption atteints, un déséquilibre chimique est introduit, entre le solide et la solution, afin d'étudier la réversibilité macroscopique de la réaction. Cette étude a été menée à 25 et à 80°C, à différents pH et pour différentes forces ioniques fixées par NaClO₄.

Dans un premier temps, le protocole utilisé est en partie identique à celui présenté dans le paragraphe 3.3.1 concernant les expériences de sorption menées à 80°C. Au terme des 3 jours nécessaires pour atteindre l'équilibre de sorption, les suspensions sont centrifugées à 3500 tr/min pendant 5 minutes pour séparer le solide de la solution, à 25°C. Pour les expériences menées à 80°C, la chute de température pendant la centrifugation a été minimisée par l'utilisation d'une centrifugeuse régulée à 40°C et par la mise en place des conteneurs en PTFE dans des blocs d'aluminium préalablement chauffés à 80°C et qui sont réputés être de bons isolants thermiques. L'utilisation de ce système nous a permis de mesurer une baisse maximale de température de 8°C pendant les 5 minutes de centrifugation.

Pour réaliser les expériences de désorption, le déséquilibre chimique est introduit de la manière suivante :

- La totalité du surnageant est prélevé. Une fraction est utilisée pour mesurer le pH. La fraction restante est acidifiée à l'aide de HNO₃ 2% pour la mesure, à l'ICP-MS, des concentrations en césium et terres rares en solution.
- Le surnageant est remplacé par la même masse de solution à la même force ionique mais ne contenant pas d'éléments en traces. Concernant le pH des solutions, deux tests ont été menés. Le premier a consisté à faire chuter le pH de la solution de 2 à 3 unités pH par rapport au pH d'équilibre de sorption. Ceci a été réalisé par ajout de très faible quantité de HCl 0,1 mol/L. Le deuxième a consisté à ne pas faire varier significativement le pH de la solution par rapport au pH d'équilibre de sorption. Si cette variation de pH n'a pu être complètement évitée, elle est restée inférieure à 0,2 unité.

Le solide est ensuite remis en suspension manuellement, à 25 ou 80°C, et les concentrations en éléments traces restantes en solution sont mesurées régulièrement sur une période d'un mois environ.

3.6 Titrages acide/base par mesures potentiométriques

Deux types de titrages acido basiques suivis par potentiométrie ont été réalisés :

- titrages continus à l'aide du titrateur Mettler Toledo DL70[®]
- titrages en mode « batch »

Plusieurs conditions ont été communes aux deux méthodes. Les titrages ont été réalisés sur des suspensions argileuses, préparées dans des solutions de NaClO₄ (Prolabo, RP Normapur[®]) à la force ionique souhaitée (0,025, 0,1 ou 0,5 M) et ayant un rapport solide/solution égal à 2,5 g/l. L'acide et la base utilisées ont été respectivement HClO₄ (Prolabo, RP Normapur[®]) et NaOH, préparées aux concentrations voulues avec de l'eau déionisée (Milli-Q Reagent Water System de Millipore Corporation[®]) ayant une résistivité supérieure à 18 MΩ.cm⁻¹. Pour chaque expérience, l'étalonnage de l'électrode de pH a été réalisé en concentration et à la force ionique des solutions expérimentales utilisées (0,025 ; 0,1 et 0,5 M). A 25 et 60°C, les pentes moyennes des droites de calibration étaient respectivement de -58,3 mV/pH et -63,6 mV/pH, différentes de moins de 5% par rapport aux pentes théoriques de Nernst.

Les titrages potentiométriques continus ont été réalisés sur un volume initial de suspension de 30ml, placé dans une cellule en polyéthylène régulée en température (25 ou 60°C) par un dispositif à circulation d'eau. Avant le début de chaque titrage, 100 µl de HClO₄ 0,1M sont ajoutés à la suspension pour obtenir un pH d'environ 4. La suspension argileuse est alors agitée en continue, purgée continuellement par un flux d'azote et équilibrée pendant 2 heures. La suspension est ensuite titrée par une solution standard de NaOH à 0,01 M. Les volumes d'incrément de base sont compris entre 10 et 50 µl et la durée de l'attente entre chaque ajout de base est subordonnée à la stabilité du potentiel mesuré. Typiquement, pour une variation de moins de 2 mV.min⁻¹, l'attente entre 2 ajouts varie entre quelques minutes et 10 minutes, et ceci pour un temps total de titrage d'environ 5 heures. Le titrage est arrêté lorsque le pH atteint la valeur de 9. De plus, afin de minimiser l'effet de dilution pendant le titrage, le volume total de base ajouté a toujours été inférieur à 5% du volume initial. Pour chaque expérience, un titrage de blanc (solution de NaClO₄ seule) a été effectué dans les mêmes conditions.

Les expériences en batch ont été réalisées dans des conteneurs en PTFE contenant 6ml de suspension argileuse et une quantité connue d'acide ou de base, de sorte que la gamme de pH soit comprise entre 4 et 9. Les conteneurs, hermétiquement fermés, ont alors été agités manuellement plusieurs fois par jour et stockés dans une étuve régulée à 25 ou 60 ± 2 °C. Plusieurs temps de mise à l'équilibre ont été testés : 24, 48, 72 et 168 heures. A la fin du temps sélectionné, le pH de la suspension a été mesuré à la température de l'expérience. De plus, certaines suspensions ont été centrifugées afin de récupérer le surnageant et de mesurer les concentrations en silicium et aluminium dissous pendant les expériences.

3.7 Mesures par spectroscopie laser résolue dans le temps (SLRT)

Ces expériences n'ont concerné que l'adsorption de Eu(III) sur les deux argiles, entre 25 et 150°C. A 25°C, les signatures spectroscopiques d'échantillons argileux sorbés en europium sont relativement bien connues (Kowal-Fouchard, 2002 ; Stumpf et al., 2001). Le but de ce travail a été (1) de retrouver les résultats connus et publiés à cette température, (2) de mettre au point un protocole expérimental fiable jusqu'à 150°C et (3) d'interpréter les données acquises pour des températures comprises entre 25 et 150°C. Dans un premier temps, ces expériences ont été réalisées afin de vérifier que la diminution de la concentration en europium dans la solution au cours des expériences était bien due à un processus d'adsorption et non à une réaction de précipitation, par exemple, et ce, même à 150°C.

Afin d'avoir des signaux spectroscopiques significatifs, nous avons dû travailler avec des suspensions ayant un rapport solide/solution supérieur à celui utilisé dans les autres expériences, à savoir 25 g/L. De plus, les suspensions argileuses ont été réalisées dans NaClO₄ à 0,5 mol/L et préparées à différents pH compris entre 3 et 7. Ces expériences se sont déroulées dans les mêmes conteneurs en PTFE que ceux utilisés pour les expériences de sorption à 80°C (paragraphe 3.3.1). L'étanchéité de ces conteneurs a été soigneusement vérifiée puisque certaines expériences ont été menées jusqu'à 150°C. Les suspensions ont alors été équilibrées à la température désirée dans un bain-marie thermostaté (25 ou 80°C) ou dans une étuve (150°C) pendant 3 jours. Quelques microlitres issus d'une solution mère d'europium, à 100 ppm dans HNO₃ 4,5%, ont alors été ajoutés aux suspensions afin d'obtenir une concentration initiale de l'ordre de 1,5 ppm. Pour les expériences menées à 150°C, les suspensions ont été refroidies à 90°C, au bain-marie pendant 5 minutes maximum, afin de procéder à l'introduction de l'europium. Elles ont ensuite été rapidement remplacées à l'étuve.

Les échantillons sorbés à 25 et 80°C ont été agités directement grâce au bain-marie agitateur, alors que les échantillons placés dans l'étuve à 150°C ont été agités manuellement plusieurs fois par jour. Pour chaque température, le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption a été fixé à 3 jours. Au bout des 3 jours, une partie de chaque suspension a été prélevée et introduite dans une cellule en quartz pour les mesures spectroscopiques. Pour les échantillons sorbés à 150°C, les suspensions ont été refroidies jusqu'à 90°C afin de pouvoir procéder au prélèvement. Les cellules en quartz sont alors scellées à la flamme afin d'éviter toutes contaminations atmosphériques et l'évaporation des suspensions. Les mesures par SLRT sont enfin effectuées avec les cellules en quartz placées dans un four réglé en température (25, 80 ou 150°C), fabriqué spécifiquement pour les expériences par l'atelier du Groupe de Radiochimie de l'IPN d'Orsay.

**4 Etude macroscopique de la sorption et de la désorption
du Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides (Ln³⁺) sur les minéraux
argileux en fonction de la température**

4.1 Introduction

Comme nous l'avons mis en évidence au chapitre deux, peu d'études se sont intéressées à l'effet de la température sur la sorption des cations sur les minéraux argileux, ainsi que sur la réversibilité de ces réactions. Le but de cette étude est, dans un premier temps, de quantifier la rétention de cations de charge différente sur les minéraux argileux en fonction de la température et d'autres paramètres physico-chimiques : pH, force ionique et nature de l'argile. Pour cette raison, le césium, le nickel et les lanthanides ont été choisis respectivement pour représenter les cations mono-, di- et trivalents. La rétention sera quantifiée par l'utilisation du coefficient de distribution, K_d , qui correspond au rapport entre la concentration d'éléments en traces retenus sur le solide et la concentration restant en solution. Son unité est le ml/g (ou l/kg) et est défini de la manière suivante :

$$K_d = \frac{V}{M} * \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \quad \text{Equation 4.1}$$

Dans cette expression, V et M sont respectivement le volume de solution (en ml) et la masse de solide (en g), C_i et C_f les concentrations initiales et finales d'élément en trace en solution.

Les coefficients de distribution sont largement utilisés dans la littérature afin de rendre compte d'un état d'équilibre d'une réaction de rétention donnée. Ils ne sont pas des grandeurs thermodynamiques au sens strict puisqu'ils dépendent des conditions opératoires utilisées pour les déterminer (pH, force ionique, nature de l'électrolyte...) et sont parfois qualifiés à ce titre de grandeurs apparentes. Néanmoins, faut-il assimiler pour autant un état stationnaire, défini lorsque par exemple les concentrations des espèces en solution n'évoluent plus en fonction du temps, à un état d'équilibre ? En d'autres termes ces coefficients de distribution bien que mesurés à l'état stationnaire, reflètent-ils un véritable équilibre chimique ?

L'étude de la réversibilité des réactions de sorption, déjà commentée dans le chapitre deux, a constitué un objectif à part entière de ce travail. Celle-ci a été testée pour le césium et les lanthanides. Les expériences consistaient, une fois l'état stationnaire de la réaction de sorption atteint, à introduire un déséquilibre chimique entre le solide et la solution.

Le déséquilibre macroscopique a été initié de deux façons différentes :

- une chute du pH permettant d'imposer au système un écart à l'équilibre important,
- une chute de la concentration aqueuse en élément trace, imposant au système un léger écart par rapport à l'équilibre (remplacement du surnageant par une solution aux mêmes pH et force ionique mais ne contenant pas d'élément en trace).

La réversibilité des réactions de sorption a été jugée à partir des K_d . Dans le cas d'une réaction totalement réversible, on doit avoir l'égalité suivante :

$$K_{d_{\text{adsorption}}} = K_{d_{\text{désorption}}} \quad \text{Equation 4.2}$$

De plus, dans le cas où le surnageant a été remplacé, la réversibilité a été quantifiée en utilisant le pourcentage de réversibilité rendant compte de l'écart entre concentration théorique, obtenue si la réaction était totalement réversible, et concentration effective mesurée. A partir de l'équation 4.2 et des expressions des K_d d'adsorption et de désorption suivantes :

$$K_{\text{adsorption}} = \frac{V}{M} * \frac{(C_i - C_{f1})}{C_{f1}} \quad \text{et} \quad K_{\text{désorption}} = \frac{V}{M} * \frac{(C_i - C_{f1} - C_{f2})}{C_{f2}}$$

l'expression du pourcentage de réversibilité que nous avons utilisée est la suivante :

$$\%_{\text{rév}} = 100 \cdot \frac{(C_i + C_{f1})}{C_{f1}} \cdot \frac{C_{f2}}{(C_i - C_{f1} - C_{f2})} \quad \text{Equation 4.3}$$

où C_i , C_{f1} et C_{f2} sont, respectivement, les concentrations aqueuses du césium ou des lanthanides en solution au début, à l'état stationnaire de la réaction de sorption et à la fin de la réaction de désorption. Un pourcentage de réversibilité égal à 100 impliquera une réversibilité totale de la réaction de sorption.

Les différents protocoles expérimentaux utilisés pour les essais de sorption et de désorption sont détaillés dans le chapitre 3.

4.2 Sorption et désorption du césium

Dans un premier temps nous reporterons les résultats de sorption obtenus à 25°C en fonction du pH, de la force ionique de la solution et de la nature de l'argile. Nous comparerons également ces valeurs avec celles issues de la littérature. Puis dans une deuxième partie, nous présenterons spécifiquement les résultats de sorption obtenus en température. Enfin, nous rendrons compte des résultats de désorption.

4.2.1 Sorption de Cs⁺ à 25°C

Les figures 4.1A et 4.1B présentent les logarithmes des coefficients de distribution (Kd en ml/g) du césium en fonction du pH, obtenus respectivement sur la montmorillonite à deux forces ioniques (I=0,025 et 0,5 M) et sur la montmorillonite et la kaolinite à I=0,5 M.

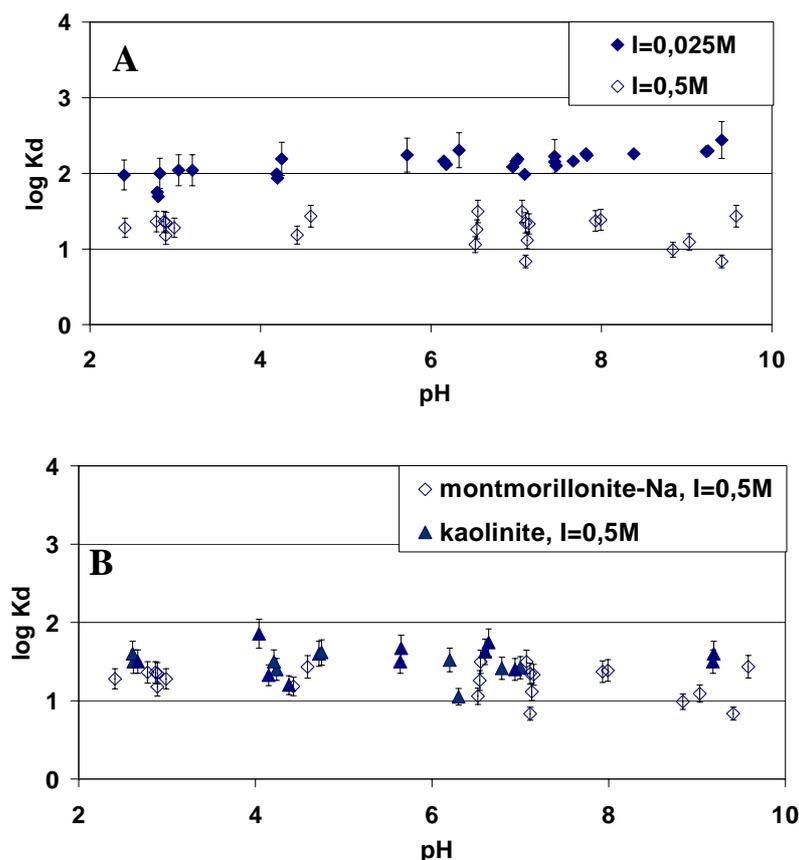


Figure 4.1 : Logarithmes des coefficients de distribution du césium en fonction du pH obtenus à 25°C sur : (A) la montmorillonite-Na à I=0,025 et 0,5M (NaClO₄) ; (B) la montmorillonite-Na et la kaolinite à I=0,5M (NaClO₄). [Cs_{tot}]=100 ppb.

Comme l'illustrent les figures 4.1, à une force ionique donnée, les $\log K_d$ varient peu avec le pH et la nature de l'argile. En revanche, ceux-ci sont très fortement dépendant de la force ionique de la solution et augmentent clairement lorsque celle-ci diminue. Par exemple, les $\log K_d$ obtenus sur la montmorillonite à $I=0,5$ M sont proches de $1,2\pm 0,5$ alors qu'ils sont voisins de $2,0\pm 0,5$ à $I=0,025$ M.

La figure 4.2 compare une partie des résultats que nous avons obtenus avec la montmorillonite-Na à ceux d'études antérieures réalisées avec différentes kaolinites et montmorillonites à différentes forces ioniques. Les $\log K_d$ sont soit recalculés à partir des pourcentages de sorption (Delisée, 1998) soit reportés directement (Gorgeon, 1994).

L'ensemble des données reflète clairement l'effet de la force ionique sur la rétention : celle-ci augmente lorsque la force ionique diminue, et ce, indépendamment du minéral argileux étudié. En revanche, nous ne mettons pas en évidence d'effet du pH sur la rétention, compte tenu des incertitudes associées au K_d . Ceci est en accord avec l'étude de Delisée (1998). En revanche, Gorgeon (1994) met en évidence une légère augmentation des K_d lorsque le pH augmente (une unité log entre pH 2 et 10). Il semble donc que l'effet du pH sur la rétention du césium sur les minéraux argileux est discutable, mais il n'en reste pas moins que si cet effet existe, il est peu marqué.

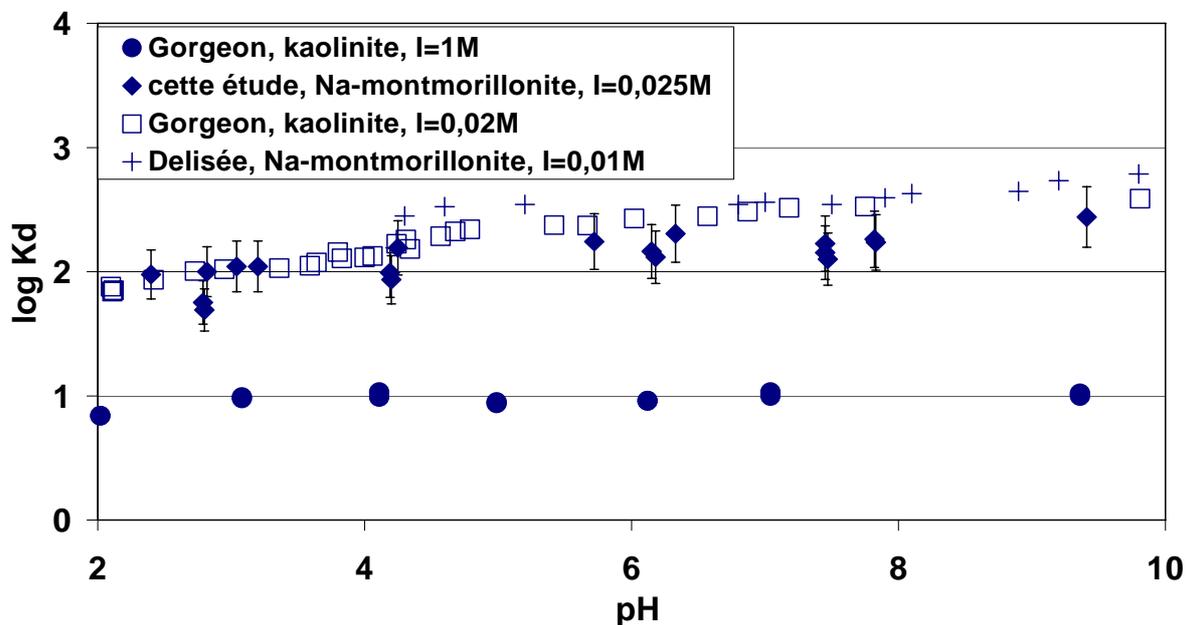


Figure 4.2 : Comparaison des logarithmes des coefficients de distribution du césium obtenus dans cette étude, en fonction du pH à 25°C, avec des données de la littérature

Si la rétention du césium est très sensible à la force ionique du milieu et peu ou pas au pH suivant les auteurs, qu'en est-il de l'effet de la température sur la rétention ? Pour cela, comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 3, des protocoles expérimentaux adaptés à des conditions hydrothermales ont été mis au point afin d'acquérir des coefficients de distribution de 25 à 150°C. Ceux-ci sont présentés dans le prochain paragraphe.

4.2.2 Effet de la température sur la sorption de Cs⁺

Les logarithmes des K_d du césium obtenus sur la montmorillonite-Na sont reportés en fonction du pH, à quatre températures (25, 40, 80 et 150°C) sur les figures 4.3A (I=0,025 M) et 4.3B (I=0,5 M). Pour une raison de clarté, seules quelques barres d'erreurs ont été indiquées.

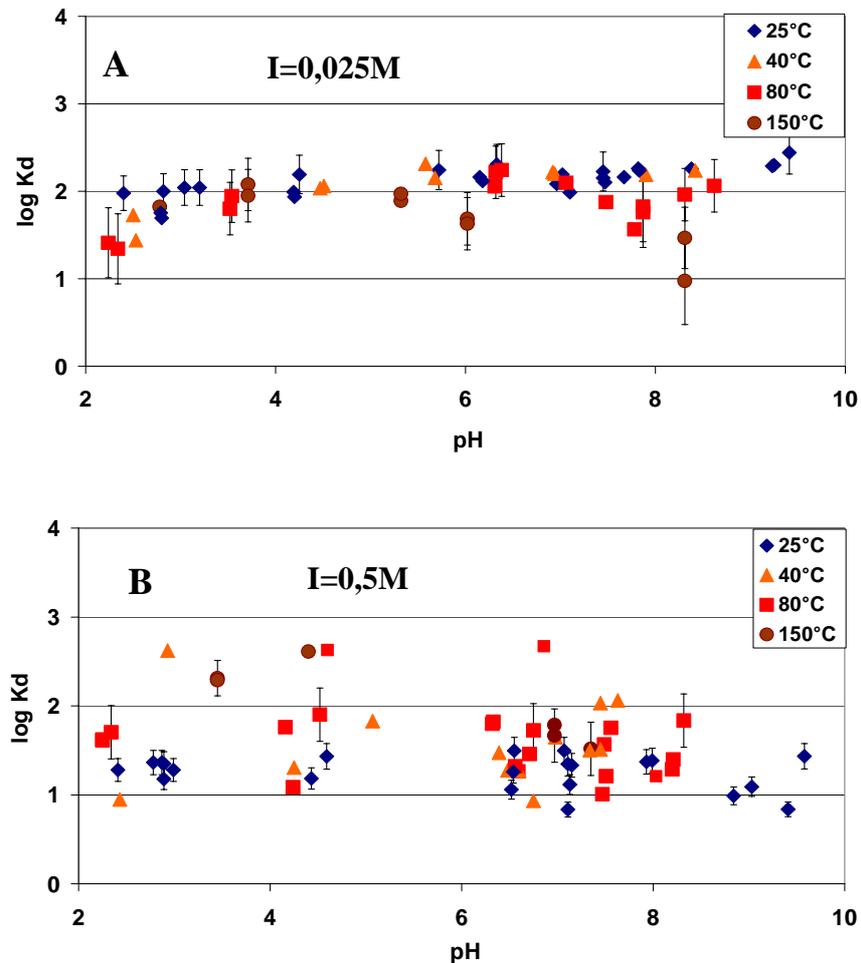


Figure 4.3 : Logarithmes des coefficients de distribution du césium obtenus, en fonction du pH à 25°C, sur la montmorillonite-Na, dans différentes solutions de NaClO₄ :

(A) à I=0,025M ; (B) I=0,5M. [Cs_{tot}]=100ppb.

Nous pouvons constater que, comme à 25°C, aucun effet de pH n'est observé. De plus, à $I=0,5$ M, nous ne voyons pas non plus d'effet significatif de la température. Ceci est essentiellement dû à la dispersion des points. Si cet effet existe, il joue sur moins d'une unité log. En revanche, pour $I=0,025$ M et des pH basiques ($pH>6$), les log K_d semblent légèrement diminuer avec la température. Pour des pH voisins de 8, une chute de 0,8 unité environ sur le log de K_d est observée lorsque la température passe de 25 à 150°C.

Dans des conditions très générales de force ionique et de pH, la sorption ne semble donc pas dépendre de la température alors que celle-ci peut diminuer très légèrement dans des conditions particulières (I faible et pH basique). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Liu et al. (2003) avec des sédiments et qui montrent que lorsque le log K_d est inférieur à 2, pour $I=0,1$ M ($NaNO_3$), la température n'a pas d'effet sur la rétention du césium. En revanche, lorsque les expériences de rétention sont menées avec une faible force ionique ($I=0,025$ M) et des pH proches de la neutralité, ces auteurs mettent également en évidence une chute des K_d lorsque la température augmente. Dans ces conditions, ils mentionnent que le K_d chute d'un facteur 2 lorsque la température s'élève de 30 à 45°C et d'un facteur 5 lorsque celle-ci s'élève de 30 à 65°C. De même, dans des conditions de force ionique également faible ($I=0,02$ M), Komarneni (1979) montre que la rétention du césium sur des minéraux argileux décroît lorsque la température augmente. Par des expériences de saturation, cet auteur mentionne par exemple qu'à un pH voisin de 5 la quantité de césium sorbé est proche de 1 meq/100g à 25°C alors qu'elle n'est que de 0,7 meq/100g à 80°C.

4.2.3 Etude de désorption du Cs^+ sur une montmorillonite-Na

Afin de tester la réversibilité de la réaction de sorption du césium, des expériences de désorption ont été menées à 25 et 80°C en utilisant le protocole où le déséquilibre chimique est introduit par un changement de concentration. De par ce choix de protocole expérimental, nous avons voulu tester la réversibilité en n'imposant qu'un faible déséquilibre par rapport à l'équilibre de sorption. De plus, afin de se mettre dans les conditions expérimentales pour lesquelles la sorption est favorisée, nous avons travaillé à faible force ionique ($I=0,025$ M).

Les pourcentages de réversibilité sont reportés, en fonction du temps, et pour différentes conditions de pH (milieu acide et milieu neutre) sur la figure 4.4. Les barres d'erreurs indiquées sur la figure sont représentatives de la reproductibilité des résultats.

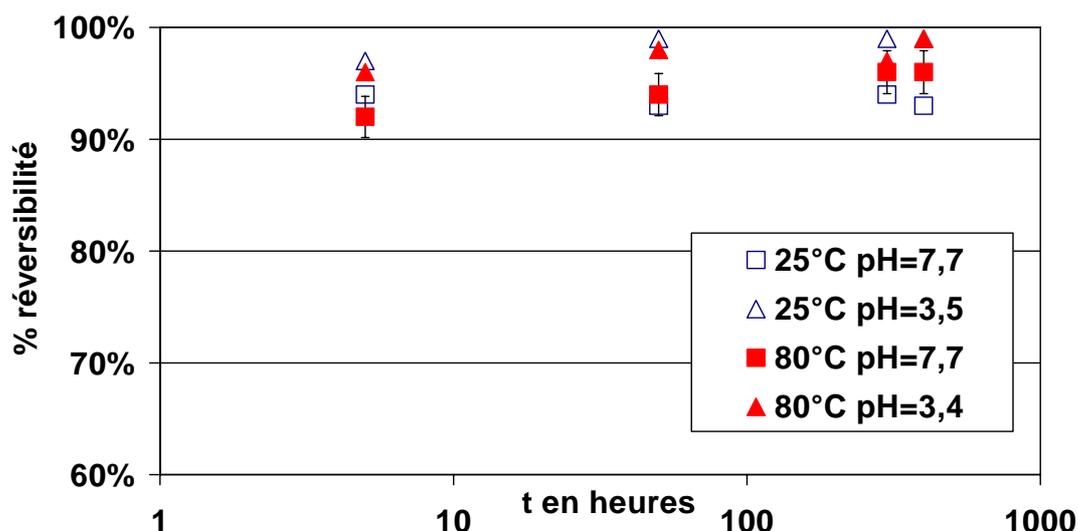


Figure 4.4 : Pourcentages de réversibilité de sorption du césium sur une montmorillonite-Na reportés en fonction du temps pour différents pH à 25 et 80°C.

Quels que soient le pH et la température, le pourcentage de réversibilité n'évolue plus avec le temps, tout du moins entre 5 et 600 heures. De plus, toutes les valeurs calculées sont supérieures à 90% tendant à mettre en évidence que la sorption du césium sur la montmorillonite est un processus réversible.

4.3 Sorption et désorption des lanthanides

Pour cette famille d'éléments, nous présenterons les résultats selon la même démarche que celle adoptée pour le césium : résultats des expériences de sorption à 25°C et en température, puis présentation des résultats de réversibilité. Pour des raisons de clarté, la totalité des données présentées dans ce paragraphe concernera l'euporium, les données obtenues pour les autres lanthanides étant relativement proches de celles obtenues pour l'euporium. Le comportement détaillé des 13 autres lanthanides sera discuté dans le chapitre 7. De plus rappelons que les expériences avec les terres rares ont été réalisées avec les 14 éléments simultanément. Par conséquent, certaines expériences ont été réalisées avec l'euporium seul afin de tester la compétition des 14 lanthanides lors de la sorption. Ces résultats seront présentés dans la dernière partie de ce paragraphe.

4.3.1 Sorption de Eu^{3+} à 25°C

La figure 4.5 présente les logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium en fonction du pH, obtenus sur la montmorillonite à deux forces ioniques ($I=0,025$ et $0,5$ M). La sorption de cet élément sur une montmorillonite-Na a déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire et quelques données publiées de ces travaux sont également reportées dans la figure 4.5.

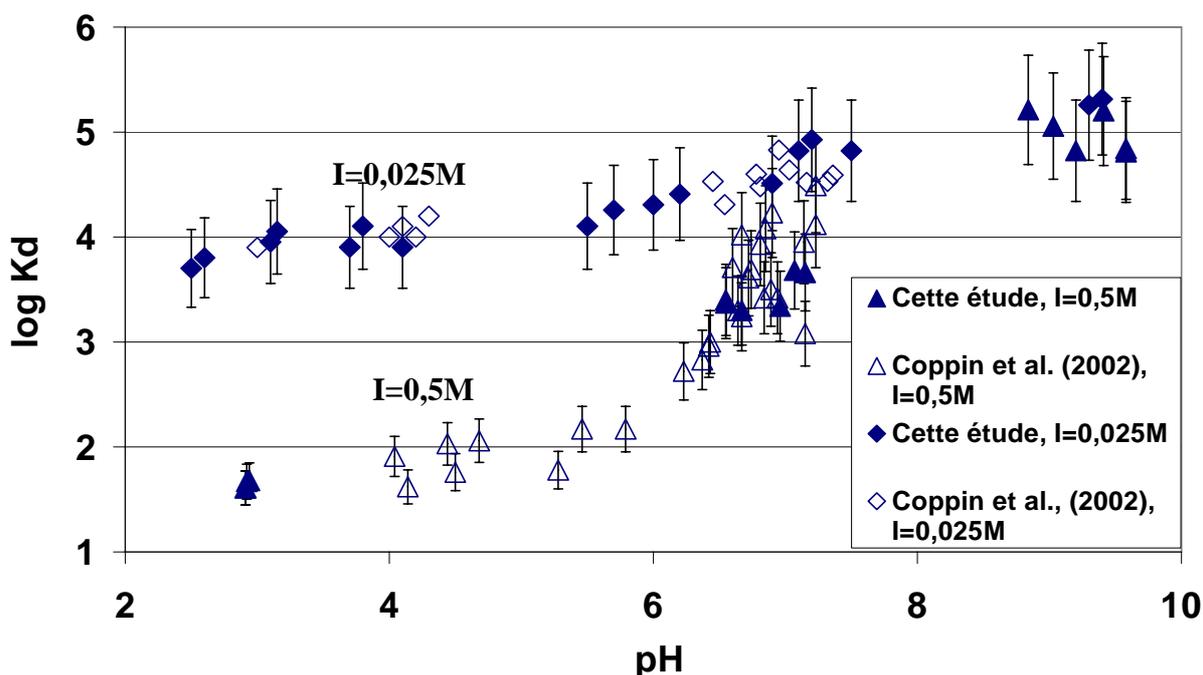


Figure 4.5 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium en fonction du pH sur une montmorillonite-Na, pour $I=0,025\text{M}$ et $0,5\text{M}$ (NaClO_4) à 25°C, et pour $[\text{Eu}_{\text{tot}}]=100$ ppb.

Contrairement à ce qui a été précédemment observé pour le césium, l'effet du pH sur la sorption de l'euporium est très visible, et ceci pour les deux forces ioniques. En effet une augmentation de 1 unité log sur le log Kd est visible, à $I=0,025$ M, lorsque le pH passe de 3 à 8. Cette augmentation du Kd est encore plus marquée à $I=0,5$ M puisque dans ce même intervalle de pH une augmentation de 3 unités est observée. Nous voyons que les deux jeux de données (Coppin et al. (2002) et cette étude) obtenus avec des protocoles expérimentaux similaires sont en bon accord quelle que soit la force ionique étudiée. Tout comme l'effet du pH, la forte variation de la sorption en fonction de la force ionique est également observée avec une nette augmentation de la rétention lorsque la force ionique diminue. Les résultats

obtenus à $I=0,5$ M avec la montmorillonite et la kaolinite sont comparés sur la figure 4.6. Comme précédemment, les données de Coppin et al. (2002) y sont également reportées.

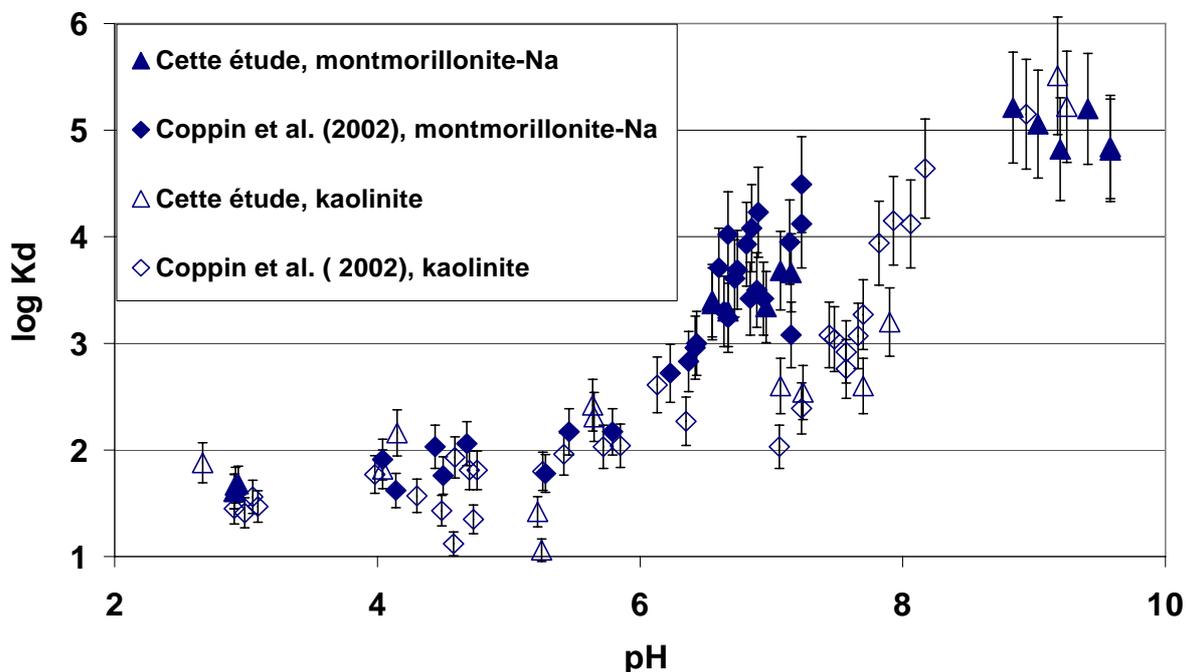


Figure 4.6 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium, en fonction du pH, obtenus à 25°C avec une montmorillonite-Na et une kaolinite, pour $I=0,5$ M (NaClO_4) et $[\text{Eu}]_{\text{tot}}=100$ ppb.

Globalement, les jeux de données sont cohérents entre eux et l'effet du pH sur la rétention de l'euporium sur les deux minéraux argileux est similaire. Néanmoins, nous pouvons observer que le saut de sorption obtenu pour la kaolinite est légèrement décalé vers les pH basiques (environ 1 unité) par rapport à celui obtenu pour la montmorillonite-Na. On peut penser que ce décalage résulte de la différence des propriétés acido/basiques des sites de bordure des deux minéraux. En effet, bien que les sites de bordure soient de même nature pour les deux minéraux, rien ne présage qu'ils aient les mêmes propriétés acido/basiques (valeurs des pKa). Par exemple, un site aluminol d'une kaolinite et un site aluminol d'une montmorillonite ne se déprotonent pas forcément à la même valeur de pH. D'autre part, dans la littérature, il est admis que la densité de sites de bordure est globalement supérieure pour la montmorillonite comparée à celle de la kaolinite, pouvant expliquer également l'écart en pH du saut de sorption. Ceci reste cependant à modérer étant donné que les valeurs des densités de sites de bordure (i.e. aluminol et silanol) sont le plus souvent issues de simples ajustements mathématiques.

4.3.2 Effet de la température sur la sorption de Eu^{3+}

Les logarithmes des K_d de l'eupremium obtenus avec la montmorillonite-Na sont reportés en fonction du pH, à quatre températures (25, 40, 80 et 150°C) sur les figures 4.7A ($I=0,025\text{ M}$) et 4.7B ($I=0,5\text{ M}$).

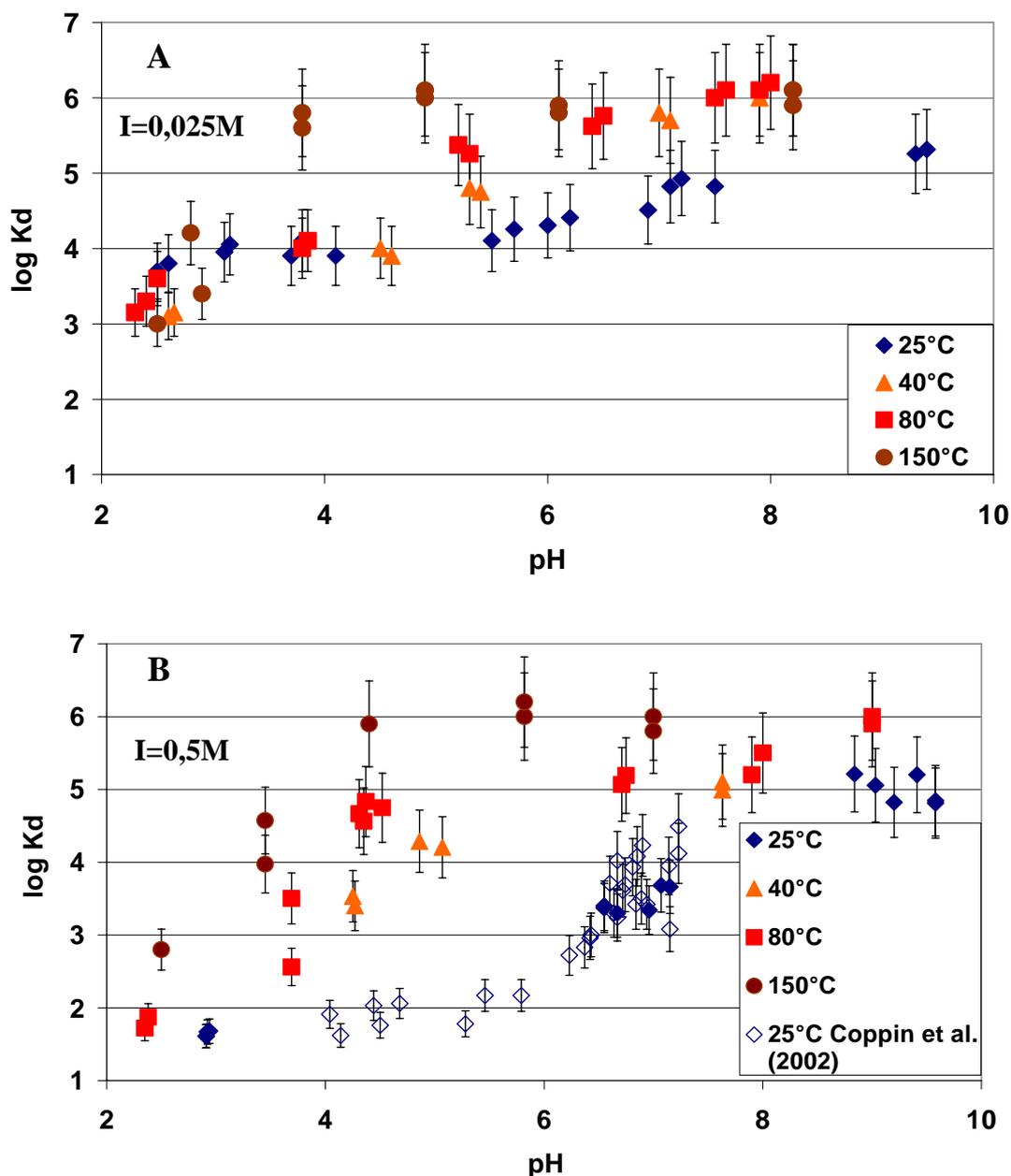


Figure 4.7 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'eupremium obtenus, en fonction du pH, à différentes températures, avec la montmorillonite-Na : (A) $I=0,025\text{ M}$; (B) $I=0,5\text{ M}$.

$$[\text{Eu}]_{\text{tot}} = 100 \text{ ppb.}$$

Pour $I=0,025$ M, entre $2 < \text{pH} < 5$, aucun effet thermique sur la sorption de Eu^{3+} sur la smectite n'est visible lorsque la température est comprise entre 25 et 80°C. En revanche, pour des pH compris entre 5 et 7, l'effet de la température devient sensible et les K_d augmentent quand la température augmente. A $I=0,5$ M, l'effet de la température est plus marqué puisque celui-ci est visible de $\text{pH}=3$ à $\text{pH}=7$. Dans ce domaine de pH, l'augmentation des K_d avec la température dépend du pH, avec un effet maximum autour de $\text{pH} 5$. En effet, à $\text{pH}=7$, les valeurs de K_d sont multipliées par environ 16 (soit un facteur de 1,2 sur le $\log K_d$) lorsque la température s'élève de 25 à 80°C alors qu'ils sont multipliés par environ 100 à $\text{pH}=5$ ($\log K_d$ multiplié par environ 2) pour une même variation de température. Un comportement similaire concernant la rétention de l'euporium sur la kaolinite est observé, comme le montre la figure 4.8.

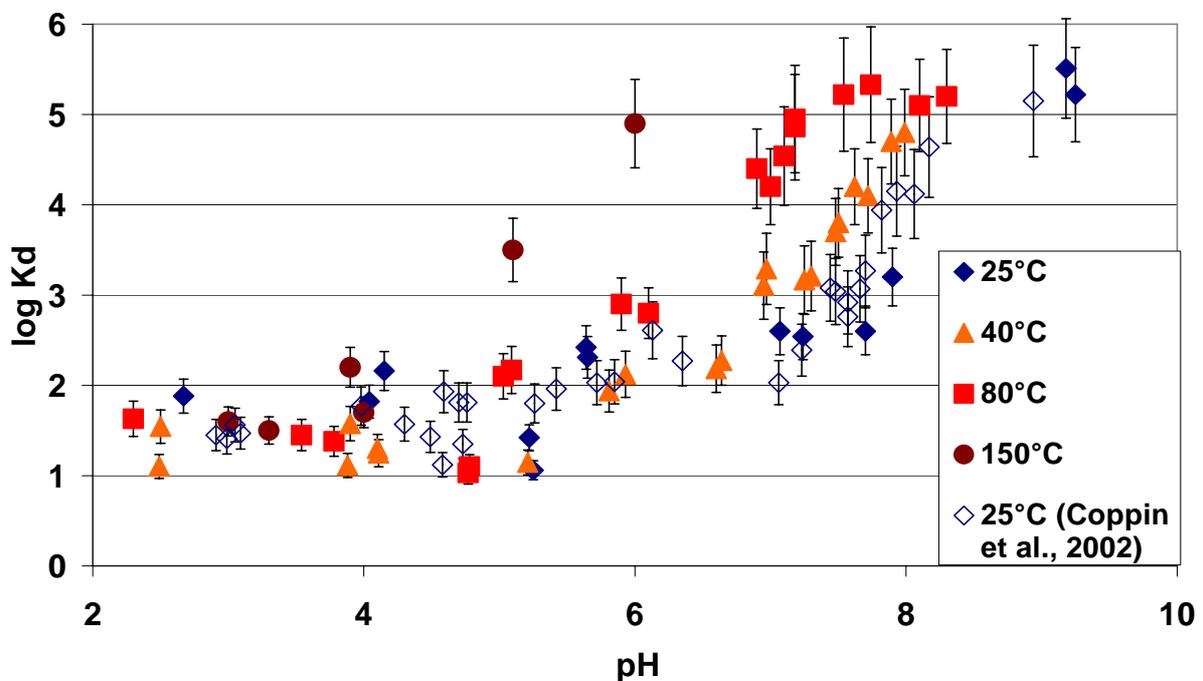


Figure 4.8 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium sur une kaolinite obtenus à $I=0,5\text{M}$, en fonction du pH, et à différentes températures. $[\text{Eu}]_{\text{tot}} = 100$ ppb.

Indépendamment de l'effet de la température sur la rétention, nous pouvons noter que certains K_d sont très forts, particulièrement ceux obtenus à 80°C et 150°C, et ce, quel que soit le minéral argileux étudié. En effet, même en milieu acide, certains K_d peuvent atteindre des valeurs proches de 10^4 - 10^5 ml/g. Nous pouvons donc légitimement nous poser la question, de la nature des phénomènes de sorption à cette température. En effet, même si les solutions utilisées sont toujours nettement sous-saturées par rapport à des phases solides d'euporium,

s'agit-il toujours d'adsorption ? Une étude spectroscopique des phénomènes de rétention en température a donc été entreprise afin de tenter de répondre à cette question. Ces résultats seront détaillés dans le chapitre 6.

Le paragraphe suivant présente les résultats relatifs à l'étude de la réversibilité de la réaction de sorption de l'euporium sur les minéraux argileux.

4.3.3 Etude de désorption du Eu^{3+} sur une montmorillonite-Na

Contrairement à l'étude de la désorption du césium, deux séries d'expériences ont été réalisées pour tester la réversibilité de la réaction de sorption de l'euporium. Le point de départ des deux protocoles expérimentaux utilisés est l'état stationnaire de la réaction de sorption, mais le déséquilibre chimique est ensuite introduit de deux façons différentes. Dans la première série d'expériences, on opère à une acidification de la solution, provoquant ainsi un important déséquilibre chimique entre le solide et la solution. Dans la deuxième série d'expériences, on diminue la concentration aqueuse en euporium. Dans ce cas, le déséquilibre introduit, est d'autant plus faible que les solutions récupérées à la fin de l'étape de sorption sont appauvries en euporium. L'utilisation de ce deuxième protocole permet donc de tester la réversibilité d'un système peu perturbé.

Le protocole utilisant l'acidification de la solution a été appliqué à 2 pH caractéristiques : un pour lequel la sorption est élevée ($\log K_d=5$) et un pour lequel la sorption est plus faible ($\log K_d=3$). A 80°C , compte tenu des forts K_d observés même à faible pH, deux valeurs de pH correspondant à des $\log K_d$ proches de 5 ont été testés. Les états initiaux (i.e. avant désorption) sont reportés sur la figure 4.9. Les résultats obtenus par acidification de la solution (chute de 2 à 3 unités pH) sont reportés sur cette même figure en terme de $\log K_d$ en fonction du pH, à 25 et 80°C , et pour une force ionique égale à 0,5M.

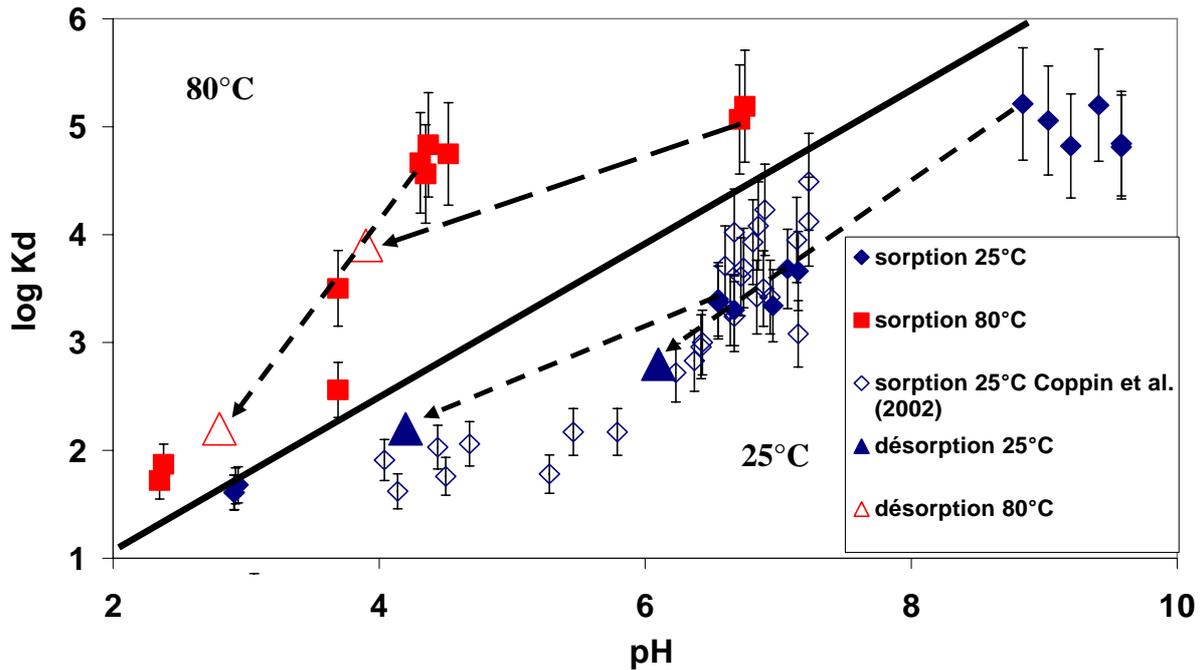


Figure 4.9 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium obtenus en fonction du pH, à 25 et 80°C, sur la montmorillonite par des expériences de sorption et de désorption ($I=0,5M$). $[Eu]_{tot} = 100$ ppb.

Compte tenu des incertitudes relativement importantes associées à la détermination des quantités d'euporium sorbé et désorbé, ces résultats démontrent la réversibilité de la réaction de sorption sur la montmorillonite-Na. Néanmoins, en utilisant ce protocole, le déséquilibre chimique introduit entre le solide et la solution est très important. En effet, une chute de pH aussi importante perturbe de manière très significative le système qui tend alors à revenir naturellement à l'équilibre, ce qui se traduit systématiquement par des pourcentages de réversibilité toujours proche de 100%.

Néanmoins cette réversibilité est-elle toujours observée si l'écart à l'équilibre imposé au système est plus faible ? Pour le vérifier, nous avons utilisé la même démarche que celle adoptée pour le césium (déséquilibre en concentration). Les pourcentages de réversibilité de la réaction de sorption de l'euporium sur une montmorillonite-Na sont présentés, en fonction du temps, et pour différentes conditions de pH et de température, sur la figure 4.10. Les conditions physico-chimiques choisies sont relativement proches de celles utilisées dans la méthode procédant par acidification afin de pouvoir plus facilement comparer les résultats acquis par les deux méthodes. Seule l'intensité du déséquilibre introduit diffère.

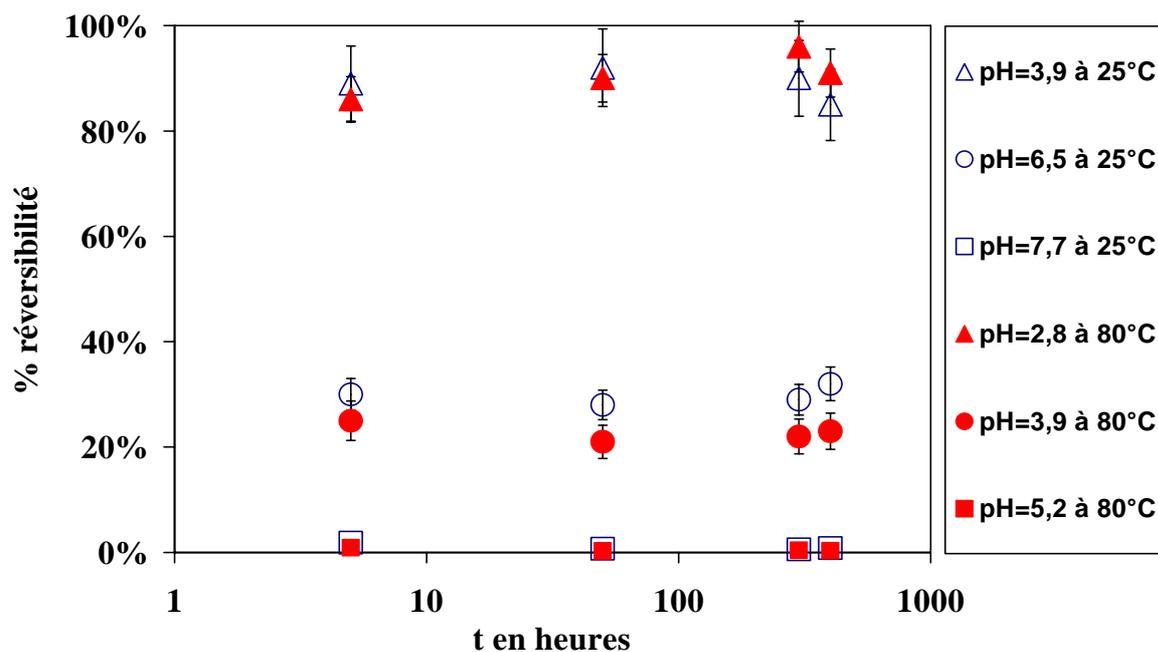


Figure 4.10 : Pourcentages de réversibilité de sorption de l'euporium sur une montmorillonite-Na reportés en fonction du temps pour différents pH, à 25 et 80°C.

Nous constatons qu'en introduisant un léger déséquilibre chimique la valeur du pourcentage de réversibilité dépend très fortement des conditions physico-chimiques pour lequel il a été mesuré. A 25°C, la réversibilité décroît lorsque le pH augmente : elle est proche de 90% à un pH voisin de 4, diminue entre 20 et 40% à un pH voisin de 6 et s'annule à des pH proches de 8. A 80°C, le même effet est observé avec une légère chute de la réversibilité vers des milieux plus acides par rapport à l'effet observé à 25°C. Par conséquent, en milieu acide, et quelle que soit la température, les pourcentages de réversibilité sont toujours proches de 100 alors que ceux ci sont systématiquement proches de 0 en milieu basique. Ces résultats diffèrent notablement de ceux qui avaient été énoncés à la suite des expériences de désorption par simple acidification de la solution. En effet, en utilisant la méthode d'acidification de la solution, la réversibilité de la sorption de l'euporium était totale à tous les pH. Néanmoins, on peut se poser la question de l'effet de l'acidification sur la dissolution de la montmorillonite et même sur le changement de spéciation de surface du minéral. En ce qui concerne la dissolution, les teneurs en silicium et en aluminium dissous ne varient pas significativement entre pH=3 et pH=7 (voir partie 3.4.3). En revanche, il est clair qu'un saut brutal de 2 à 3 unités pH modifie considérablement la spéciation de surface (pour les sites de bordure) et donc perturbe significativement le système.

Il semble donc que la réversibilité dépende, non seulement du pH de la solution, mais aussi de l'intensité du déséquilibre introduit. Pour un fort déséquilibre, la réaction de sorption est réversible dans tous les cas, alors que pour un faible déséquilibre, elle n'est pas réversible en milieu basique, tout du moins pendant la durée de nos expériences ($t < 25$ jours). Ceci est en accord avec les conclusions de plusieurs auteurs (Undabeytia et al., 1998 ; Pan et al., 1999 ; Wang et al., 2000 ; Coppin et al., 2004) ayant testé la réversibilité de la réaction de sorption de différents cations à la surface d'oxydes ou de minéraux argileux. A partir de déséquilibres isotopiques (sans aucun déséquilibre chimique), Coppin et al. (2004) montrent par exemple que seuls les complexes de sphère externe, c'est-à-dire l'euprium sorbé sur les sites d'échange, participent aux processus de réversibilité. En contre partie, les complexes de sphère interne, établissant des liaisons beaucoup plus fortes avec les sites de bordure, ne participeraient pas au processus de désorption, tout du moins pendant le temps des expériences (168h). L'existence de ces deux types de complexe, tout comme la mise en évidence de deux types de cinétique de sorption (une très rapide et l'autre beaucoup plus lente) ont également été mis en évidence par Comans et al. (1991) et Schelgel et al. (1999b). Cependant, nous ferons l'hypothèse que ces problèmes de cinétique de désorption ne remettent pas en cause les valeurs de K_d proposées dans cette étude puisqu'ils ont été mesurés lors de la phase de sorption.

4.3.4 Compétition éventuelle des 14 lanthanides lors de la phase de sorption

Les expériences de sorption ayant été réalisées avec les 14 lanthanides simultanément, nous avons voulu tester la compétition éventuelle de ces éléments lors de la phase de sorption. Pour cela, nous avons réalisés quelques expériences à 25 et 80°C avec de l'euprium seul, selon exactement les mêmes protocoles que ceux utilisés avec les 14 terres rares. La figure 4.11 présente les logarithmes des coefficients de distribution de l'euprium en fonction du pH, obtenus sur la montmorillonite à $I=0,5$ M, lorsque l'euprium est seul et en présence des 13 autres lanthanides.

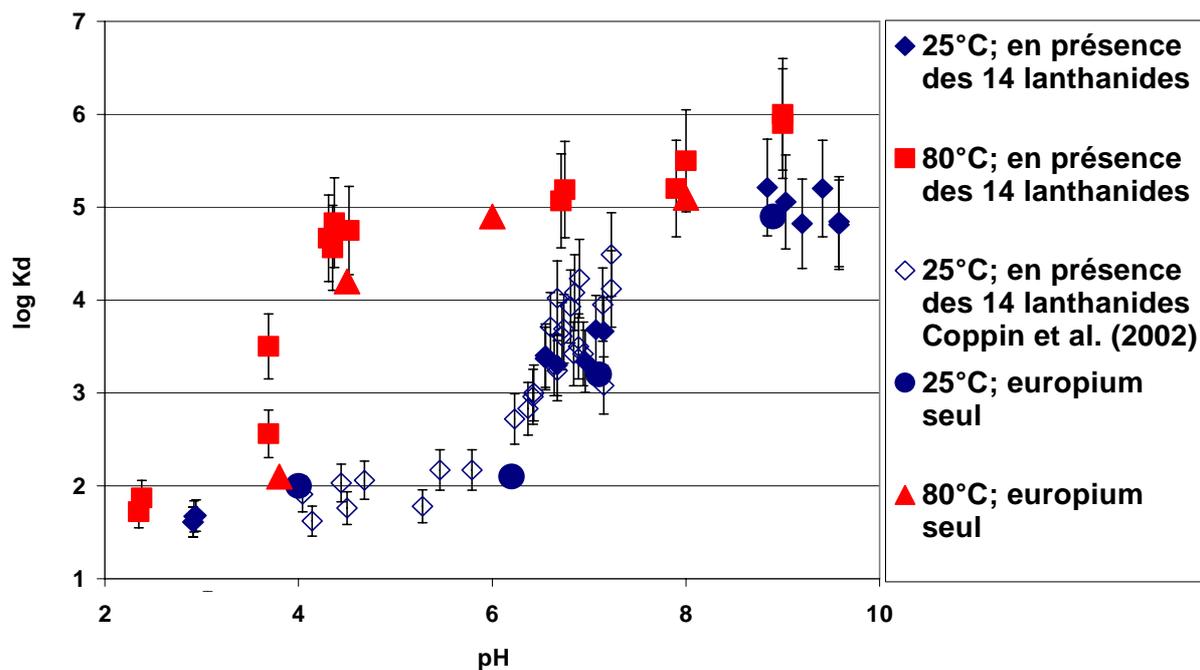


Figure 4.11 : Effet de la présence ou non des 13 autres lanthanides sur le logarithme du coefficient de distribution de l'euporium, en fonction du pH sur une montmorillonite-Na, pour $I=0,5M$, à 25 et 80°C. $[Eu]_{tot} = 100$ ppb.

Les résultats montrent que les coefficients de distribution mesurés en mettant les 14 lanthanides en compétition ou une seule (ici Eu) sont relativement proches compte tenues des incertitudes expérimentales. Cette observation est en accord avec les conclusions de Coppin (2002), ayant réalisé cette même comparaison avec les mêmes éléments (europium seul et 14 lanthanides simultanément). Cette absence de compétition entre ces éléments a été observée car les concentrations initiales de 100 ppb en chacune des terres rares permettent de travailler à des concentrations bien inférieures à ce qu'il faudrait pour saturer les sites de bordure. A plus forte concentration en éléments en trace, rien ne présage que l'on aurait obtenu la même conclusion.

4.4 Sorption du nickel

Comme pour le césium et les lanthanides nous présenterons dans un premier temps les résultats de sorption du nickel sur les minéraux argileux à 25°C. Puis, nous nous attacherons à présenter et discuter les résultats obtenus en température. Comme nous l'avons précédemment mentionné, aucune expérience de désorption n'a été réalisée avec cet élément. Néanmoins, nous discuterons de la réversibilité de sa réaction de sorption au vu des résultats acquis dans cette étude sur d'autres éléments ou publiés dans la littérature.

4.4.1 Sorption de Ni²⁺ à 25°C

La figure 4.12 présente les logarithmes des coefficients de distribution du nickel en fonction du pH, obtenus sur la montmorillonite pour deux forces ioniques (I=0,025 et 0,5 M). Pour la kaolinite, seules des expériences menées à I=0,025 M ont été réalisées et ces résultats seront présentés ultérieurement avec les résultats de sorption obtenus en température.

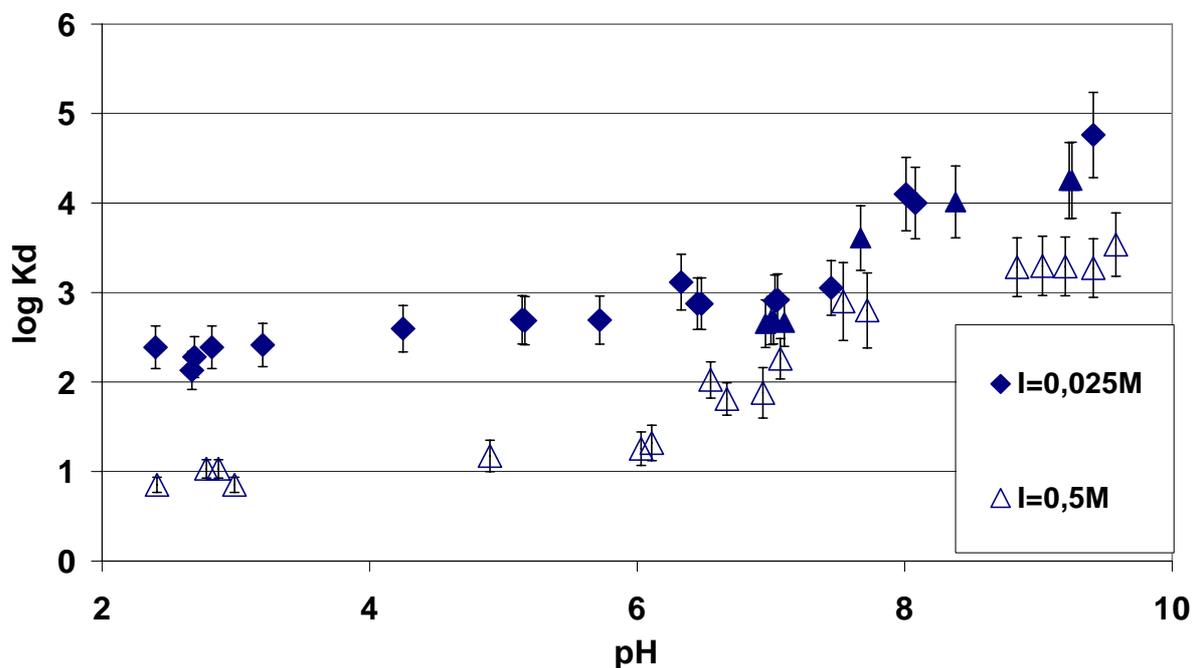


Figure 4.12 : Logarithmes des coefficients de distribution du nickel en fonction du pH, obtenus avec une montmorillonite-Na, à I=0,025M et 0,5M (NaClO₄), et à 25°C. [Ni]_{tot}=100 ppb.

Comme pour l'euporium, la rétention de nickel sur la montmorillonite-Na dépend très fortement de la force ionique et du pH de la solution. En effet, lorsque les pH sont compris entre 3 et 6, une nette augmentation de la rétention est observée lorsque la force ionique diminue. Par exemple, à pH=4, le log Kd est proche de 1 à I=0,5 M alors qu'il augmente jusqu'à des valeurs proches de 2,5 à I=0,025 M. Cet effet de pH est encore plus marqué à I=0,5M entre pH 6 et 8. L'effet double de la force ionique et du pH sur la sorption du nickel est largement admis dans la littérature, en particulier par Bradbury et Baeyens (1997, 1999, 2005). Ces auteurs ont en effet établi un modèle mécanistique de rétention de cet élément sur une montmorillonite sodique à partir d'isothermes de sorption. Dans la figure 4.13, nos résultats expérimentaux sont comparés avec certaines de leurs données acquises à 0,1 M et 0,03 M.

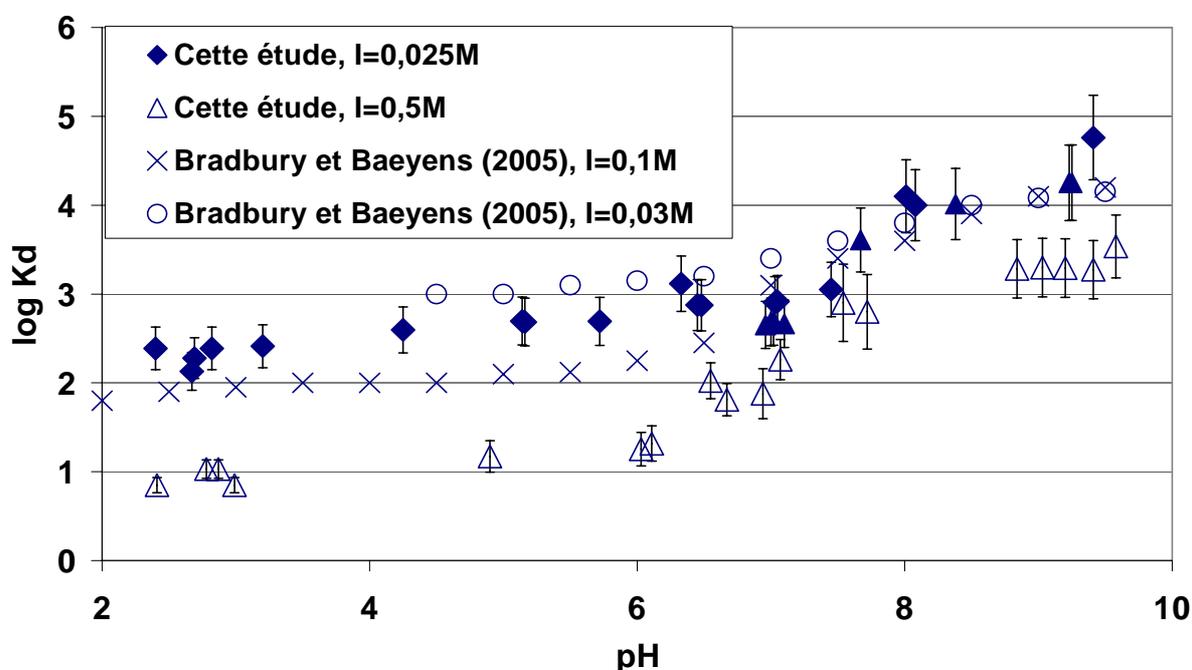


Figure 4.13 : Comparaison des logarithmes des coefficients de distribution du nickel obtenus dans cette étude, en fonction du pH, à 25°C, avec la montmorillonite avec des données de la littérature.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, les données de Bradbury et Baeyens (2005) sont cohérentes avec les nôtres et reflètent bien l'effet de la force ionique et du pH sur la rétention du nickel sur une montmorillonite-Na. Typiquement la rétention de cet élément est interprétée comme résultant d'une adsorption sur deux types de sites de surfaces : sites de bordure, encore appelés sites spécifiques, et sites d'échanges. L'adsorption sur les sites d'échanges

domine à pH acides ($\text{pH} < 6$) et celle-ci est pratiquement indépendante du pH alors qu'elle est très sensible à la force ionique. En revanche, le saut de sorption pour des pH compris entre 6 et 8 est généralement interprété par une adsorption spécifique sur les sites de bordures (i.e. aluminol et silanol).

4.4.2 Effet de la température sur la sorption du Ni^{2+}

Les logarithmes des K_d du nickel obtenus sur la montmorillonite-Na sont reportés en fonction du pH, pour quatre températures (25, 40, 80 et 150°C) sur les figures 4.14A ($I=0,025$ M) et 4.14B ($I=0,5$ M). Nous pouvons constater que le comportement du nickel à 150°C est très différent de celui observé entre 25 et 80°C. De 25 à 80°C, l'effet de la température ne se manifeste que dans les domaines de pH qui correspondent au saut de sorption (pH 7-8). Comme pour les lanthanides, l'augmentation de température décale le saut de sorption vers les milieux acides.

À $\text{pH} < 7$, la sorption est gouvernée par un mécanisme d'échange, insensible à la température, tandis que pour des $\text{pH} > 8$, si un effet thermique existe, notre méthode ne permet pas de le mettre en évidence. En revanche, pour des pH compris entre 7 et 8, une augmentation des K_d avec la température est clairement observée. Dans ces conditions, la sorption est gouvernée par la complexation de surface, donc fortement dépendante de la température. Comme précédemment mentionné pour l'euporium, l'effet thermique dépend du pH mais est dans tous les cas maximum pour des pH compris entre 7 et 8.

Un des points remarquables issus de ces résultats réside dans les fortes valeurs de K_d obtenues à 150°C. Quelle que soit la force ionique, les $\log K_d$ peuvent atteindre des valeurs proches de 4 (avec K_d en ml/g), et ce, même pour des milieux acides. En effet, à 150°C, le pH de neutralité de la solution est de 5,8 (Tanger et Helgeson, 1997) et pour autant de très fortes K_d sont observés à $\text{pH} < 5,8$. Néanmoins, les faibles K_d obtenus à des pH proches de 3, à cette température, ainsi que les résultats des expériences de blancs détaillés dans le chapitre 3 indiquent la validité de la méthode.

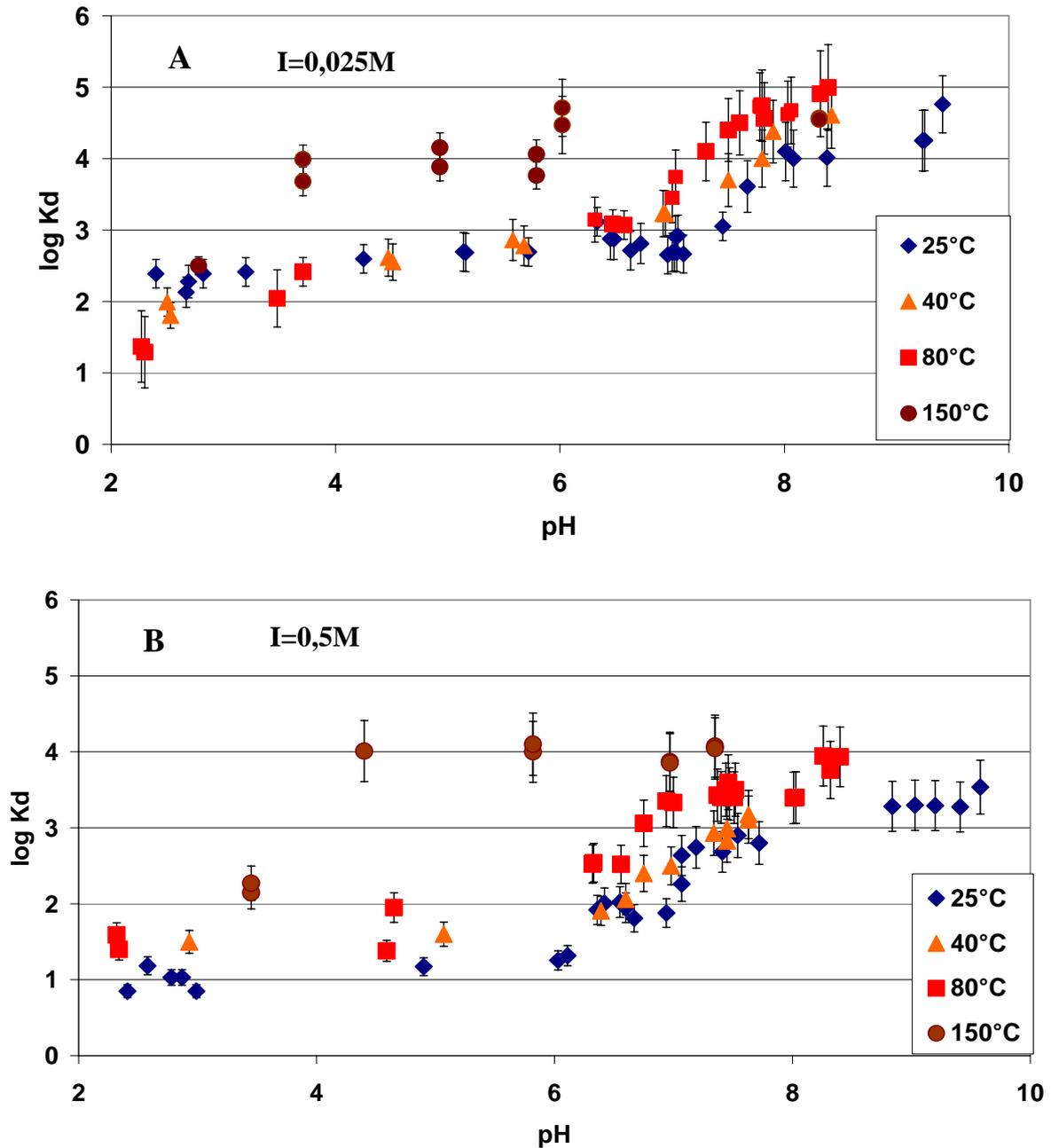


Figure 4.14 : Logarithmes des coefficients de distribution du nickel sur une montmorillonite-Na obtenus en fonction du pH, à différentes températures et dans différentes solutions de NaClO_4 : (A) $I=0,025\text{M}$; (B) $I=0,5\text{M}$. $[\text{Ni}_{\text{tot}}]=100\text{ ppb}$.

Les fortes valeurs de K_d obtenus à 150°C ne sont pas dues à un artefact expérimental, comme nous l'avons déjà mentionné, mais peuvent en revanche refléter un autre mécanisme que de l'adsorption : incorporation du nickel dans la structure ou bien encore formation d'un précipité contenant du nickel. En effet, l'incorporation de cations divalents (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ...) dans les cavités octaédriques des montmorillonites a été mise en évidence

(Decarreau, 1985). Cette dernière réaction est favorisée à haute température et lorsque le cation est présent dans les sites échangeables, ce qui est notre cas en milieu acide ($\text{pH} < 5,8$ à 150°C). D'un autre côté, la formation de phases solides contenant du nickel a, par exemple, été mise en évidence par plusieurs auteurs utilisant de l'EXAFS. C'est le cas notamment de Dahn et al. (2002) et Scheidegger et al. (1998) qui étudient la sorption du nickel sur une montmorillonite. La formation de phases solides contenant du nickel durant les réactions de sorption de cations divalents a également été démontrée lors de la sorption sur d'autres minéraux argileux et oxydes simples. Concernant les oxydes, nous pouvons citer les travaux de Manceau et al. (1999b) pour la sorption de Co^{2+} sur du quartz et ceux de Towle et al. (1997) pour la précipitation d'une phase comportant du cobalt sur une alumine. Pour les minéraux argileux, Schelgel et al. (2001) montrent la formation d'une phase amorphe zincifère lors de l'étude de la sorption de Zn^{2+} sur une hectorite.

En faisant abstraction des points obtenus à 150°C , l'effet de la température sur la sorption du nickel sur la montmorillonite n'a été mis en évidence que dans un domaine restreint de pH : 7-8. Afin de confirmer ou non les conclusions précédemment émises, une série d'expériences utilisant la kaolinite a été menée. A titre d'illustration, les logarithmes des K_d du nickel obtenus avec la kaolinite pour $I=0,025\text{M}$ sont reportés en fonction du pH , à trois températures ($25, 40, 80^\circ\text{C}$) sur la figure 4.15.

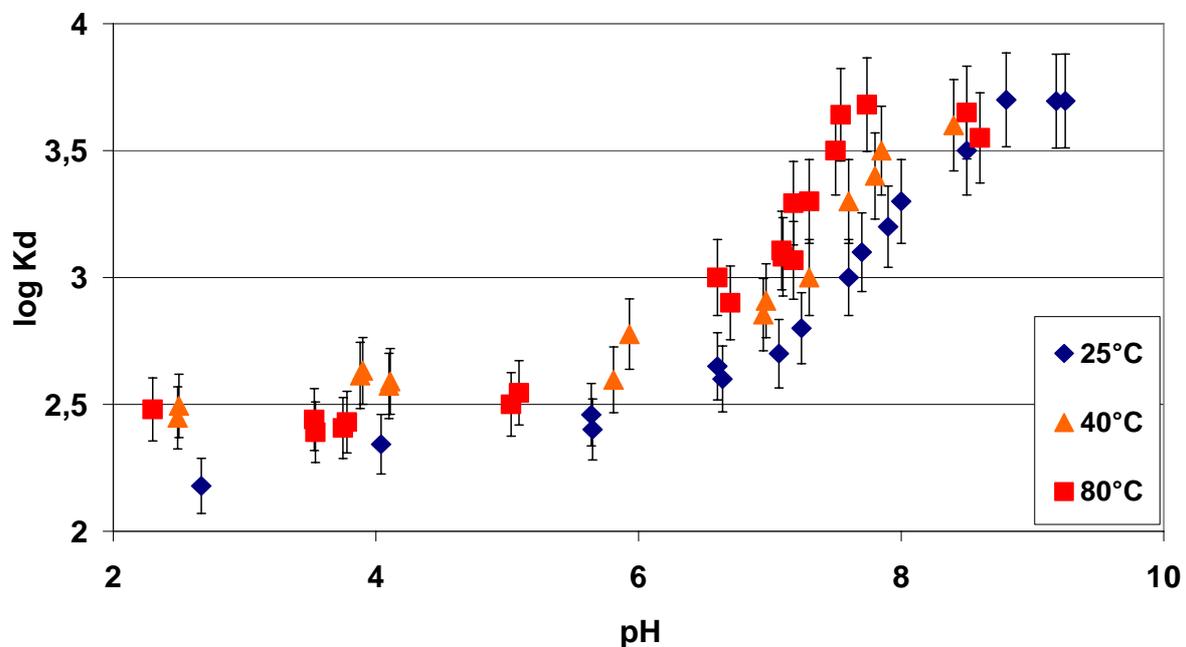


Figure 4.15 : Logarithmes des coefficients de distribution du nickel obtenus avec une kaolinite, en fonction du pH , et à différentes températures, $I=0,025\text{M}$ (NaClO_4). $[\text{Ni}_{\text{tot}}]=100$ ppb.

A nouveau, les résultats obtenus montrent bien un effet thermique significatif dans la zone de pH correspondant au saut de sorption (pH 6 à 8). Comme pour la montmorillonite, l'effet de la température est par contre beaucoup plus restreint, voir nul, si on se place à des pH inférieurs à 6.

4.5 Enthalpies de sorption de Cs⁺, Ni²⁺ et Ln³⁺ sur les phyllosilicates - Interprétations

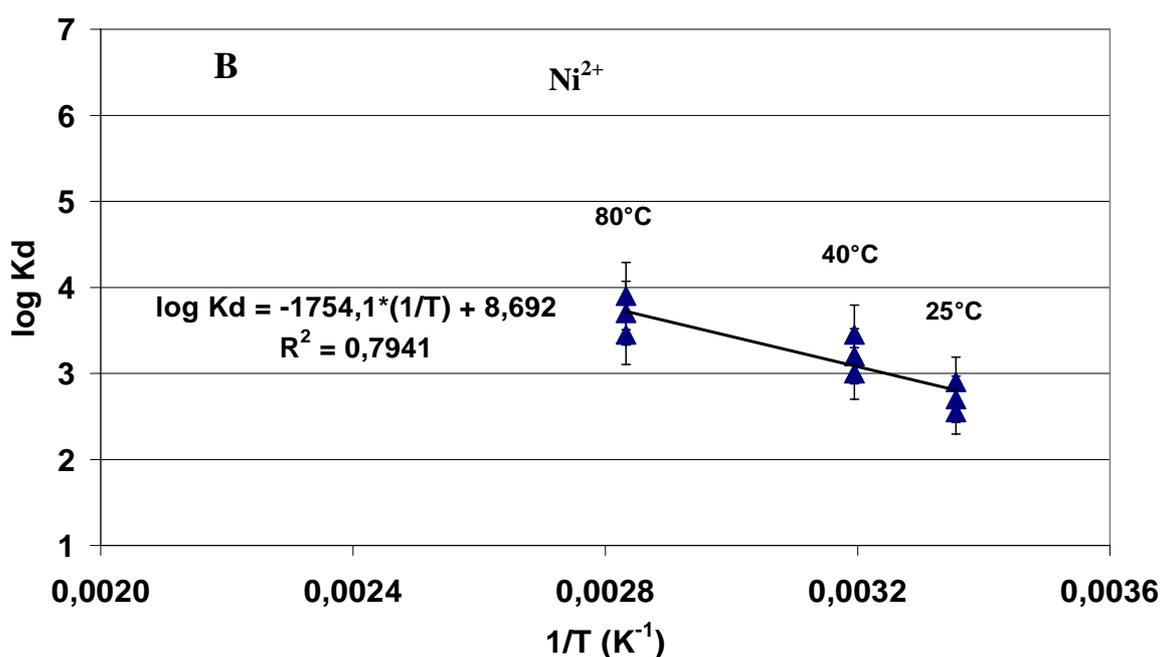
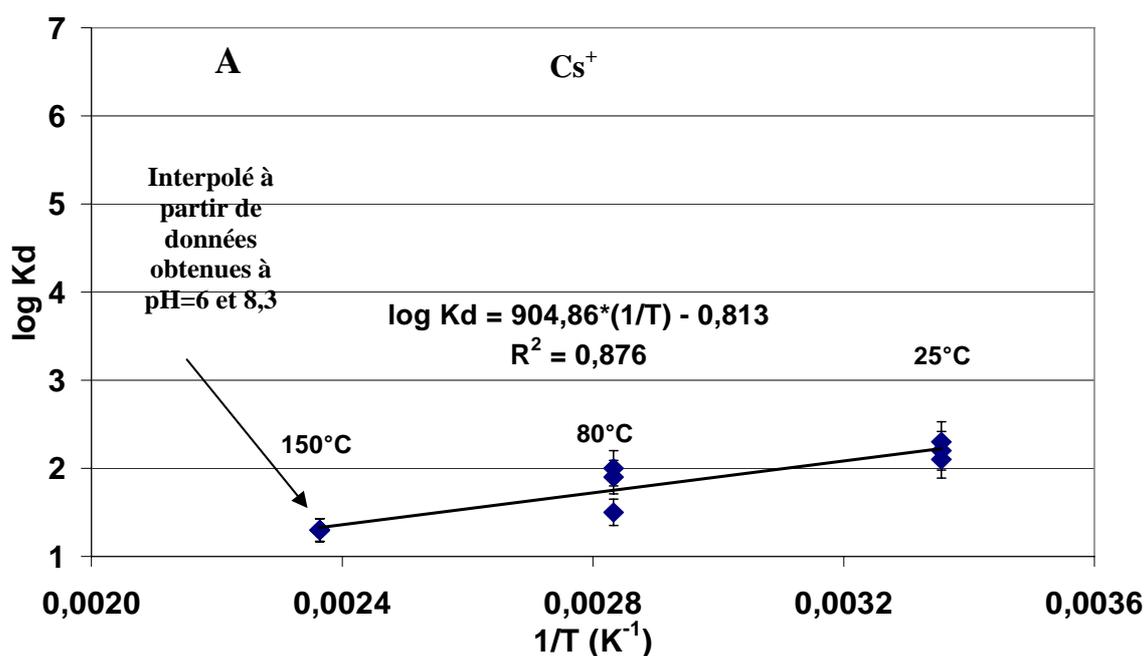
En utilisant les valeurs mesurées des Kd en fonction de la température que nous venons de présenter, nous avons estimé l'ordre de grandeur des enthalpies apparentes d'adsorption du Cs⁺, Ni²⁺ et Ln³⁺ pour la montmorillonite et la kaolinite.

Il est important de souligner que cette méthode n'aboutit qu'à l'obtention d'enthalpies apparentes puisqu'elle ne repose pas sur l'utilisation de constantes thermodynamiques de réactions. Néanmoins, les enthalpies obtenues pourront être comparées avec celles issues de la littérature, elles aussi calculées le plus souvent à partir de constantes apparentes de réaction. Par exemple, les constantes d'adsorption de Langmuir déterminées à différentes températures sont souvent utilisées lors de l'estimation de grandeurs thermodynamiques, telles que les enthalpies.

Dans un premier temps, les enthalpies apparentes ont été calculées pour des Kd obtenus à des pH proches de 7,0±0,5 et pour des solutions de faible force ionique (I=0,025 M), comme le font certains auteurs (Angove et al., 1998 ; Karasyova et al., 1999 ; Liu et al., 2003). Cependant, comme nous l'avons montré, l'effet thermique varie avec le pH. Par conséquent, il n'est pas légitime de se limiter à ces seules conditions. Nous avons donc complété ces jeux de valeurs en calculant des enthalpies maximales, pour les pH pour lesquels l'effet thermique est le plus significatif. A l'inverse, des valeurs d'enthalpies nulles sont obtenues dans d'autres conditions de pH où aucun effet thermique n'est observé. Nous accédons ainsi à une gamme d'enthalpies pour chacune des réactions de sorption étudiées.

En faisant l'hypothèse que les coefficients de distribution évoluent linéairement avec l'inverse de la température (formalisme de Van't Hoff), les Kd obtenus expérimentalement à pH=7,0±0,5 et I=0,025 M ont été modélisés par une droite. Les équations ainsi obtenues sont

reportées sur la figure 4.16 dans le cas de la sorption sur la montmorillonite-Na. Lorsque les données n'étaient pas disponibles dans ces conditions, les valeurs de Kd ont été interpolées à partir de valeurs mesurées à des pH voisins. Pour ces cas particuliers, une annotation spécifique est signalée sur la figure 4.16. De plus, les Kd mesurés à 150°C pour le nickel et l'euporium n'ont pas été pris en considération dans ces calculs étant donné les doutes précédemment émis sur la nature du mécanisme de sorption à cette température pour ces deux éléments.



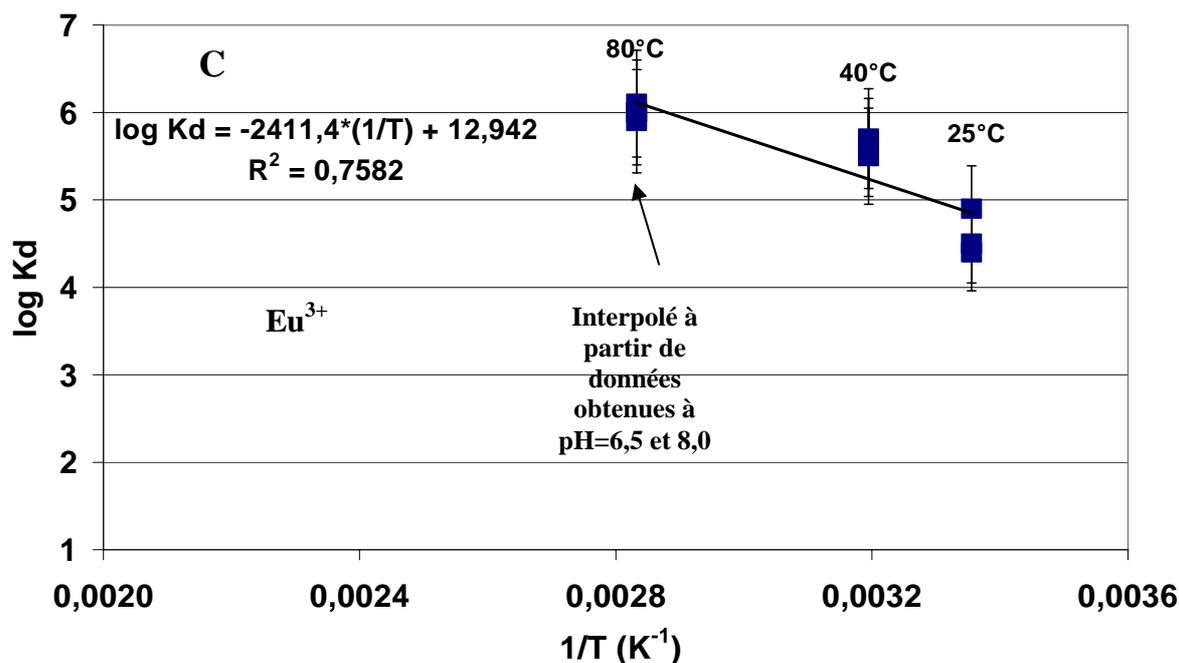


Figure 4.16 : Evolution respective des logarithmes des coefficients de distribution du Cs^+ , Ni^{2+} et Eu^{3+} en fonction de l'inverse de la température, obtenus avec la montmorillonite-Na, à pH=7 et I=0,025M ($NaClO_4$) : (A) Cs^+ ; (B) Ni^{2+} ; (C) Eu^{3+} .

La loi de Van't Hoff reliant le logarithme de la constante apparente de réaction à l'inverse de la température s'écrit :

$$\log K_{ads} = \frac{\Delta_r S^*}{2,3R} - \frac{\Delta_r H^*}{2,3R} * \frac{1}{T} \quad \text{Equation 4.4}$$

Des pentes des droites, nous pouvons donc en déduire les enthalpies apparentes d'adsorption des trois cations sur la montmorillonite.

Le tableau 4.1 reporte les enthalpies ainsi calculées. Ce tableau comprend les valeurs obtenues à pH=7,0±0,5 et I=0,025 M, les valeurs maximales et les pH et forces ioniques correspondants, et enfin l'intervalle de valeurs obtenues pour l'ensemble des enthalpies ainsi estimées.

	$\Delta_r H^{App}$ (kJ.mol ⁻¹) à pH=7±0,5 et I=0,025M	Conditions et enthalpies maximales		Intervalle d'enthalpies estimées (kJ.mol ⁻¹)	
		pH	I (mol/L)		$\Delta_r H^{Max}$ (kJ.mol ⁻¹)
Cs ⁺	-17±5	8,2±0,5	0,025	-23±5	[-28 ; 0]
Ni ²⁺	33±10	-	-	-	[0 ; 43]
Eu ³⁺	46±10	4,5±0,5	0,5	70±10	[0 ; 80]

Tableau 4.1 : Enthalpies apparentes de sorption de Cs⁺, Ni²⁺ et Eu³⁺ sur une montmorillonite-Na calculées à partir des Kd obtenus entre 25 et 150°C.

Pour la kaolinite, les enthalpies de sorption obtenues pour les trois cations en utilisant la même méthode (non reportées ici) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur la montmorillonite-Na. Les données de ce type sont peu nombreuses dans la littérature. Néanmoins, comme nous l'avons déjà mentionné, elles sont obtenues dans des domaines de pH et de force ionique limités, qui permettent des comparaisons. Certaines de ces données sont reportées dans le tableau 4.2. Elles concernent essentiellement la sorption de métaux divalents et du césium sur des matériaux argileux ou non.

référence	minéral	élément sorbé	I (mol/L) pH	température	méthode	$\Delta_r H^{app}$ (kJ/mol)
Angove et al. (1998)	Kaolinite	Cd(II)	0,005 (KNO ₃) pH=7,5	10°C/70°C	Isotherme de Langmuir	40
Angove et al. (1998)	Kaolinite	Co(II)	0,005 (KNO ₃) pH=7	10°C/70°C	Isotherme de Langmuir	27
Echeverria et al. (2003)	Illite	Ni(II)	0,032 (NaNO ₃) pH=7,5	5°C/45°C	Isotherme de Langmuir	16.8
Karasyova et al. (1999)	Hématite	Sr(II)	0,1 (NaCl) -	25°C/75°C	Modèle de complexation de surface	[48 ;147]
Notre étude	Montmorillonite	Ni(II)	0,025 (NaClO ₄) pH=7	25°C/80°C	Kd	[0 ;43]
Liu et al. (2003)	Sédiment	Cs(I)	0,5 (NaNO ₃) pH=7,0	30°C/65°C	Modèle de complexation de surface	-17 ± 2
Notre étude	Montmorillonite	Cs(I)	0,025 (NaClO ₄) pH=7	25°C/150°C	Kd	[-28 ;0]

Tableau 4.2 : Enthalpies apparentes d'adsorption de métaux mono et bivalents sur différents minéraux.

Les enthalpies obtenues dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles issues d'études réalisées sur d'autres minéraux et dans des conditions physico-chimiques différentes. Malgré la disparité de nos données mais aussi de celles publiées, quelques conclusions peuvent néanmoins être avancées. Tout d'abord, les réactions de sorption des cations monovalents sont exothermiques d'où une sorption qui tend à décroître avec la température. A l'inverse, les réactions de sorption des cations bi et trivalents sont endothermiques, ce qui entraîne donc une augmentation de la rétention lors d'une élévation de température.

Par ailleurs, quelle que soit la nature du cation sorbé, les enthalpies calculées sont faibles (<100 kJ/mol), en particulier par rapport à celles des réactions d'hydratation des ions en solution. Hughes et al. (2005) proposent par exemple des enthalpies d'hydratation de l'ordre de -3000kJ/mol pour les lanthanides. En revanche, les enthalpies des réactions de sorption sont du même ordre de grandeur que les enthalpies des réactions d'hydrolyse. De plus, plusieurs auteurs mettent en évidence une corrélation linéaire entre les enthalpies des réactions de sorption et des réactions d'hydrolyse (Schindler et al., 1976 ; Davies and Leckie, 1978 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Bradbury et Baeyens, 2005). Ces auteurs indiquent qu'il faut de fait, environ la même énergie à un ion du type Me^{2+} pour s'hydrolyser (perte d'un proton de la sphère d'hydratation) que pour se fixer sur un site de surface de type SOH et former un complexe de type $SOMe^+$.

Il reste cependant surprenant que les valeurs d'enthalpies de sorption ne soient pas plus différenciées lors d'une simple liaison électrostatique (échange) que lors d'une réaction de complexation de surface avec désolvatation partielle de l'ion. Comme le suggère Tahir et Rauf (2003), une explication de ce phénomène pourrait être un processus de compensation entre l'énergie de désolvatation et celle de formation d'une liaison forte avec la surface.

**5 Propriétés acido/basiques de surface de la
montmorillonite et de la kaolinite. Etude expérimentale
et modélisation.**

5.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, aucun consensus n'existe quant aux propriétés acido-basiques des matériaux argileux et encore moins sur les mécanismes intervenant lors d'un titrage acido/basique de tels minéraux. Ceci est dû, en partie, aux fortes dispersions des données expérimentales qui sont généralement obtenues en utilisant deux types de protocoles expérimentaux : les méthodes potentiométriques continues et les méthodes potentiométriques en batch. Ces méthodes diffèrent par le temps requis pour atteindre l'équilibre (temps d'équilibre relativement court (quelques minutes) pour la méthode continue et temps d'équilibre plus long (plusieurs jours) pour la méthode en mode « batch »).

Dans un premier temps, nous présenterons la méthode utilisée pour traiter les données de titrage ainsi que les résultats expérimentaux obtenus. Dans cette partie, nous comparerons et discuterons des résultats obtenus par les deux types de méthodes (continue et batch). Nous justifierons alors la méthode qui a été retenue pour obtenir des données acido-basiques.

Une deuxième partie s'attachera à présenter les principaux modèles de complexation de surface utilisés dans la littérature pour interpréter les propriétés acido/basiques des surfaces des minéraux argileux. Nous nous focaliserons aussi bien sur les différentes spéciations de surface utilisées (sites d'échange, de bordure...), que sur les modèles d'interfaces pris en compte (CCM, DLM...). Nous testerons et critiquerons ces modèles afin de savoir s'ils sont capables d'interpréter nos propres données expérimentales. Enfin, nous proposerons le modèle de spéciation de surface, ainsi que le modèle d'interface, qui nous ont semblé les plus appropriés pour interpréter les données expérimentales obtenues dans cette étude.

5.2 Méthode et résultats expérimentaux

5.2.1 Calcul de la densité de charge surfacique

Des titrages d'électrolyte seul (NaClO_4) ont été réalisés à chacune des forces ioniques étudiées (0,025, 0,1 et 0,5 M). Ceci a été réalisé afin de quantifier toutes les réactions qui consomment ou libèrent des protons en solution et qui ne peuvent être contrôlées pendant les expériences. Ces processus incluent par exemple d'éventuelles réactions avec les parois du conteneur utilisé pour les titrages ou avec quelques impuretés présentes en solution, comme les ions carbonates. Nous faisons ici l'hypothèse que si de telles réactions ont lieu lors du titrage de l'électrolyte, elles se dérouleront de la même manière en présence d'un minéral. L'ensemble de ces réactions peut être quantifié, en chaque point du titrage, en calculant l'écart à l'électroneutralité selon l'équation 5.1 :

$$\Delta Q^{blanc} (\text{mol} / \text{L}) = C_a - C_b - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad \text{Equation 5.1}$$

où C_a et C_b sont les concentrations (mol/L) d'acide et de base ajoutés; $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont les concentrations (mol/L) en protons et ions hydroxyles en solution, obtenues grâce à un étalonnage de l'électrode en concentration. Cet étalonnage a été réalisé avec des solutions d' HClO_4 ou NaOH de concentrations connues, et aux mêmes force ionique et température que celles étudiées lors des titrages des suspensions argileuses. Le terme appelé ΔQ^{blanc} , obtenu à 25°C par titrage continu d'électrolyte, est présenté sur la figure 5.1 en fonction du pH et pour différentes forces ioniques.

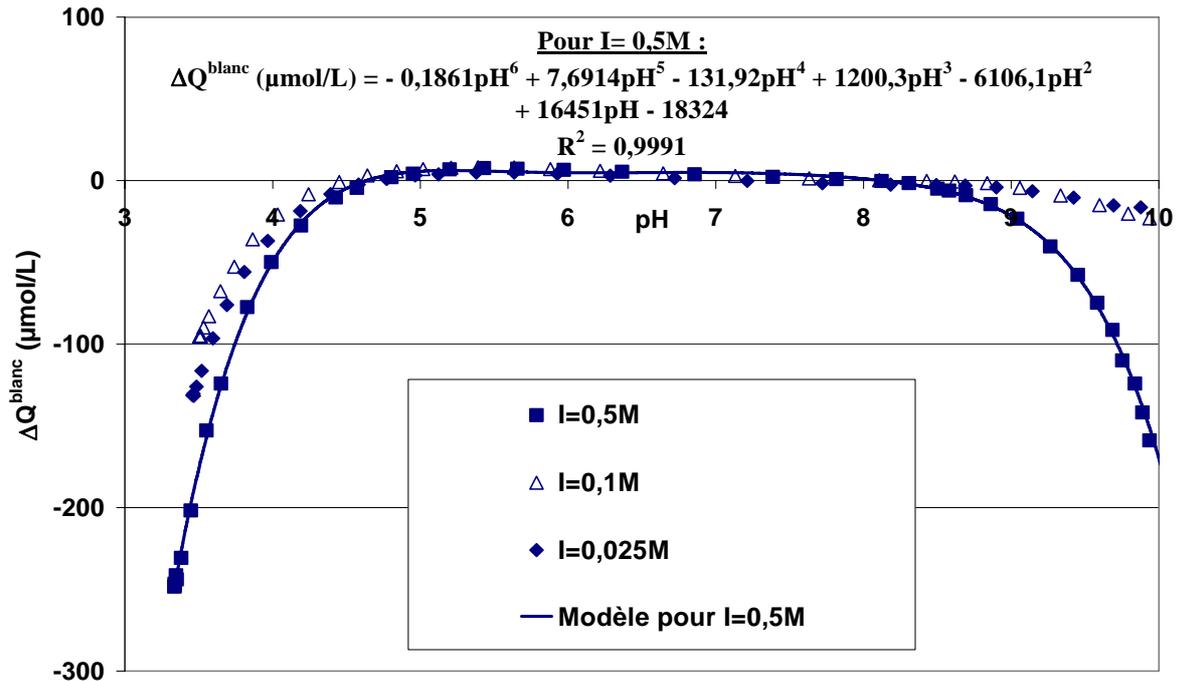


Figure 5.1 : Ecart à l'électroneutralité, ΔQ^{blanc} ($\mu\text{mol/L}$), en fonction du pH et de la force ionique, calculé à partir des titrages de l'électrolyte seul, à 25°C.

Nous observons que les réactions « parasites » ne sont significatives que pour des pH inférieurs à 4 et supérieurs à 9, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Shen et al. (1999). A 60°C, ces réactions sont négligeables entre pH 4 et 8. Les données obtenues par la méthode potentiométrique en batch sont similaires. Par conséquent, les titrages des suspensions se restreindront à ces mêmes intervalles de pH.

Les résultats des titrages d'électrolyte sont ensuite modélisés à l'aide d'une équation polynomiale qui servira à corriger les données obtenues, pour les suspensions, dans les mêmes conditions de température et de force ionique. A titre d'exemple, le polynôme obtenu pour un titrage de blanc à I=0,5 M et 25°C, est reporté sur la figure 5.1.

En présence d'un minéral il est possible, comme pour l'électrolyte seul, de calculer le terme ΔQ^{solide} en chaque point du titrage ou de l'expérience en batch et de corriger ce terme des réactions parasites quantifiées grâce au titrage de l'électrolyte, selon l'équation 5.2 :

$$\Delta Q^{\text{solide}} (\text{mol} / \text{L}) = \Delta Q^{\text{susp.}} - \Delta Q^{\text{blanc}} \quad \text{Equation 5.2}$$

Dans cette équation, ΔQ^{blanc} est le terme correctif calculé, au pH considéré, à partir de l'équation polynomiale. La figure 5.2 illustre l'effet de cette correction sur les résultats obtenus à partir d'un titrage continu d'une montmorillonite-Na, à 25°C et I=0,5 M. Sur cette figure, les valeurs non corrigées sont en fait une moyenne de trois expériences et les barres d'erreurs reflètent la reproductibilité des mesures. En effet, seules les erreurs issues de la reproductibilité des mesures sont prises en compte puisque celles-ci sont largement supérieures aux incertitudes liées au calcul de ΔQ^{blanc} .

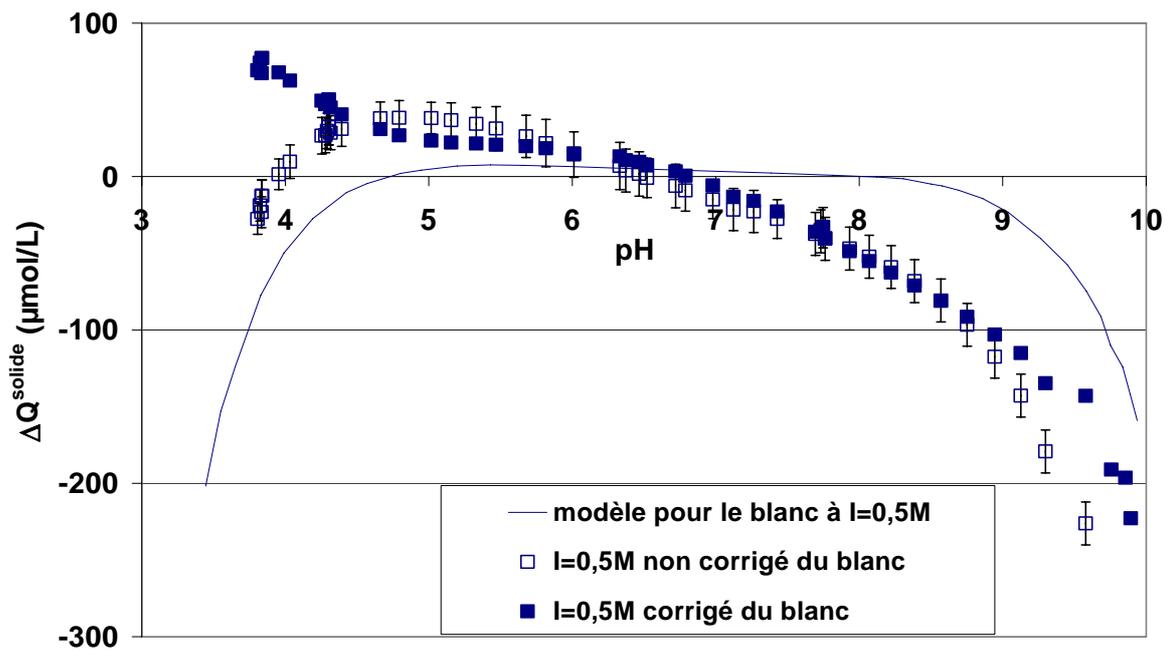


Figure 5.2 : Ecart à l'électroneutralité calculé à partir du titrage de la montmorillonite-Na, à 25°C et I=0,5M. Comparaison entre données brutes et données corrigées du blanc.

Pour les minéraux simples, tels que les oxydes, pour lesquels n'interviennent que des processus d'adsorption/désorption, le terme ΔQ^{solide} correspond à la quantité de protons adsorbés sur les sites de surface et peut donc être directement relié à la charge de surface en protons du minéral. Par contre, lorsque des minéraux argileux sont mis en jeu, les consommation et libération de protons qui ont lieu au cours d'un titrage résultent en fait d'au moins trois processus parallèles :

- adsorption/désorption sur les sites de bordure (i.e aluminols, silanols),
- hydrolyse éventuelle de cations libérés par dissolution du minéral,
- compensation de la charge structurale.

L'hydrolyse éventuelle d'un cation libéré par dissolution du minéral peut être quantifiée si la concentration totale en cation est connue. En ce qui concerne nos expériences, l'espèce prépondérante libérée pendant les titrages et susceptible de s'hydrolyser est l'aluminium. Nous avons donc déterminé la spéciation aqueuse de l'aluminium en chaque point du titrage, à partir de la concentration totale en aluminium mesurée en solution et des constantes d'hydrolyse proposées par Wesolowski et Palmer (1994) à 25 et 60°C. En adoptant la même démarche que Huertas et al. (1998) et Fournier (2002), la balance des charges est donc corrigée du terme suivant :

$$3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = C_{\text{Al}} \cdot (3\alpha_{\text{Al}^{3+}} + 2\alpha_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} + \alpha_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} - \alpha_{\text{Al}(\text{OH})_4^-})$$

Equation 5.3

dans lequel, C_{Al} est la concentration totale en aluminium mesurée en solution et le terme α_i représente la fraction de l'espèce aqueuse i de l'aluminium. Plusieurs prélèvements de suspension ont été effectués au cours des titrages (continus et batch) et ont été centrifugés. L'analyse des surnageants ainsi récupérés nous a permis d'accéder à la concentration totale en aluminium dissous. A titre d'illustration, les teneurs en aluminium mesurées lors de titrages continus dans les surnageants sont reportées sur les figures 5.3A et 5.3B en fonction du pH, de la température et pour chacun des deux minéraux argileux étudiés.

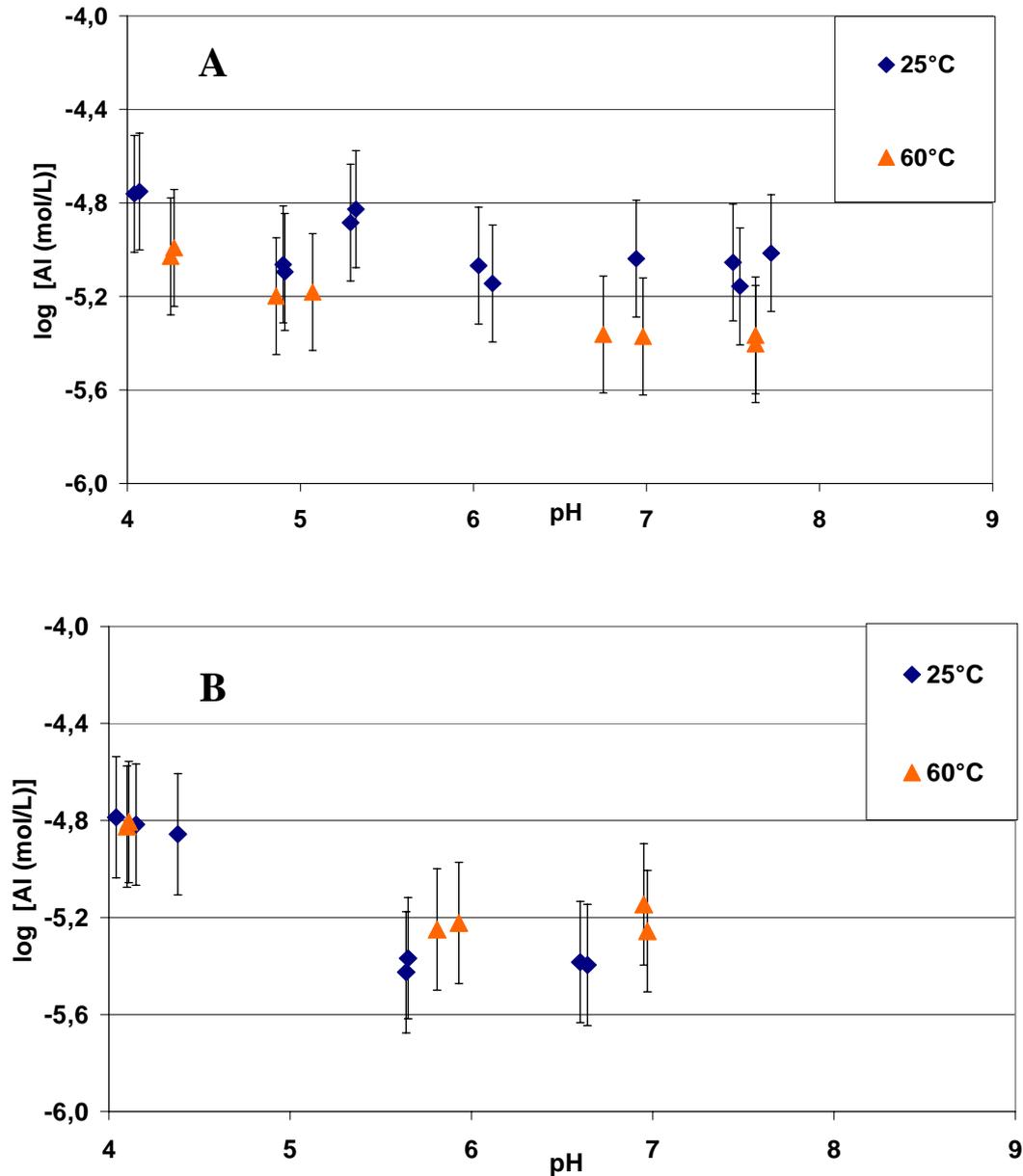


Figure 5.3 : Logarithmes des concentrations en aluminium dissous en fonction du pH et de la température, mesurées pendant les titrages continus de suspensions à 2,5g/L et I=0,5M, pour : (A) la kaolinite ; (B) la montmorillonite-Na.

Etant donné que la concentration totale en aluminium dissous ne varie pas significativement ni avec le pH ni avec la température, nous avons réalisé les corrections avec une concentration totale en aluminium constante quels que soient le pH et la température et égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L (valeur maximale mesurée). La contribution des réactions d'hydrolyse de l'aluminium sur la balance des charges est illustrée sur la figure 5.4 pour l'expérience réalisée avec la montmorillonite-Na à I=0,5 M et 25°C.

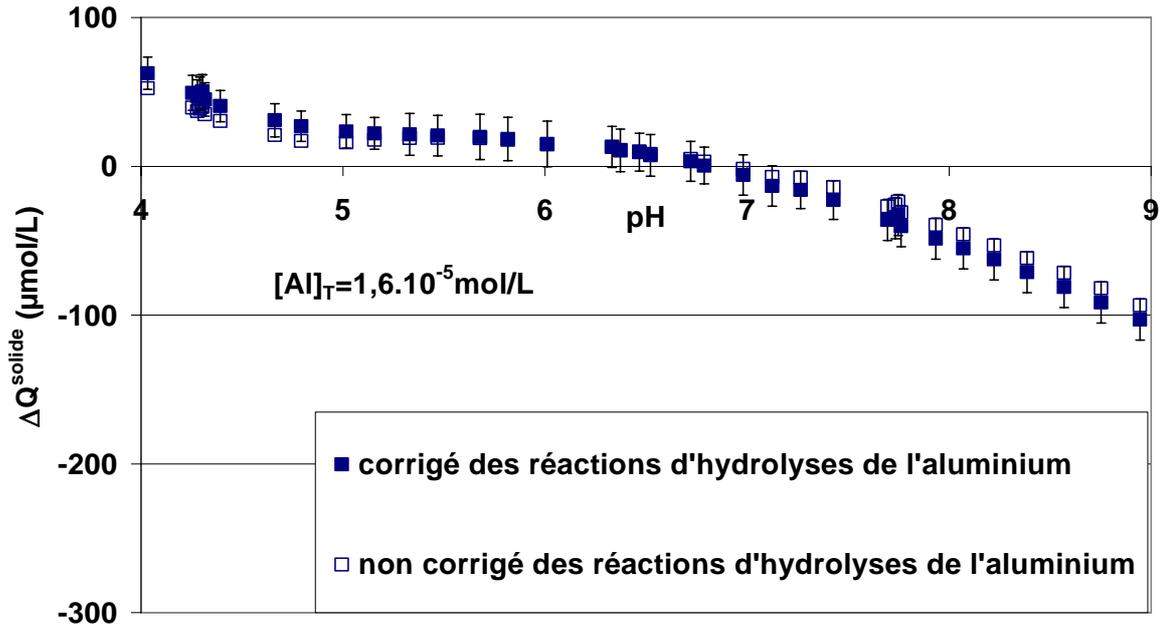


Figure 5.4 : Effet de la prise en compte de l'hydrolyse de l'aluminium dissous sur l'écart à l'électroneutralité calculé en fonction du pH, à I=0,5M et 25°C, pour la montmorillonite-Na.

Nous observons que la correction due aux réactions d'hydrolyse de l'aluminium est relativement faible, tout du moins dans la gamme de pH explorée (4<pH<9).

Finalement, après prise en compte des réactions « parasites » et des réactions d'hydrolyse des cations libérés pendant le titrage, le terme ΔQ^{solide} représente uniquement les contributions de toutes les espèces chargées présentes à la surface des minéraux ou incorporées dans la structure.

Dans le prochain paragraphe qui présentera les résultats, les données seront exprimées en densité de charge surfacique (mol/m^2) en utilisant l'équation 5.4 :

$$\sigma(\text{mol} / \text{m}^2) = \frac{(\Delta Q^{solide})(\text{mol} / \text{L})}{A \times M \times \frac{V_i}{V_T}} \quad \text{Equation 5.4}$$

où V_i et V_T représentent respectivement le volume initial et total de suspension (L), A est la surface spécifique du minéral (m^2/g) et M la quantité initiale de solide (g). Pour les valeurs

des surfaces spécifiques, nous avons utilisé celles obtenues par la méthode B.E.T. à l'azote, soit 24 m²/g pour la montmorillonite et 10 m²/g pour la kaolinite.

5.2.2 Comparaison des données obtenues par les méthodes continue et discontinue (méthode batch)

Les figures 5.5A et 5.5B présentent les résultats obtenus pour la montmorillonite-Na en fonction du pH et à 25°C, à partir respectivement de la méthode continue et de la méthode batch. Les résultats obtenus par la méthode continue (figure 5.5A) sont présentés pour trois forces ioniques (0,5 ; 0,1 et 0,025 M NaClO₄) alors que ceux obtenus par la méthode batch ne sont reportés que pour deux forces ioniques (0,5 et 0,025 M) (figure 5.5B).

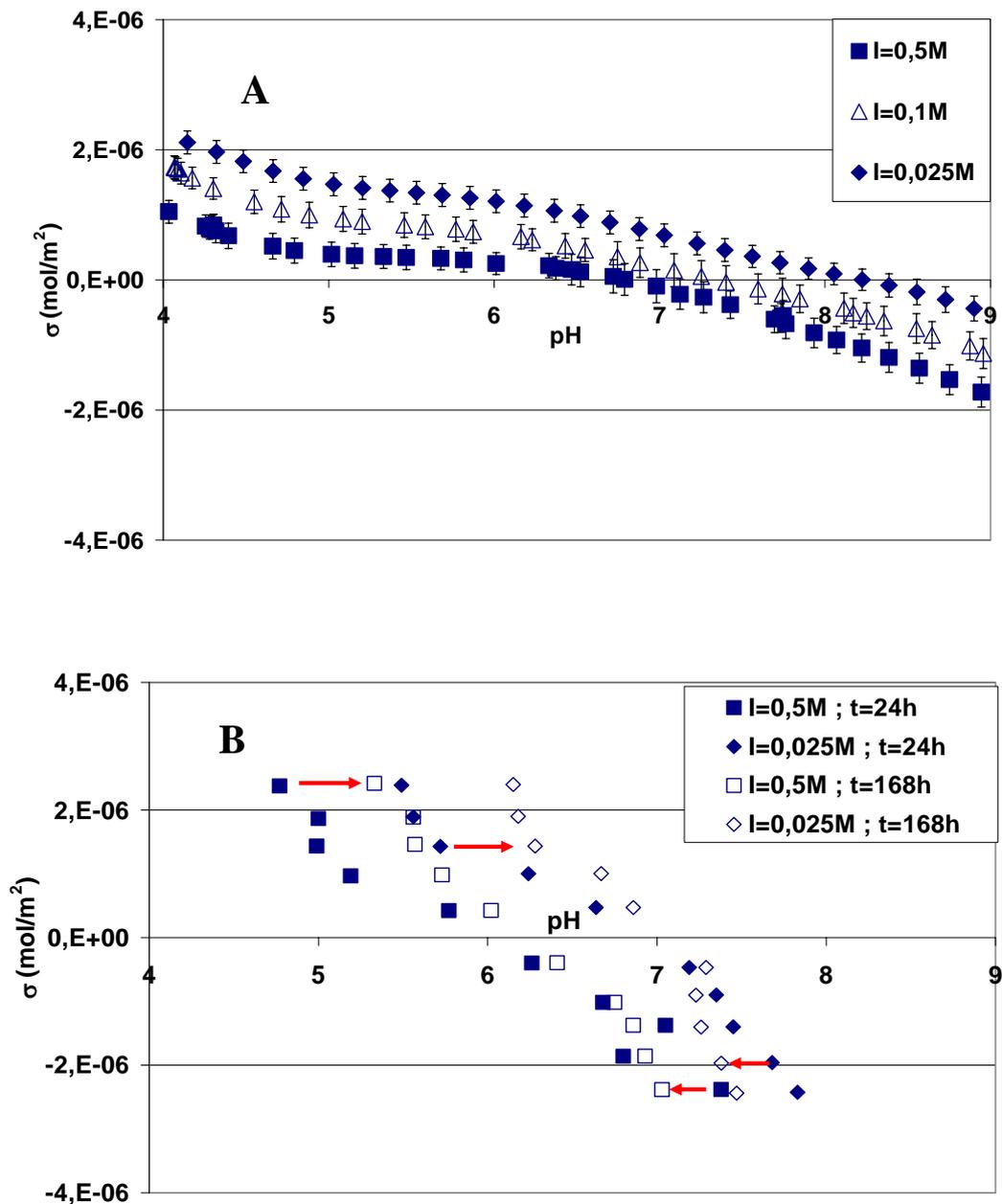


Figure 5.5 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH, obtenues pour la montmorillonite-Na, à 25°C et dans différentes solutions de NaClO₄ par : (A) titrages continus ; (B) expériences en batch pour deux durées d'expérience.

Ces diagrammes montrent clairement que :

- les deux méthodes n'aboutissent pas aux mêmes résultats,
- la méthode batch aboutit à des données qui évoluent significativement dans le temps (flèches).

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, 10 min sont généralement requises entre 2 mesures de pH dans la méthode continue, alors que des temps d'équilibre variant entre 24 et 168 h sont utilisés dans les expériences batch (voir figure 5.5B). Par conséquent, la durée d'expérience est un paramètre fondamental à prendre en compte pour valider de telles méthodes. Dans la méthode continue, le temps d'équilibre très court (<10 min) suppose que les réactions avec les sites de surface soient extrêmement rapides. En revanche, la méthode batch permet d'utiliser des temps d'équilibre plus longs mais implique également la contribution de réactions parallèles telle que la dissolution, par exemple.

Afin d'interpréter l'évolution du pH avec le temps mise en évidence par la méthode batch, nous avons simulé, par le calcul, l'évolution de la composition chimique d'une solution, de pH initial donné, au cours de la dissolution d'une montmorillonite, jusqu'à l'équilibre. Ces calculs ont été effectués avec le code géochimique CHESS[®] et la base de données SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) contenant, en particulier, la constante de solubilité de la montmorillonite. Ces calculs ont été réalisés pour une force ionique de 0,5 M (NaClO₄), un rapport solide/solution de 2,5 g/L et un pH initial de 4. La réaction de dissolution de la montmorillonite-Na impose alors un pH d'équilibre proche de 5,2 et une concentration totale en silicium dissous proche de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Le même calcul, effectué pour un pH initial de 8, impose quant à lui un pH d'équilibre proche de 7,5 et une concentration en silicium proche de 10^{-4} mol/L. L'ordre de grandeur des concentrations en silicium dissous ainsi calculées est en bon accord avec les concentrations mesurées par Coppin et al. (2002) au bout de 3 jours d'équilibre (entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Par conséquent, la dissolution et l'hydrolyse des espèces dissoutes expliquent parfaitement l'évolution observée du pH avec le temps, que ce soit en conditions acides ou basiques.

Les figures 5.6A et 5.6B comparent les densités surfaciques de charges calculées pour la kaolinite en utilisant les deux méthodes. Comme pour la smectite, des calculs d'équilibre géochimique, prenant en compte la dissolution et l'hydrolyse des espèces dissoutes, expliquent parfaitement l'évolution du pH des suspensions.

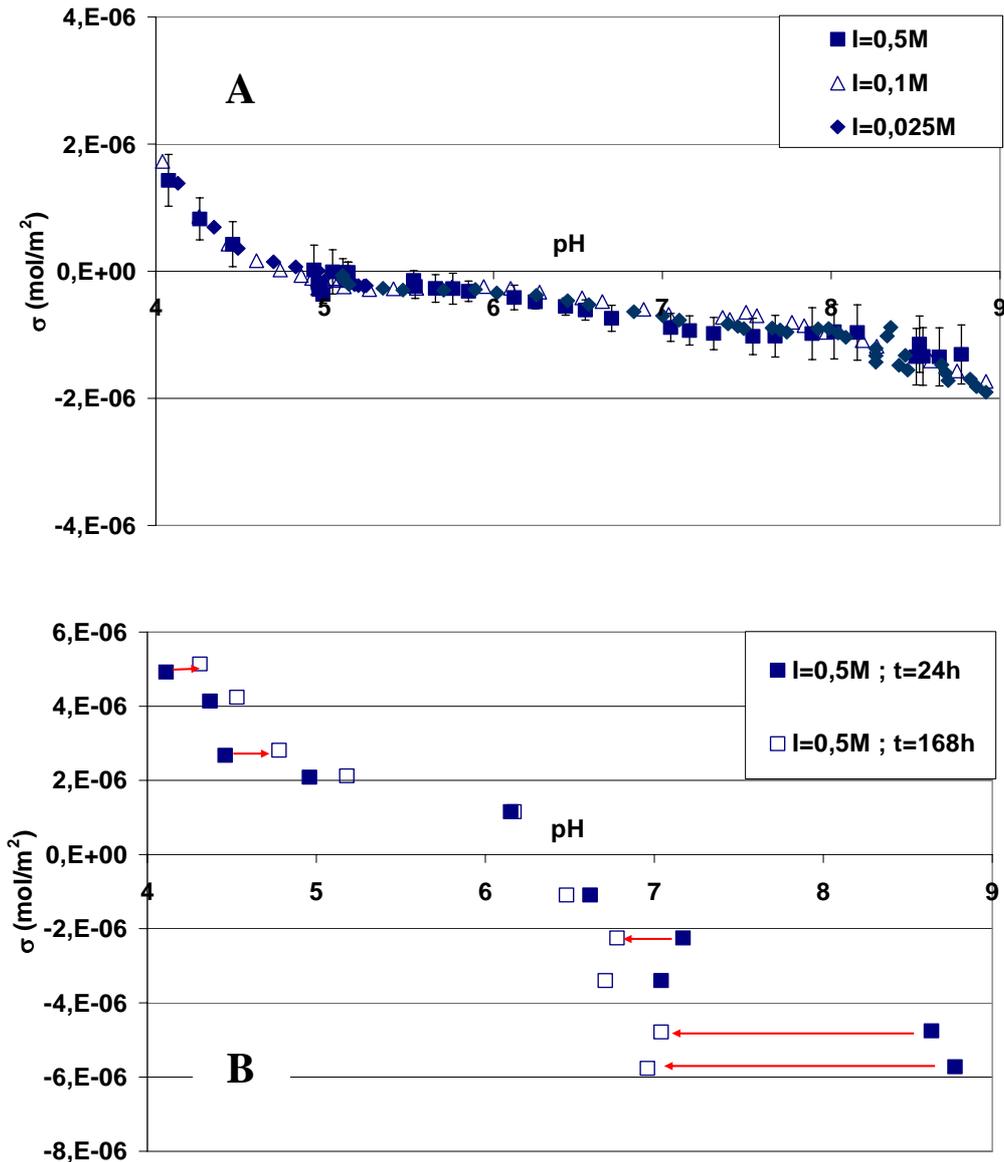


Figure 5.6 : Densités surfaciques de charges obtenues en fonction du pH, pour la kaolinite, à 25°C par : (A) titrages continus ; (B) expériences en batch pour deux durées d'expérience, à $I=0,5M$.

En absence de données cinétiques sur les réactions mettant en jeu les sites de surface des minéraux argileux, nous supposerons que ces réactions sont rapides (<10 min) et que l'état d'équilibre pour ces réactions est atteint pendant la durée des titrages continus. Pour des titrages acido/basiques de smectite, Avena et De Pauli (1998) considèrent par ailleurs que 5 min sont suffisantes pour atteindre l'équilibre. La méthode du titrage continu est celle qui sera donc retenue dans cette étude pour obtenir des densités surfaciques de charges en fonction du pH. Cette conclusion est en bon accord avec celles de Bruque et al. (1980) et Bonnot-Courtois

et Jaffrezic-Renault (1982) qui considèrent que de courtes durées de réaction sont suffisantes pour atteindre l'équilibre de sorption de lanthanides sur des argiles (20 min pour Bruque et al.; 10 min pour Bonnot-Courtois et Jaffrezic-Renault).

5.2.3 Effet de la force ionique et de la température sur la densité surfacique de charges de la montmorillonite et de la kaolinite

a- Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique sur les densités de charges de surface, calculées à 25 et 60°C, sont reportées sur les figures 5.7A et 5.7B pour la montmorillonite et 5.8A et 5.8B pour la kaolinite.

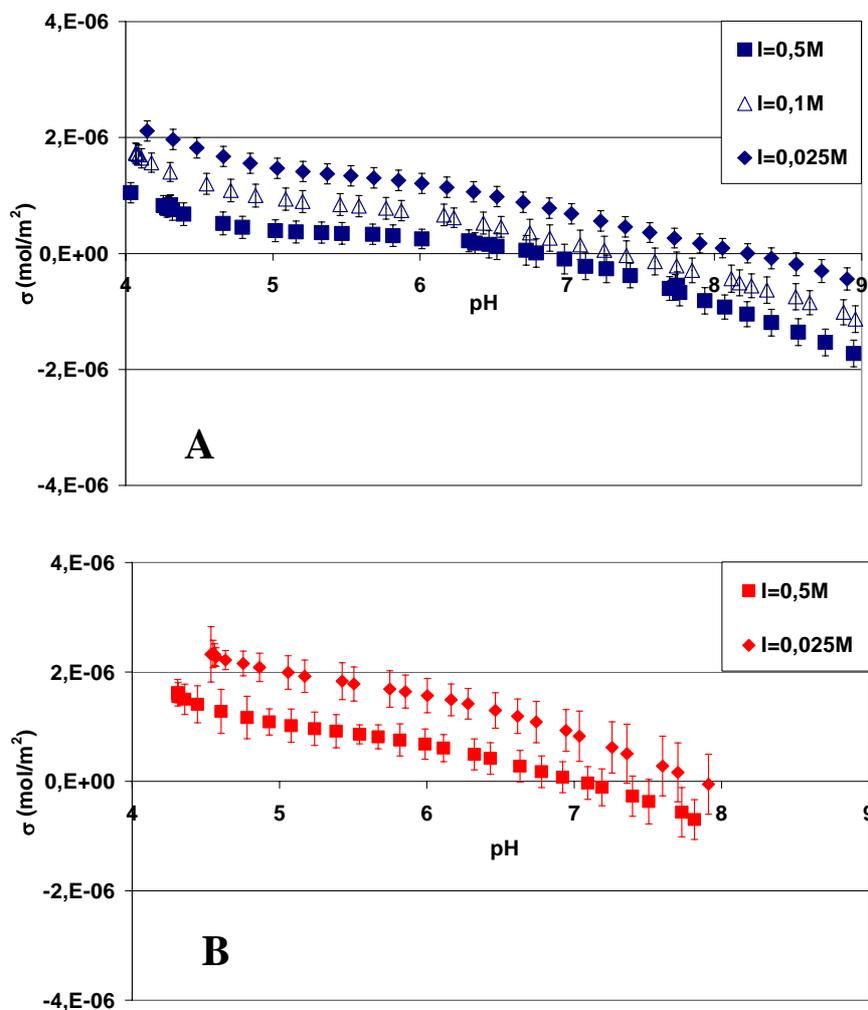


Figure 5.7 : Densités de charges surfaciques de la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique : (A) à 25°C ; (B) à 60°C.

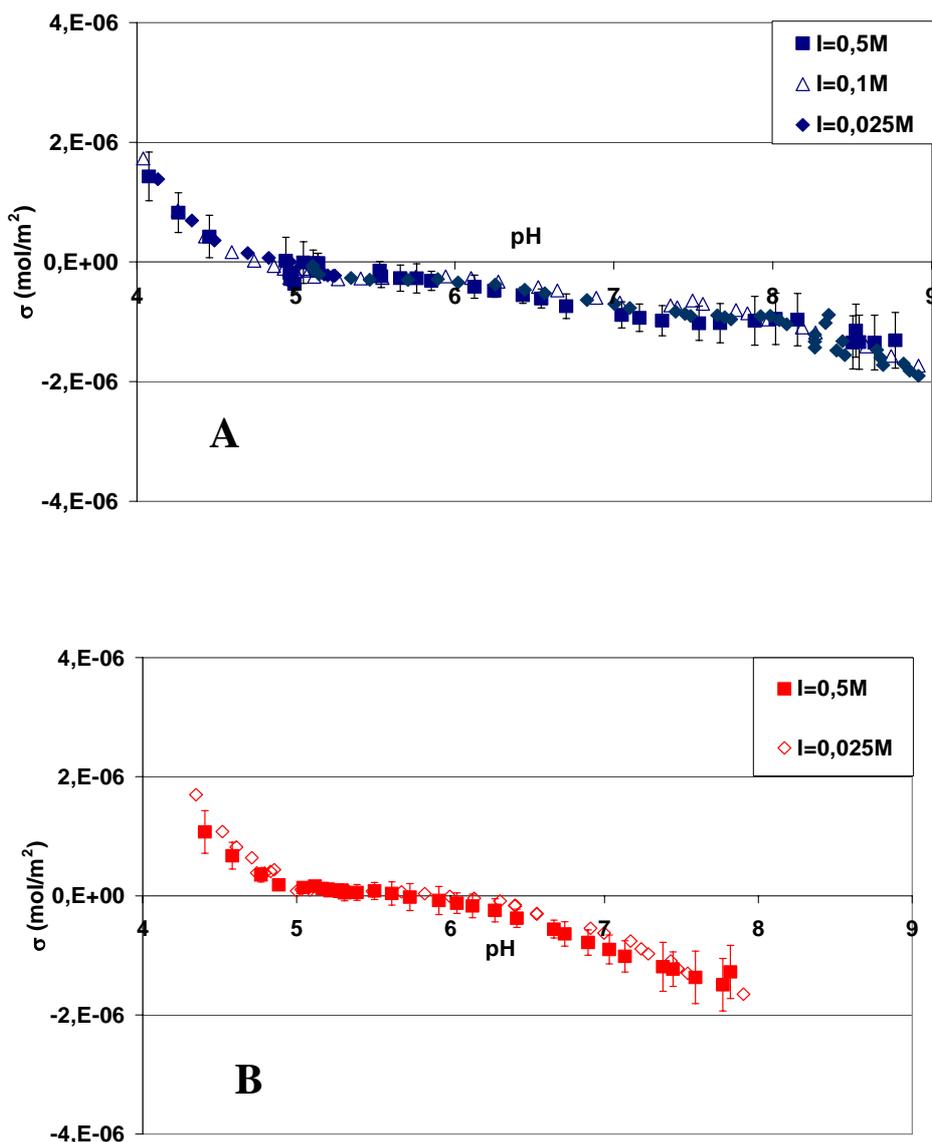


Figure 5.8 : Densités de charges surfaciques de la kaolinite en fonction du pH et de la force ionique : (A) à 25°C ; (B) à 60°C.

Les résultats obtenus montrent que l'effet de la force ionique sur la densité de charge de surface est différent pour la kaolinite et la montmorillonite. De plus, ces résultats sont très différents de ceux généralement obtenus avec les oxydes simples, où les courbes se croisent en un point unique. En effet, pour la kaolinite, nous obtenons des courbes superposées, alors que pour la smectite les courbes sont parallèles avec, à un pH donné, une densité de charge qui diminue lorsque la force ionique augmente. En outre, l'effet de la force ionique est le même quelle que soit la température.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs comme, par exemple, Huertas et al. (1998), Fournier (2002) et Ganor et al. (2003) pour la kaolinite, Kraepiel et al. (1998), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) pour la montmorillonite.

Pour la montmorillonite, l'effet particulier de la force ionique est mis en évidence sur la figure 5.9 où le pH correspondant à une densité de charge nulle (que nous appellerons point de titrage nul) est reporté en fonction du logarithme de la force ionique et comparé avec des données de la littérature (Avena et De Pauli, 1998 ; Kraepiel et al., 1998 ; Tombacz et al., 2004).

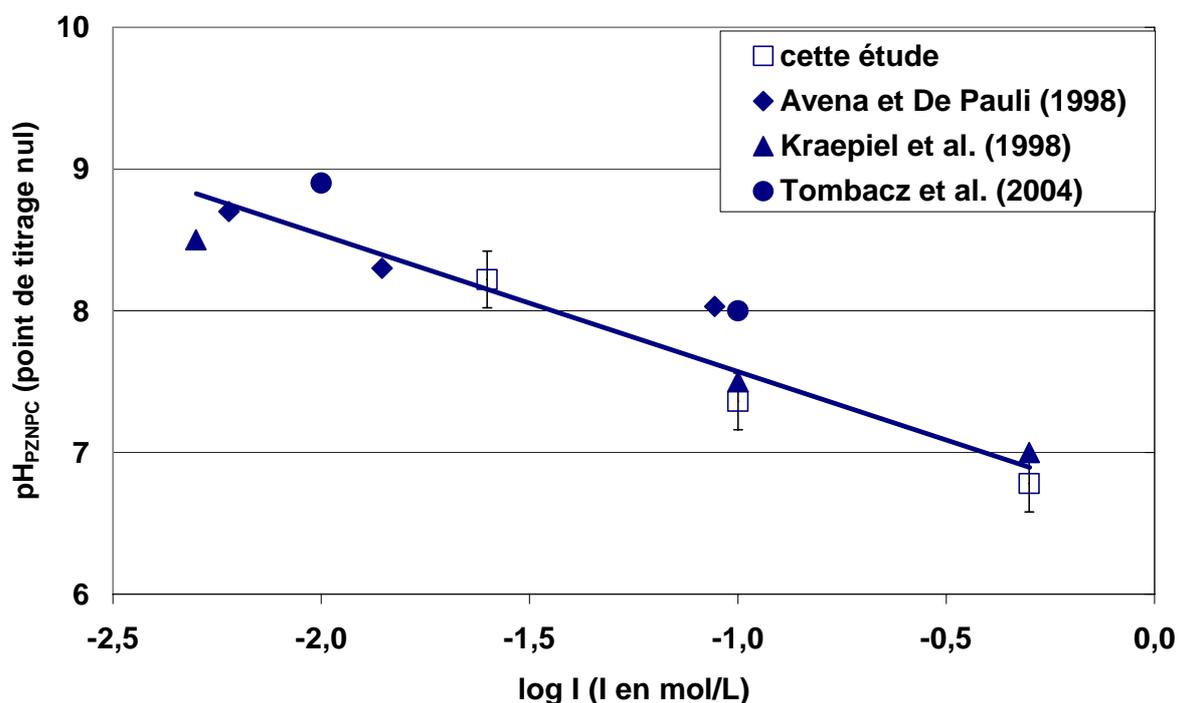


Figure 5.9 : Point de charge nulle de la montmorillonite en fonction du logarithme de la force ionique. Comparaison avec les données de la littérature.

Nous pouvons noter un assez bon accord entre les différents jeux de données. Dans le cas des matériaux argileux, les auteurs (Kraepiel et al., 1998 et 1999 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Tombacz et al., 2004) attribuent la dépendance du point de titrage nul avec la force ionique à la combinaison de deux types de processus :

- protonation et déprotonation des sites de bordure
- réaction des protons avec les charges structurales

b- Effet de la température

Les densités de charge de surface obtenues à $I=0,5\text{ M}$, à 25 et 60°C sont comparées sur les figures 5.10A pour la montmorillonite et 5.10B pour la kaolinite.

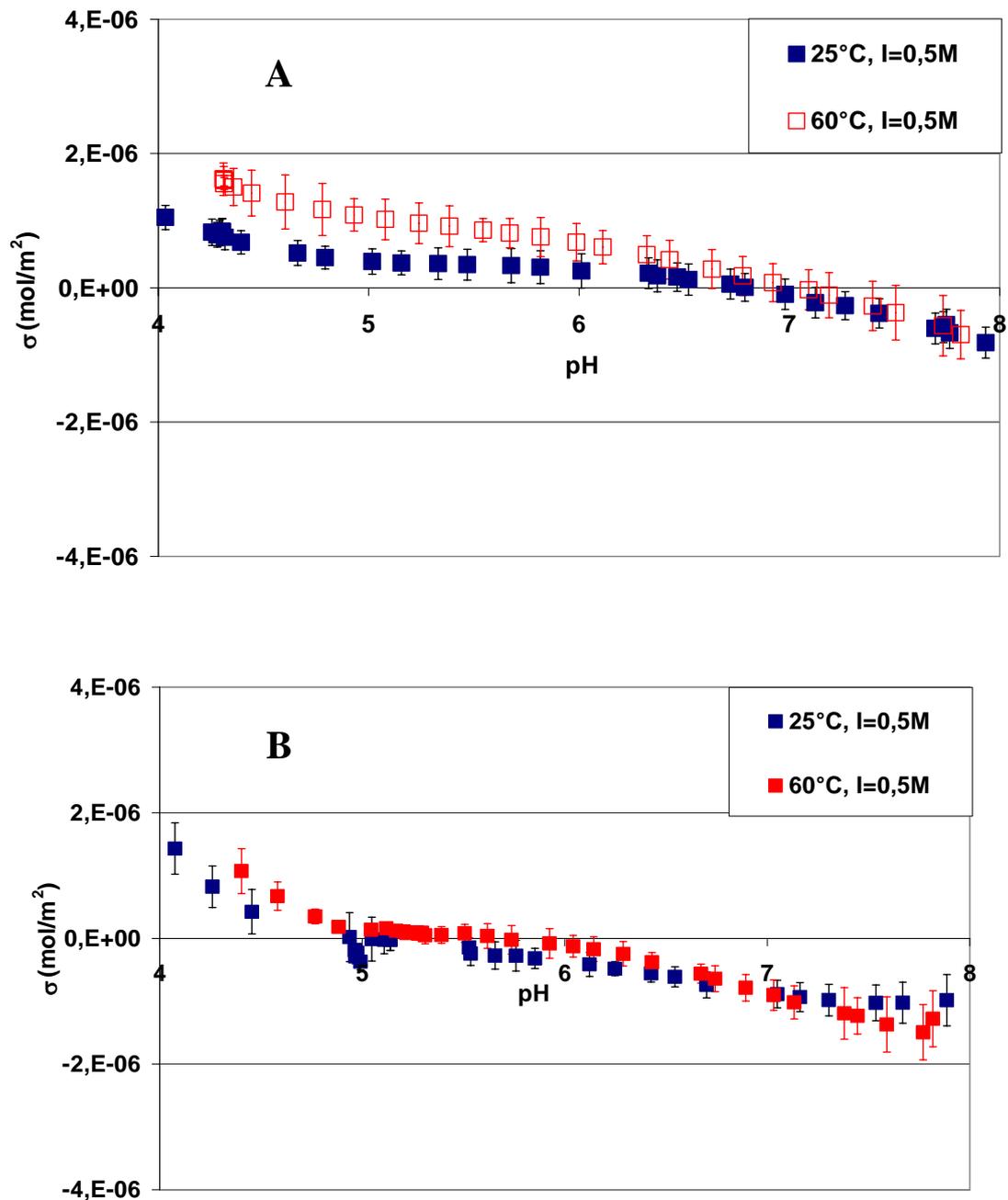


Figure 5.10 : Comparaison des densités surfaciques de charges obtenues en fonction du pH à 25 et 60°C, à $I=0,5\text{M}$, pour : (A) la montmorillonite-Na ; (B) la kaolinite.

Au vu de ces diagrammes, il est clair que l'augmentation de température n'a pas d'effet significatif sur la densité de charge de la kaolinite et n'a qu'un effet restreint sur celle de la montmorillonite, avec une légère augmentation entre pH 4 et 6, entre 25 et 60°C.

5.3 Modélisation des propriétés acido-basiques de surface de la montmorillonite et de la kaolinite

5.3.1 Tests et discussion des modèles proposés dans la littérature

Etant donné le nombre important de modèles établis dans la littérature pour décrire les interfaces solide/solution, notre but n'est pas de créer un modèle supplémentaire mais plutôt de trouver celui qui est le plus adapté pour interpréter nos données. Rappelons que les données à interpréter sont à la fois celles d'acido/basicité précédemment présentées mais aussi celles de rétention des cations étudiés, et ce, dans toutes les conditions de pH, force ionique, et température étudiées. Nous insistons sur ce point puisque la majorité des auteurs modélisent généralement soit des données d'acido/basicité, soit des données de rétention, mais rarement les deux simultanément, et, le plus souvent, à une seule température et une force ionique.

Les modèles classiques de complexation de surface utilisés dans la littérature pour interpréter des données de rétention et/ou d'acido-basicité de minéraux argileux n'utilisent pas nécessairement de terme électrostatique. Par exemple, Bradbury et Baeyens (1997 ; 1999 ; 2005) interprètent leurs données d'acido/basicité aussi bien avec un DDLM qu'avec un modèle ne possédant pas de terme électrostatique (dénommé NEM).

Concernant la montmorillonite, nous avons regroupé dans le tableau 5.1 les paramètres des modèles d'acido/basicité de Bradbury et Baeyens (1997) et de Wanner et al. (1994). Dans ce tableau, X et SOH représentent, respectivement, des sites d'échanges et des sites de bordures. Les valeurs proposées par Bradbury et Baeyens (1997) ont été ajustées à partir de données expérimentales acquises, par la méthode « batch », à 25°C, entre pH 4 et 10 et à I=0,5 et 0,1 M. En ce qui concerne l'étude de Wanner et al. (1994), il s'agit de titrages réalisés par la méthode continue, à 25°C, entre pH 4 et 10 et à I=0,005 ; 0,05 et 0,5 M. Le modèle proposé par ces derniers auteurs est simple puisqu'il ne fait intervenir qu'un site d'échange et un seul site de bordure. En revanche, Bradbury et Baeyens (1997) ne prennent en compte aucune

réaction d'échange mais utilisent 3 types de sites de bordure pour reproduire leurs données. Ce modèle propose un site S^sOH , dit « site fort » et deux sites faibles $S^{w1}OH$ et $S^{w2}OH$.

Modèle	Terme électrostatique	Nom du site	Densité en meq/100g	log K $XNa+H^+$ = $XH+Na^+$	log K $SOH+H^+=SOH_2^+$	log K $SOH=SO^-+H^+$
Bradbury et Baeyens (1997)	non (NEM)	S^sOH	0,2	-	4,5	-7,9
		$S^{w1}OH$	4,0	-	4,5	-7,9
		$S^{w2}OH$	4,0	-	6	-10,5
Wanner et al. (1994)	oui (DDLMM)	X	2,2	4,6	-	-
		SOH	2,8	-	5,4	-6,7

Tableau 5.1 : Paramètres des modèles d'acido/basicité proposés, à 25°C, par Bradbury et Baeyens (1997) et Wanner et al. (1994) pour une montmorillonite.

Afin de tester ces modèles, nous avons calculé à l'aide du code de calcul CHESS[®], la densité de charge à la surface d'une montmorillonite-Na en utilisant les paramètres de chacun de ces deux modèles. En utilisant le modèle de Bradbury et Baeyens (1997), la densité surfacique de charge des minéraux argileux σ (mol/m²) est calculée selon l'équation 5.5 :

$$\sigma \text{ (mol / m}^2\text{)} = \frac{([S^iOH_2^+] - [S^iO^-])(\text{mol / L})}{A \times M \times \frac{V_i}{V_T}} \quad \text{Equation 5.5}$$

Dans cette équation, V_i et V_T sont les volumes initiaux et totaux de suspension (L), A est la surface spécifique (m²/g), M le rapport solide/solution (g/L).

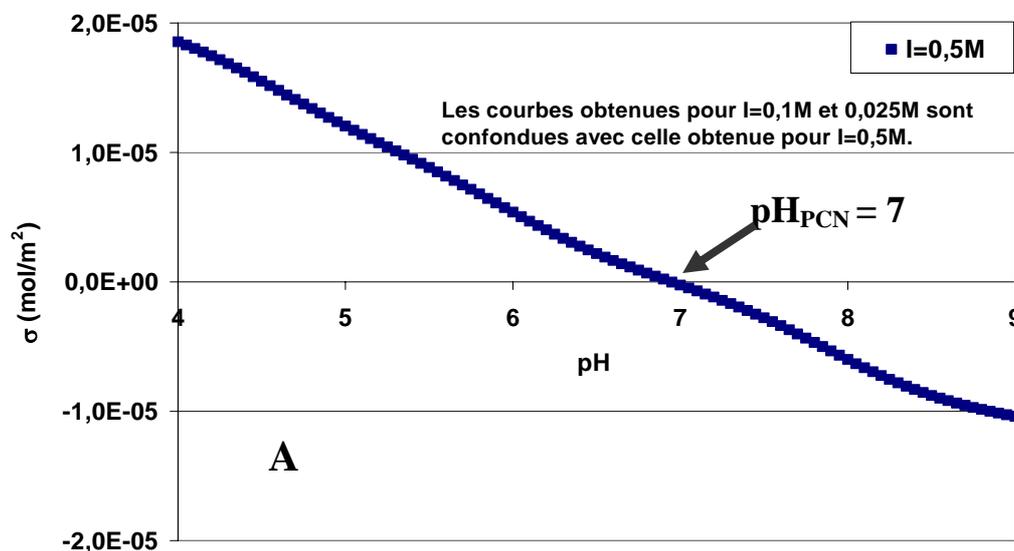
En utilisant le modèle proposé par Wanner et al. (1994), la densité surfacique de charge est calculée selon l'équation 5.6 :

$$\sigma \text{ (mol/m}^2\text{)} = \frac{([S^iOH_2^+] - [S^iO^-] + [XH])(\text{mol/L})}{A \times M \times \frac{V_i}{V_T}}$$

Equation 5.6

dans laquelle le terme supplémentaire [XH], comparé à l'équation 5.5, est la concentration des sites échangeables XH.

Afin de pouvoir comparer les courbes calculées avec les deux jeux de paramètres, nous avons utilisé les mêmes modèles d'interfaces que ceux utilisés par les auteurs : un NEM pour le calcul avec les paramètres de Bradbury et Baeyens et un DDLM pour le calcul avec les paramètres de Wanner et al. Ceux ci ont été appliqués à une montmorillonite présentant une surface spécifique de 24 m²/g (correspondant à la valeur mesurée par la méthode BET pour la montmorillonite étudiée dans cette étude), un rapport montmorillonite/solution de 2,5 g/L et différentes forces ioniques fixées par NaClO₄. Les résultats obtenus en utilisant les deux jeux de paramètres sont présentés sur les figures 5.11A et 5.11B. Soulignons la différence de un ordre de grandeur sur les densités surfaciques de charge calculées en considérant les deux modèles.



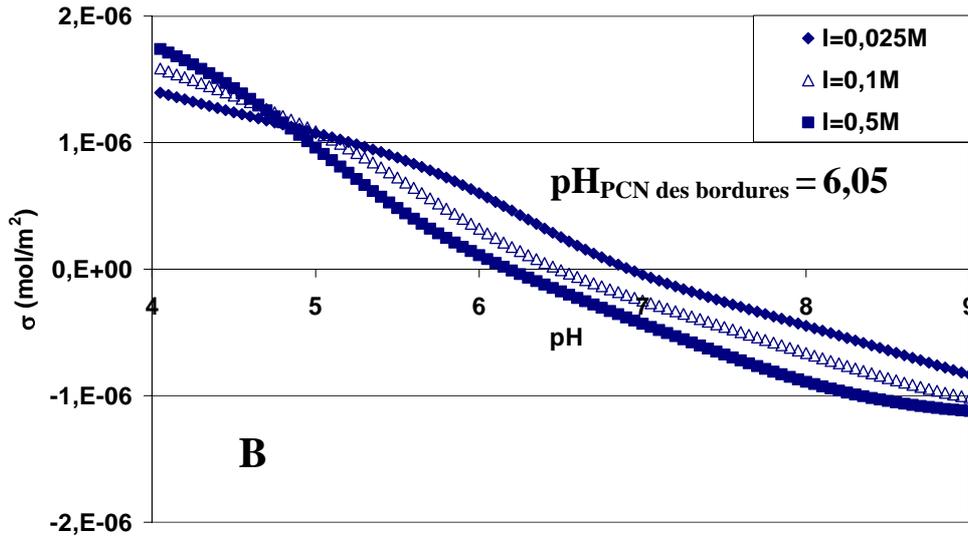


Figure 5.11 : Densités surfaciques de charges calculées en fonction du pH et de la force ionique pour une montmorillonite, en utilisant le modèle d'interface et les paramètres proposés par : (A) Bradbury et Baeyens (1997) ; (B) Wanner et al. (1994) (voir tableau 5.1).

En considérant le modèle de Bradbury et Baeyens (1997), les résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet de la force ionique sur les densités surfaciques de charge calculées. Ceci est en accord avec les données expérimentales qu'ils obtiennent à $I=0,1$ et $0,5$ M. En revanche, en utilisant le modèle proposé par Wanner et al. (1994), l'effet de la force ionique est clairement visible sur les densités surfaciques calculées et permet d'obtenir des courbes parallèles sur une large gamme de pH (5-9) à différentes forces ioniques. Le point de charge nulle des bordures proposé par Wanner et al. (1994) est proche de 6, alors que celui-ci est proche de 7 pour Bradbury et Baeyens (1997).

Rappelons que les courbes expérimentales de densité de charge en fonction du pH, obtenues dans notre étude pour différentes valeurs de forces ioniques, sont soit parallèles (montmorillonite-Na) soit superposées (kaolinite) et ces résultats sont en bon accord avec la majorité des études réalisées à plusieurs forces ioniques. Par conséquent, autant le modèle de Bradbury et Baeyens est largement reconnu pour décrire la rétention d'un nombre important de cations sur des montmorillonites autant il n'est plus adapté lorsque des données d'acido/basicité doivent être interprétées. D'un autre côté, le modèle de Wanner et al. (1994) permet d'obtenir des courbes de densités de charge parallèles sur une gamme de pH relativement étendue ($5 < \text{pH} < 9$) pour différentes forces ioniques. Cependant, la constante

d'échange Na^+/H^+ utilisée par Wanner et al. (1994) de $10^{4.6}$ est largement supérieure à celle utilisée par la majorité des auteurs (10^1 pour Fletcher et Sposito (1989) et Duc (2004) ; 10^0 pour Tournassat et al. (2004)). En effet, Fletcher et Sposito (1989) et Duc (2004) attribuent un effet significatif de cette réaction uniquement pour des pH acides et des forces ioniques faibles ($\text{pH} < 3$ et $I < 10^{-3}$ M). Par conséquent, il nous a semblé qu'augmenter la valeur du $\log K_{\text{Na}/\text{H}}$ afin d'obtenir des courbes parallèles sur toute la gamme de pH (4-9) dans le cas de la montmorillonite-Na ne serait pas légitime d'un point de vue physique puisque cela supposerait que l'échange Na^+/H^+ est prépondérant, même en milieu basique et à forte force ionique. De plus, le modèle proposé par Wanner et al. (1994) suppose des sites d'échange non chargés (XNa et XH) et ne permet donc pas d'obtenir des potentiels de surface systématiquement négatifs alors que cela est clairement mis en évidence par mesures électrocinétiques sur un large domaine de pH ($4 < \text{pH} < 12$). A titre d'illustration, la figure 5.12 reporte les potentiels zêta en fonction du pH, mesurés par divers auteurs pour des minéraux argileux, à 25°C.

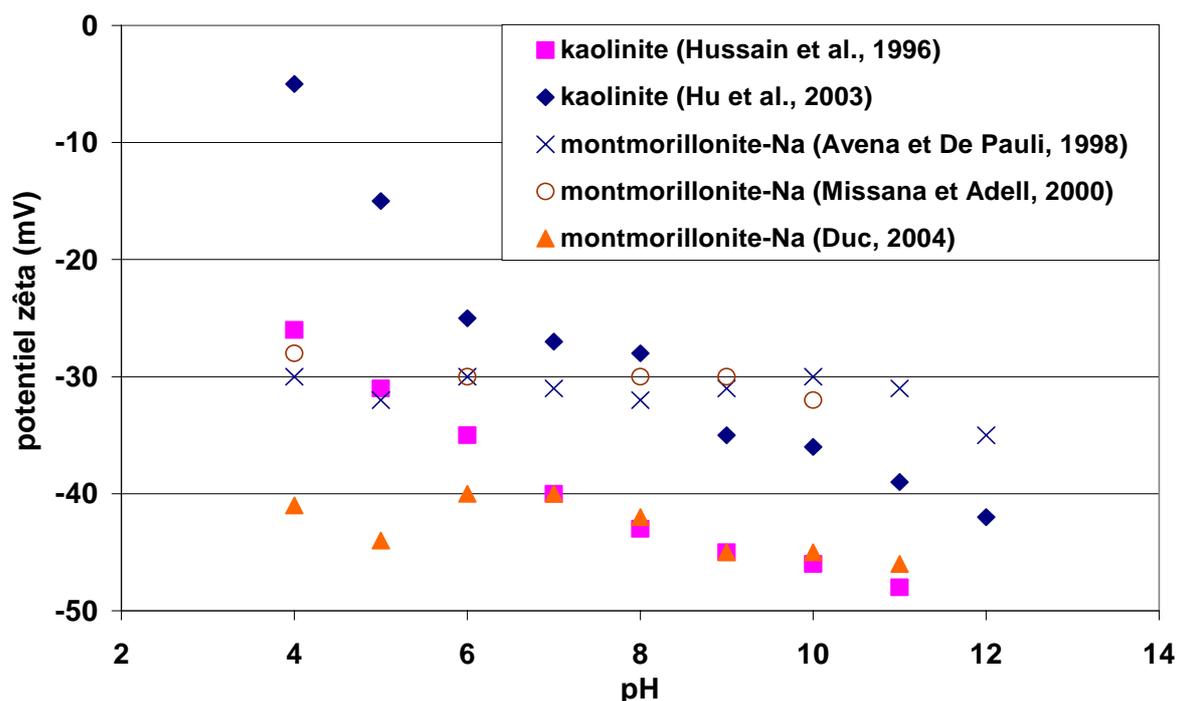


Figure 5.12 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH, mesurée par divers auteurs pour des minéraux argileux.

D'après ces résultats, il est donc primordial d'intégrer la charge structurale des argiles comme une charge réellement négative. Le fait d'intégrer une charge structurale négative, aura une incidence significative lors de la prise en compte par le modèle de la relation qui relie charge

et potentiel de surface. Un des premiers modèles à avoir été développé dans ce sens, est celui de Kraepiel et al. (1998 ; 1999). D'autres auteurs se sont basés sur le modèle proposé par Kraepiel et al. (1998) pour construire leurs propres modèles (Avena et De Pauli, 1998 ; Tombacz et al., 2004). Ils sont présentés dans le prochain paragraphe.

Le modèle de Kraepiel et al. (1998 ; 1999) est un des premiers modèles de complexation de surface à inclure la charge structurale négative des minéraux argileux. Ces auteurs proposent en fait deux modèles : celui du solide impénétrable et celui du solide poreux. Dans le premier cas, seules des réactions de surface peuvent avoir lieu, et la description de l'interface est celle habituellement choisie pour les interfaces oxydes/solution. Néanmoins, de par la prise en compte du site X^- de surface, cette description permet d'obtenir une charge structurale de surface systématiquement négative, en accord donc avec les mesures électrocinétiques. La seconde description est plus représentative de l'interface argile/solution puisqu'elle inclut une charge négative à l'intérieur de la structure. De par ce fait, des réactions telles que la pénétration de H^+ ou Na^+ dans la structure peuvent s'ajouter aux réactions de protonation/déprotonation des sites de bordure et de compensation de la charge structurale de surface.

Le modèle d'acido/basicité de Kraepiel et al. (1998 ; 1999) permet d'interpréter les courbes de titrage de montmorillonite obtenues par Wanner et al. (1994) (parallèles lorsque la force ionique varie) et de kaolinite (données de Schindler et al., 1987). En intégrant un potentiel systématiquement négatif à l'intérieur ou à la surface du solide, ce modèle permet d'interpréter l'augmentation du point de titrage nul des montmorillonites lorsque la force ionique diminue.

Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) ont eux aussi établi des modèles incluant la charge permanente des minéraux argileux dans le calcul du potentiel de surface. Ces modèles sont basés sur la même description de l'interface argile/solution que le modèle du solide impénétrable de Kraepiel et al. (1998) et ne diffèrent en fait que par les valeurs des paramètres utilisés et la prise en compte d'une réaction d'échange Na^+/H^+ . Les paramètres utilisés par Kraepiel et al. (1998), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) pour une montmorillonite-Na sont listés dans le tableau 5.2.

Modèle	Site	Densité de site en meq/100g	log K		log K	
			$X+Na^+=XNa^+$ (1) $X^-+Na^+=XNa$ (2)	$X+H^+=XH^+$ (1) $X^-+H^+=XH$ (2)	$SOH+H^+$ = SOH_2^+	SOH = SO^-+H^+
Kraepiel et al. (1998) DDLDM	X ⁻	2	-	-	-	-
	SOH	1,75	-	-	4,7	-8,6
Avena et De Pauli (1998) CCM	X	80	-0,77 (1)	1,07 (1)	-	-
	SOH	4,14	-	-	2,97	-6,10
Tombacz et al. (2004) DDLDM	X ⁻	100±2	0,78 (2)	8,77 (2)	-	-
	AlOH	3-4	-	-	5,1±0,1	-7,9±0,1

Tableau 5.2 : Paramètres des modèles d'acido/basicité proposés par Kraepiel et al. (1998), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) pour modéliser les courbes de titrage acide/base d'une montmorillonite-Na.

Contrairement aux modèles de complexation de surface qui prennent en compte des sites structuraux non chargés, ces modèles interprètent relativement bien la variation du point de charge nulle des montmorillonites avec la force ionique. Ils permettent également d'obtenir des potentiels de surface négatifs sur une large gamme de pH, en accord avec les valeurs de potentiel zêta mesurées par électrophorèse.

En revanche, nous observons que les valeurs des constantes utilisées dans ces modèles pour les réactions impliquant les sites de bordure sont assez dispersées. Avena et De Pauli (1998), prennent en compte un site de bordure « générique SOH », alors que Tombacz et al. (2004) attribuent leur site de bordure à un site aluminol, tout en montrant que ces propriétés acido/basiques sont intermédiaires entre celles des sites aluminols de l'alumine et des sites silanols d'une silice. De plus, dans ces modèles, la charge des sites structuraux est différente :

nulle pour Avena et De Pauli (1998) et négative pour Kraepiel et al. (1998) et Tombacz et al. (2004).

5.3.2 Modèle proposé dans cette étude

Afin de proposer un modèle qui à la fois (1) reproduit le potentiel négatif mis en évidence par les mesures électrocinétiques, et (2) prend en compte la structure cristalline, il nous est apparu indispensable de considérer des charges structurales négatives et des sites de bordure.

Nous avons utilisé un modèle de complexation de surface à double couche diffuse (DDLDM). L'emploi de ce formalisme nous a été rendu possible par l'utilisation du code de calcul Fiteql[®]3.2 (Herbelin et Westall, 1996). Nous avons pu nous baser sur celui de Tombacz et al. (2004). En effet, en prenant en compte à la fois des sites de bordure pouvant se protoner et se déprotoner et des sites structuraux négatifs (X^-), il nous permet d'obtenir des potentiels de surface négatifs sur toute la gamme de pH considérée, en accord donc avec les mesures électrocinétiques. Par rapport au modèle proposé par Tombacz et al. (2004), nous avons uniquement ajouter un site de bordure et ajuster les paramètres (densités de site ; constantes d'acidité et d'échange).

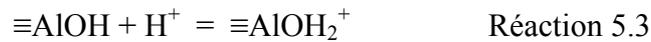
A partir de là, on suppose :

- que des sites X^- , représentatifs de la charge permanente présente entre les feuillets, existent. Ces sites sont éventuellement mis en jeu dans deux réactions d'échange :



- que les bordures des feuillets de la montmorillonite et de la kaolinite présentent des sites silanols et des sites aluminols. Nous considérons donc ces deux types de sites. En accord avec les données de la littérature, nous supposons que les sites aluminols sont amphotères (Huang, 1971 ; Brady, 1994 ; Tombacz et al., 2004) et que les sites

silanols ne se comportent que comme des acides, dans la gamme de pH étudiée (Brady et al., 1996 ; Sverjensky and Sahai, 1998). Ceci amène à trois réactions possibles :



Ainsi, le terme ΔQ^{solide} (mol/L), qui représente la balance des charges s'écrit :

$$\Delta Q^{\text{solide}} \text{ (mol/L)} = [\text{M}^+]^s + [\equiv\text{AlOH}_2^+] - [\equiv\text{AlO}^-] - [\equiv\text{SiO}^-] - [\text{X}^-] \quad \text{Equation 5.7}$$

Dans cette équation, le terme $[\text{M}^+]^s$ correspond à la quantité de cation compensateur libéré en solution (i.e. Na^+ pour la montmorillonite-Na ; pour la kaolinite on considérera également Na^+ puisque toutes les suspensions sont préparées dans NaClO_4).

$$\text{Or: } [\text{M}^+]^s = [\text{X}^-] + [\text{XH}] \quad \text{Equation 5.8}$$

Avec les équations 5.7 et 5.8 on obtient donc:

$$\Delta Q^{\text{solide}} \text{ (mol/L)} = [\equiv\text{AlOH}_2^+] - [\equiv\text{AlO}^-] - [\equiv\text{SiO}^-] + [\text{XH}] \quad \text{Equation 5.9}$$

Principe du calcul :

Les constantes thermodynamiques des réactions 5.1 à 5.5, ainsi que les densités des différents sites, ont été déterminées à l'aide du programme Fiteql 3.2 (Herbelin et Westall, 1996) afin de reproduire au mieux nos données expérimentales. Le nombre de paramètres à déterminer étant important (5 constantes, 3 densités de sites) nous avons procédé suivant les étapes décrites ci-dessous :

- Dans un premier temps, et en première approximation, nous avons considéré que les réactions d'échange H^+/Na^+ étaient négligeables à forte force ionique. Nous avons donc utilisé nos données expérimentales à $I=0,5$ M pour déterminer un premier jeu de valeurs pour les constantes des réactions 5.3 à 5.5 et les densités des sites aluminols et silanols.

- Dans un deuxième temps, nous avons utilisé les constantes et les densités de sites déterminées dans la première étape ainsi que les données expérimentales obtenues à $I=0,1$ et $0,025M$, pour ajuster les valeurs des constantes des réactions d'échange 5.1 et 5.2, ainsi que la densité des sites structuraux X^- .
- Enfin, les différents paramètres ont à nouveau été ajustés pour reproduire au mieux, les données acquises à $I=0,5 M$.

Pour un modèle d'interface donné (DDL M par exemple), il est souvent mentionné dans la littérature (Duc, 2002 ; Fournier, 2002 ; Kowal-Fouchard, 2002) que plusieurs spéciations de surface sont capables d'interpréter les mêmes données expérimentales. Par conséquent, afin de diminuer le nombre de combinaisons possibles, il a fallu contraindre les valeurs de certains paramètres. Ces contraintes sont détaillées ci-dessous :

- pour chacun des minéraux, 2 sites de bordure (aluminol et silanol) ont été utilisés. Le rapport de leur densité est supposé être en accord avec les formules structurales :

$$\frac{\equiv SiOH}{\equiv AlOH} = 2 \text{ pour la montmorillonite et } \frac{\equiv SiOH}{\equiv AlOH} = 1 \text{ pour la kaolinite.}$$
- Les valeurs pour les densités totales des sites de bordure proviennent du meilleur ajustement entre valeurs calculées et données expérimentales mais sont en accord avec celles de la littérature. Pour la kaolinite, la densité totale de sites de bordure varie typiquement entre 2 et 8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Brady et al., 1996 ; Huertas et al., 1998) avec des valeurs plus probables proches de 2-3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Pour la montmorillonite, celles-ci sont comprises entre 2 et 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Bradbury and Baeyens, 1997 ; Avena and De Pauli, 1998).
- La densité totale des sites structuraux a été considérée égale à la CEC mesurée (soit 87 meq/100g pour la montmorillonite-Na, d'après Sauzeat et al., 2002 ; 3,7 meq/100g pour la kaolinite, d'après Bauer, 1997).
- Nous avons considéré que les densités des sites de bordure et des sites structuraux ne variaient pas entre 25 et 60°C.
- Nous avons considéré que les densités de sites de bordure et des sites structuraux étaient indépendantes de la force ionique.
- Enfin, nous avons pris en compte la variation de la constante de dissociation de l'eau avec la température (données de Tanger et Helgeson, 1988).

Le tableau 5.3 reporte les paramètres permettant de reproduire au mieux les données acquises à 25 et 60°C, quelle que soit la force ionique, pour la montmorillonite d'une part et pour la kaolinite d'autre part.

Minéral	Sites	Densité ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Réaction de surface	log K (25°C) $\pm 0,3$	log K (60°C) $\pm 0,3$
Montmorillonite- Na ($S_{\text{BET}}=24 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	AlOH	1,70	$\text{AlOH} + \text{H}^+ = \text{AlOH}_2^+$	5,1	6,5
			$\text{AlOH} = \text{AlO}^- + \text{H}^+$	-8,5	-8,7
	SiOH	3,40	$\text{SiOH} = \text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7,9	-8,0
	X ⁻	36,3	$\text{X}^- + \text{H}^+ = \text{XH}$	-2,2	-2,2
$\text{X}^- + \text{Na}^+ = \text{XNa}$			1,4	2,5	
Kaolinite ($S_{\text{BET}}=10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	AlOH	0,83	$\text{AlOH} + \text{H}^+ = \text{AlOH}_2^+$	4,8	5,1
			$\text{AlOH} = \text{AlO}^- + \text{H}^+$	-6,1	-6,6
	SiOH	0,83	$\text{SiOH} = \text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7,7	-7,7
	X ⁻	3,70	$\text{X}^- + \text{H}^+ = \text{XH}$	-2,2	-2,2
$\text{X}^- + \text{Na}^+ = \text{XNa}$			5,1	5,4	

Tableau 5.3 : Paramètres du modèle d'acido-basicité proposés dans cette étude pour modéliser les courbes de titrage acide/base obtenues à 25 et 60°C avec la montmorillonite-Na et la kaolinite.

Les figures 5.13 et 5.14 présentent les courbes calculées de densité surfacique de charges pour la montmorillonite et la kaolinite, et ce pour les forces ioniques étudiées, à 25 et 60°C. Pour la kaolinite, les courbes calculées à différentes forces ioniques pour une même température sont pratiquement superposables. C'est pourquoi, nous ne présentons que les courbes calculées à $I=0,5\text{ M}$.

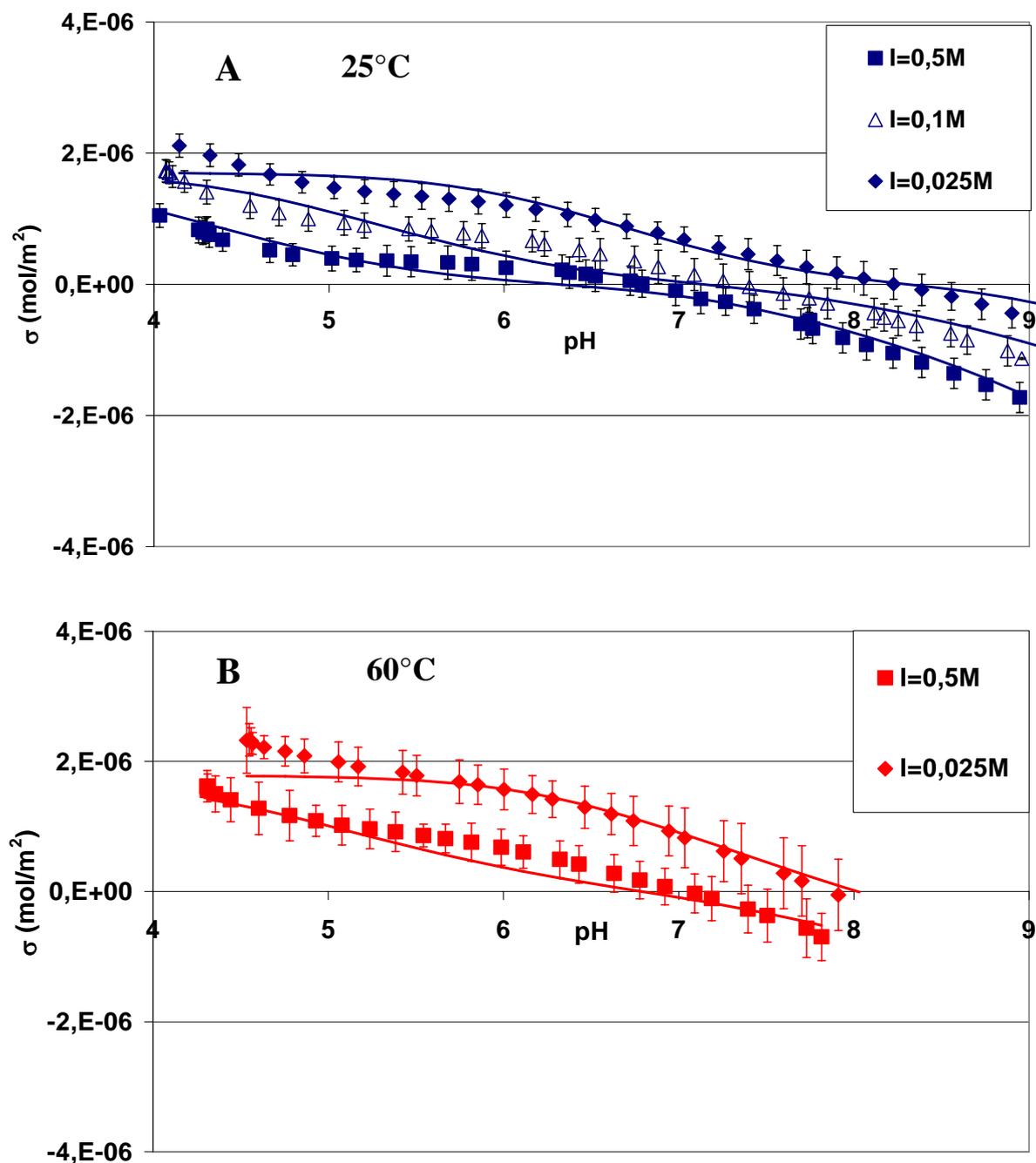


Figure 5.13 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la montmorillonite-Na. Données expérimentales et courbes calculées : (A) à 25°C (B) à 60°C.

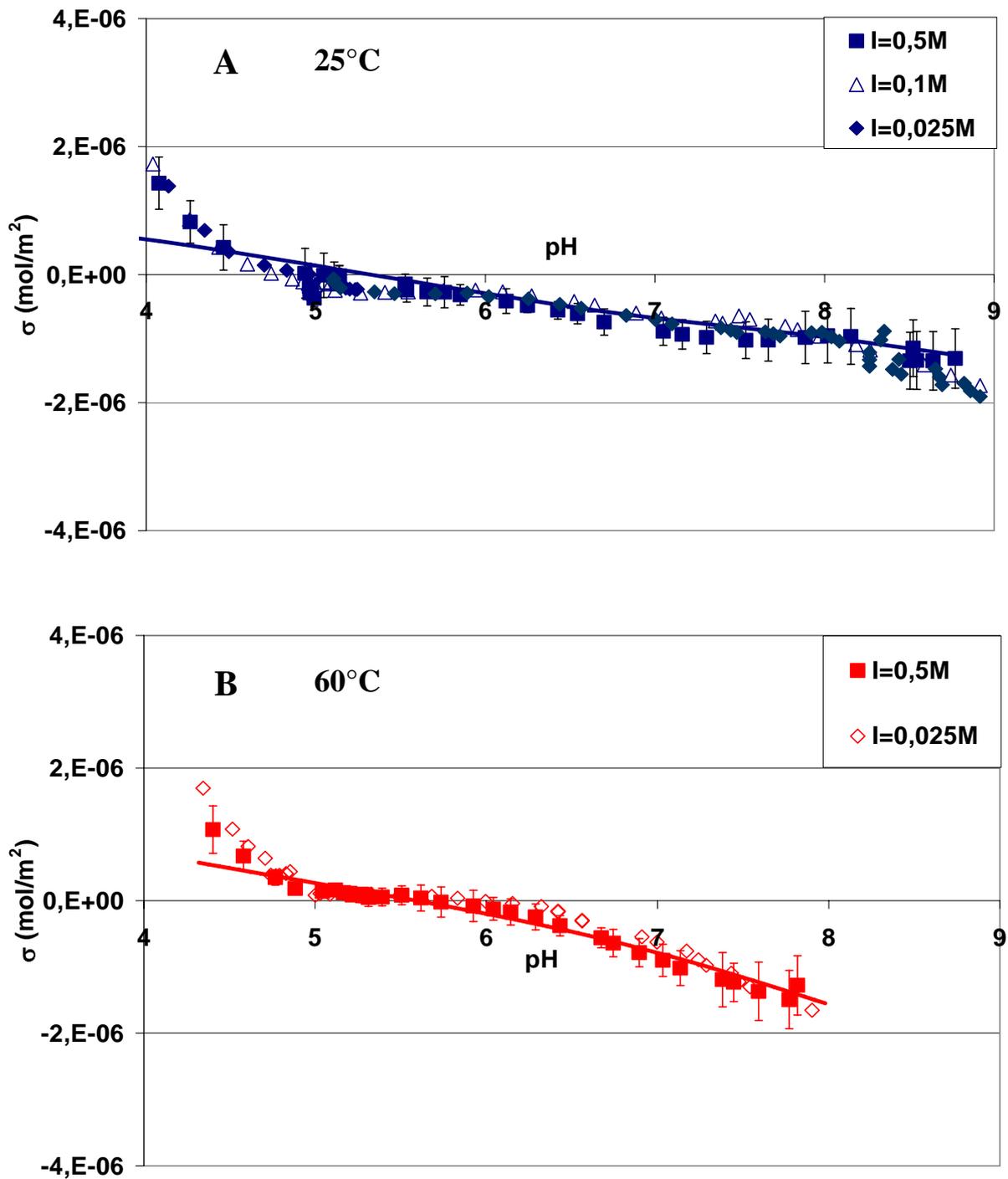


Figure 5.14 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la kaolinite. Données expérimentales et courbe calculée à I=0,5M : (A) à 25°C ; (B) à 60°C.

Dans le cas de la montmorillonite, les proportions des espèces X^- et XNa par rapport à la densité totale des sites structuraux sont reportées, respectivement sur les figures 5.15A et 5.15B, en fonction du pH et pour des forces ioniques de 0,5 et 0,025 M, à 25°C.

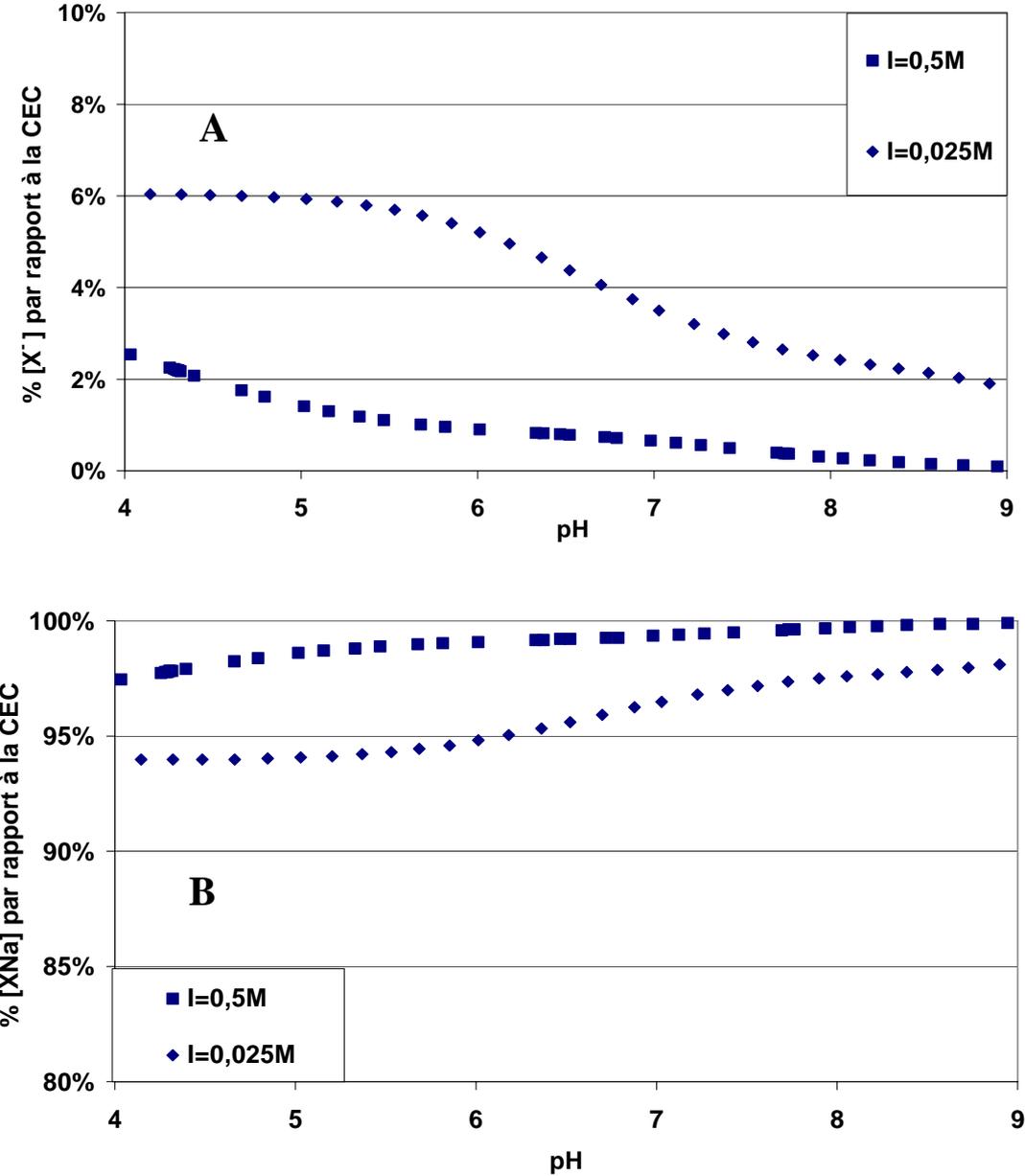


Figure 5.15 : Proportions des espèces X^- (A) et XNa (B) par rapport à la CEC, calculées en fonction du pH, pour la montmorillonite-Na, à 25°C et à I=0,5 et 0,025M.

La contribution de l'espèce X^- à la CEC est d'autant plus importante que le milieu est acide et la force ionique faible, comme le suggère Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) (voir figure 5.15A). Néanmoins, nous pouvons également constater que la proportion de cette espèce est toujours faible (<6%), même en milieu acide et à faible force ionique. Ceci est en accord avec les conclusions de Fletcher et Sposito (1989), Duc et al. (2004) et Tournassat et al. (2004). Au contraire, la proportion de l'espèce XNa est importante puisqu'elle est toujours supérieure ou égale à environ 95% de la densité totale des sites structuraux. Pour la kaolinite, les mêmes ordres de grandeurs sont obtenus quant à la proportion des espèces X^- et XNa à la CEC.

De plus, étant donné que les constantes sont les mêmes quelle soit la force ionique, le point de charge nulle des bordures des feuillets est constant. Il est, par exemple, pour la montmorillonite de $6,5 \pm 0,3$ à $25^\circ C$ et $6,8 \pm 0,3$ à $60^\circ C$. Étant donné les incertitudes, il apparaît, comme nous l'avons précédemment mentionné, qu'il n'y a pas ou très peu d'effet de la température sur le point de charge nulle des minéraux argileux entre 25 et $60^\circ C$.

Enfin, soulignons que les calculs ont été réalisés avec des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET à l'azote ($24 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la montmorillonite ; $10 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la kaolinite). Néanmoins, il est souvent mentionné dans la littérature que cette surface ne correspond qu'à la surface extérieure des feuillets et qu'elle ne tient pas compte, par exemple, des surfaces inter-feuillets (Tournassat et al, 2003 ; Tombacz et al., 2004). Pour une montmorillonite similaire à la notre, Tournassat et al. (2003) reporte, par exemple, une surface spécifique totale proche de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces auteurs mentionnent, par ailleurs, que la surface des sites de bordure est très faible (de l'ordre de $8 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport aux surfaces basales et interfoliaires (de l'ordre de $750 \text{ m}^2/\text{g}$). Par conséquent, il est évident que la prise en compte d'une surface spécifique de l'ordre de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ modifiera significativement les données expérimentales et donc, les résultats des ajustements. Néanmoins, un test consistant à imposer une surface spécifique égale à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la montmorillonite, à la fois dans les calculs des densités de charge à partir des données expérimentales et des courbes modélisées, nous a permis de constater que notre modèle pouvait également interpréter convenablement nos données.

5.4 Conclusion

En testant deux méthodes de titrages acido/basiques (continu et en « batch »), nous avons pu mettre en évidence que la méthode du titrage continu était la plus appropriée pour obtenir des données permettant d'extraire les propriétés acido/basiques de surface de minéraux argileux. En effet, lorsque la méthode batch est choisie, la prise en compte des processus parallèles telle que la dissolution amène le plus souvent à de fortes corrections.

Nous avons pu constater que les courbes de titrage obtenues pour les argiles étaient clairement différentes de celles obtenues habituellement pour des minéraux ne possédant pas de charge permanente, tels que les oxydes. En effet, les courbes de titrage, obtenues en fonction du pH pour différentes forces ioniques, sont soit parallèles (montmorillonite), soit superposées (kaolinite). Ces effets ont été attribués à la présence des charges structurales négatives (X^-).

En testant les principaux modèles de la littérature, nous avons mis en évidence qu'il était impératif, pour interpréter nos données, de considérer l'influence du potentiel créé par les charges structurales négatives sur les charges des sites de bordure.

Un modèle simple d'interface solide/solution (DDL_M) couplé avec un modèle de spéciation de surface contraint, nous a permis d'interpréter nos données expérimentales. De plus, nous avons pu constater que l'effet de la température sur les valeurs des constantes d'échange et d'acidité des sites de bordure était relativement faible.

**6 Etude microscopique de la réaction de sorption de
Eu(III) en température – Modélisation des réactions
d'adsorption**

Jusqu'à présent les informations apportées quant aux propriétés de sorption et d'acido/basicité des minéraux argileux ont été de nature macroscopique (chapitres 4 et 5). Afin de compléter ces informations, nous nous sommes intéressés à la nature des complexes de surface. Pour ce faire, les techniques habituelles utilisées sont les techniques spectroscopiques, et en particulier la spectroscopie laser résolue dans le temps (SLRT) lorsque l'on s'intéresse à l'euporium. Grâce à une collaboration avec le groupe de Radiochimie de l'I.P.N. d'Orsay, l'utilisation de cette technique a pu être développée jusqu'à 150°C et a été motivée afin de répondre à deux questions :

- la sorption est-elle bien gouvernée par des réactions d'adsorption, y compris à 150°C ?
- quelles informations l'utilisation d'une telle technique peut-elle apporter sur la nature des sites et espèces impliqués dans l'adsorption, de 25°C à 150°C ?

Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement le principe de la SLRT. Puis dans une seconde partie, nous présenterons les spectres de fluorescence ainsi que les temps de vie des espèces dissoutes ou sorbées de l'euporium. Nous mettrons ainsi en évidence un éventuel changement de spéciation de l'euporium (en solution ou surfacique) lorsque la température augmente (de 25°C à 150°C). Enfin, les informations structurales obtenues par SLRT ainsi que le modèle d'acido-basicité présenté dans le paragraphe 5.5 permettront de contraindre le modèle d'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux. Celui-ci construit pour des températures variant de 25°C à 150°C sera présenté dans la dernière partie.

6.1 Généralités sur la technique SLRT

La fluorescence des ions Eu(III) est observée dans le domaine du visible. Après excitation avec un faisceau laser, Eu^{3+} aqueux se désexcite de manière radiative en émettant une fluorescence rouge dont les raies les plus intenses sont à 593, 617, 650 et 700 nm. La figure 6.1 présente le diagramme en énergie ainsi que le spectre de fluorescence observé pour Eu^{3+} aqueux.

La fluorescence émise lors du retour de l'atome à un niveau d'énergie stable diminue de façon exponentielle avec le temps. La durée de ce retour à un niveau d'énergie inférieure est appelée temps de vie et est caractéristique de l'environnement immédiat de l'atome. Le temps de vie d'une espèce excitée est inversement proportionnel au nombre de groupement -OH qui

entourent l'atome (i.e. au nombre de groupes –OH dans la première sphère d'hydratation) (Kropp et Windsor, 1967 ; Horrocks et Sudnick, 1979). Cette méthode, initialement développée pour caractériser l'environnement de certaines espèces dans des milieux homogènes a été étendue, afin de pouvoir déterminer le nombre de molécules d'eau présentes dans la première sphère d'hydratation de certains atomes adsorbés (i.e. à l'interface solide/solution) (Stumpf et al., 2001 ; Chung et al., 1998).

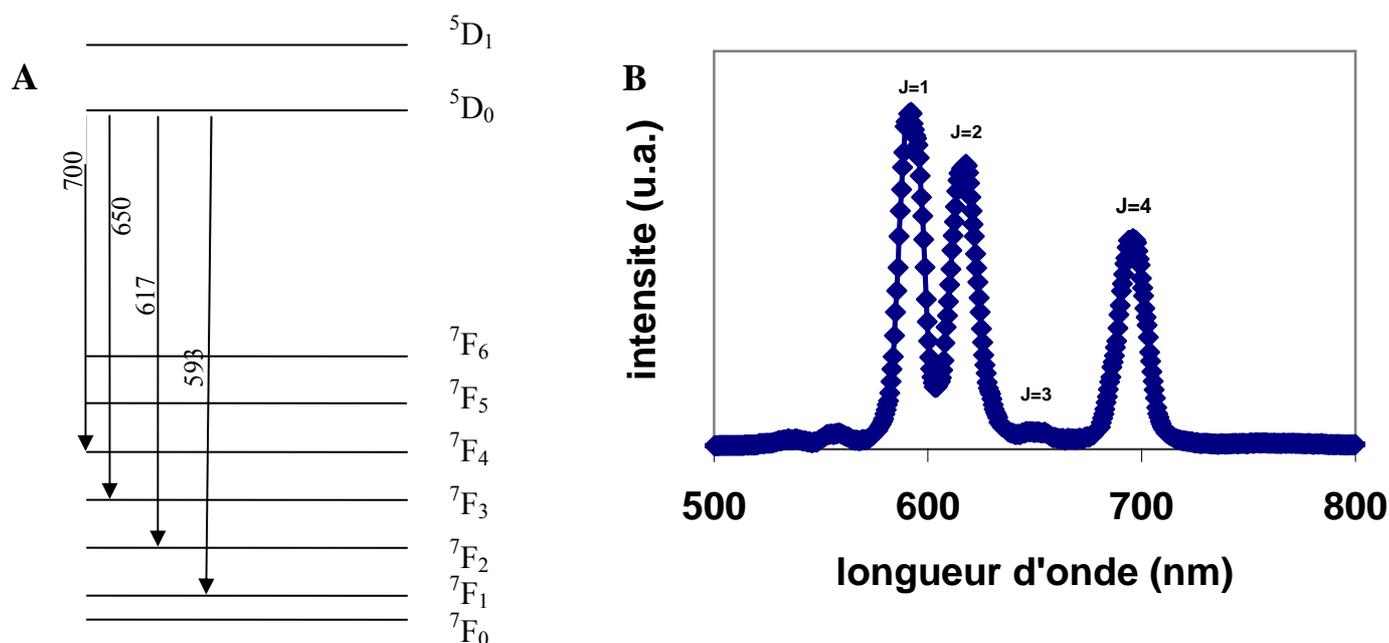


Figure 6.1 : (A) Diagramme énergétique de l'euporium (III) ; (B) Spectre de fluorescence de l'ion Eu^{3+} en solution en milieu NaClO_4 , $\text{pH}=3$. $\lambda_{\text{excitation}}=393$ nm, précision sur les longueurs d'onde d'émission ± 2 nm

6.2 Résultats expérimentaux de SLRT

6.2.1 Spéciation aqueuse de Eu(III)

Avant de présenter et de discuter la nature des espèces de l'euporium fixées à la surface des minéraux argileux, nous avons voulu déterminer la spéciation aqueuse de Eu(III), notamment à 150°C. Celle-ci est en effet bien connue à 25°C, mais aucune étude à des températures proches de 150°C n'a été menée à notre connaissance. Dans toute étude de sorption, il est en effet indispensable de déterminer la nature et/ou la structure des formes dissoutes qui sont susceptibles de s'adsorber. En ce qui nous concerne, cela revient à savoir si le degré d'hydratation de Eu(III) aqueux est le même à 25 qu'à 150°C. Pour cela nous avons enregistré des spectres de fluorescence d'euporium aqueux. Les expériences ont été réalisées à partir d'une solution mère à pH=3, contenant 10^{-5} mol/L d'euporium et ayant une force ionique de 0,5 M NaClO₄ (le sel de fond de notre étude). Ces spectres ont été enregistrés à 25°C, 80°C et 150°C selon le protocole détaillé dans le chapitre 3. Les spectres obtenus sont présentés à la figure 6.2 et sont caractérisés par deux pics à 593 nm et 617 nm caractéristiques respectivement des transitions $^5D_0/{}^7F_1$ et $^5D_0/{}^7F_2$. La transition à 617 nm est hyper sensitive, et selon Moulin et al. (1999) et Planque et al. (2003) son intensité est particulièrement dépendante de l'environnement existant autour de Eu(III). En effet, ces auteurs mettent en évidence que la valeur du rapport des intensités des transitions à 593 nm et 617 nm ($\frac{I_{593}}{I_{617}}$) varie avec le pH, la pCO₂, la température et la force ionique de la solution. Les spectres présentés sur la figure 6.2 sont représentatifs d'échantillons qui ne diffèrent que par la température. Nous observons très clairement que le rapport $\frac{I_{593}}{I_{617}}$ décroît lorsque la température augmente. Comme le mentionnent Moulin et al. (1999) et Planque et al. (2003), ceci peut suggérer un éventuel changement de spéciation. Pour autant des calculs de spéciation montrent qu'à pH=3, la forme majoritaire de l'euporium en solution est toujours Eu³⁺, la forme Eu(OH)²⁺ étant négligeable, et ce même à 150°C.

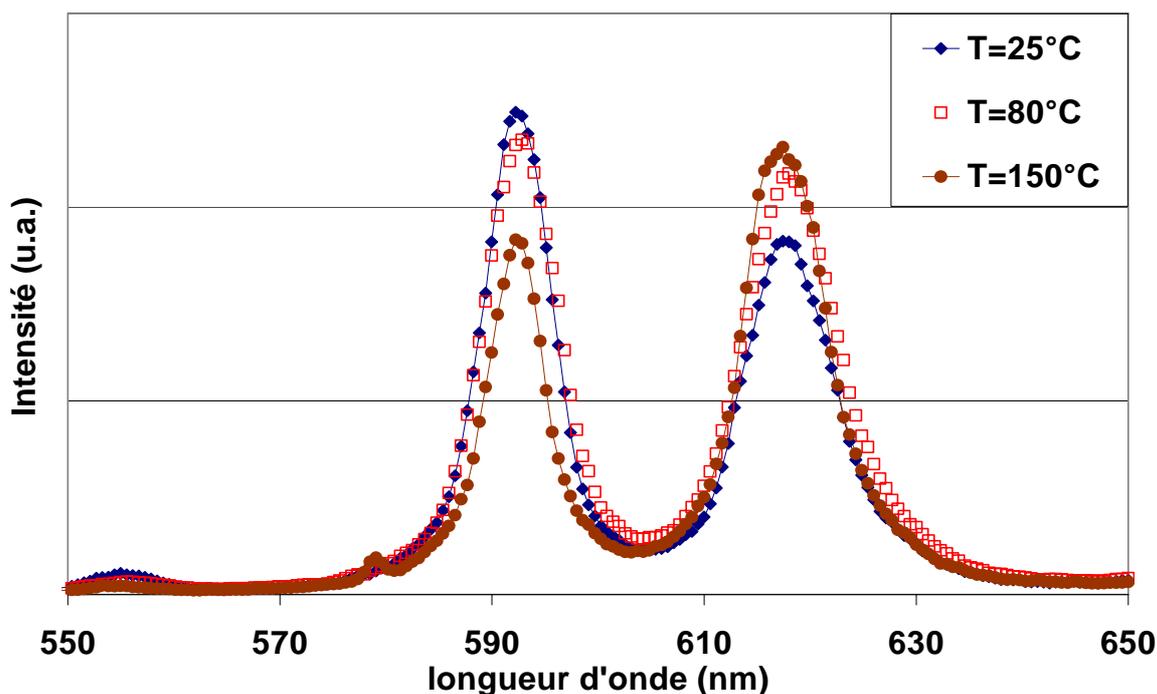


Figure 6.2 : Spectres de fluorescence de Eu^{3+} en solution pour différentes températures ($I=0,5\text{M}$ fixée par NaClO_4 - $\text{pH}=3$). $\lambda_{\text{excitation}}=465\text{ nm}$, précision sur les longueurs d'onde d'émission $\pm 2\text{nm}$

Afin de confirmer ou d'infirmer la seule présence de Eu^{3+} dans des solutions à $\text{pH}=3$ lorsque la température augmente, nous avons mesuré les temps de vie caractéristiques de ces échantillons. Pour les trois températures concernées, les temps de vie mesurés sont respectivement de $110\pm 5\ \mu\text{s}$ à 25°C , 103 ± 5 à 80°C et 95 ± 5 à 150°C . Par conséquent, nous observons une légère diminution du temps de vie lorsque la température augmente. Cette diminution est cependant bien moins importante que celle mesurée par Plancque et al. (2003) lors de changements de spéciation aqueuse de l'euporium. En effet, ces auteurs montrent que les temps de vie de l'euporium lorsque celui-ci est libre, hydrolysé ou complexé (par les carbonates par exemple) sont très clairement différents. A titre d'exemple, les temps de vie de trois espèces d'euporium en solution, à 25°C , sont respectivement de $110\pm 5\ \mu\text{s}$ pour Eu^{3+} , $50\pm 5\ \mu\text{s}$ pour $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ et $180\pm 20\ \mu\text{s}$ pour EuCO_3^+ . En comparaison de ces grandes variations de temps de vie, les valeurs obtenues dans cette étude pour l'euporium en solution sont relativement proches les unes des autres lorsque la température varie de 25°C à 150°C . Par conséquent, nous sommes amenés à penser que le faible effet de température observé sur les spectres de fluorescence et sur les temps de vie ne reflète pas un net changement de spéciation lorsque la température augmente. Il n'est cependant pas exclu qu'une faible proportion de

$\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ se forme à $\text{pH}=3$ à 150°C . Sur la base de ces résultats, l'hypothèse selon laquelle Eu^{3+} reste l'espèce prédominante de l'euporium en solution pour des pH proches de 3 à toutes les températures semble raisonnable.

Des tests similaires mais réalisés à des pH proches de la neutralité (7 à 25°C ; 5,8 à 150°C) donnent des résultats équivalents à ceux obtenus à $\text{pH}=3$. Ce résultat est en accord avec les études de Plancque et al. (2003) qui concluent à une contribution significative de $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ en milieu très basique ($\text{pH}>9$).

6.2.2 Précipités de Eu(III)

Comme précédemment mentionné dans le chapitre 3, la concentration en euporium utilisée dans les mesures spectroscopiques est proche de 10^{-5} mol/L. Des calculs de spéciation ont été effectués afin de connaître l'état de saturation des solutions par rapport aux phases minérales susceptibles de se former. Ces calculs ont été effectués avec une concentration totale en euporium dissous de 10^{-5} mol/L, ce qui est, par rapport à nos conditions expérimentales, un cas extrême puisqu'en milieu basique après adsorption la concentration en euporium est généralement largement inférieure. Pour des solutions isolées de l'atmosphère, il s'est avéré que pour des $\text{pH}>7$, les solutions étaient sursaturées par rapport à $\text{Eu}(\text{OH})_3$ à 25°C . En considérant un équilibre avec l'atmosphère, $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ et $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]6\text{H}_2\text{O}$ pouvaient quant à eux se former en milieu basique. Compte tenu de la probabilité de formation de ces phases, nous nous sommes référés à des données de la littérature pour vérifier ou non leur présence dans nos échantillons. Les temps de vie de fluorescence, à 25°C , de ces phases minérales sont tirés de l'étude de Kowal-Fouchard (2002) : 80 μs pour $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$, 220 μs pour $\text{Eu}(\text{OH})_3$, 310 μs pour $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]6\text{H}_2\text{O}$. Les temps de vie mesurés sur le système euporium/argile seront présentés dans le prochain paragraphe mais aucun temps de vie proche de 310 μs n'a été mis en évidence. Ceci tend à confirmer que $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{CO}_3)_3]6\text{H}_2\text{O}$ ne se forme pas lors de nos expériences. En revanche, des temps de vie de 85 μs et 240 μs , qui sont proches des valeurs mesurées pour $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ et $\text{Eu}(\text{OH})_3$, ont été mesurés avec les argiles et à tous les pH . Cependant, les carbonates et hydroxydes d'euporium ne pouvant précipiter qu'en milieu neutre à basique, les temps de vie de 85 et 240 μs seront attribués à des espèces sorbées d'euporium.

6.2.3 Interactions Eu(III)/minéraux argileux

Afin d'obtenir des informations quant à la nature des espèces sorbées de l'euprimum sur les minéraux argileux, nous avons enregistré des spectres de fluorescence et les temps de vie correspondants pour des échantillons préparés dans différentes conditions de pH et de température. Pour chaque minéral, nous avons choisi d'analyser 2 échantillons par température :

- un en milieu acide où la sorption est indépendante du pH et principalement interprétée par un mécanisme d'échange
- un à plus haut pH où la sorption est proche de 100% et généralement interprétée par un mécanisme de complexation de surface.

Nous reportons dans le tableau 6.1 les caractéristiques de ces échantillons.

Echantillons	Minéral	T (°C)	pH equi.	% sorbé	log Kd
25Kaol1	Kaol	25	4,5	44	1,5
25Kaol2	“	25	7,7	96	2,6
80Kaol1	“	80	3,9	39	1,4
80Kaol2	“	80	6,1	95	2,8
150Kaol1	“	150	4	56	1,7
150Kaol2	“	150	5,1	100	3,5
25Mont1	Montmo-Na	25	3	50	1,6
25Mont2	“	25	7,1	100	3,6
80Mont1	“	80	2,7	71	2
80Mont2	“	80	4,2	100	4,7
150Mont1	“	150	2,6	94	2,8
150Mont2	“	150	3,6	100	4,6

Tableau 6.1 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons analysés par SLRT.

A titre d'illustration, les spectres d'euporium sorbé sur la montmorillonite-Na à 25°C et 150°C pour deux conditions de pH sont présentés sur les figures 6.3A et 6.3B. Les spectres concernant la kaolinite ne sont pas présentés ici mais sont semblables à ceux de la montmorillonite-Na.

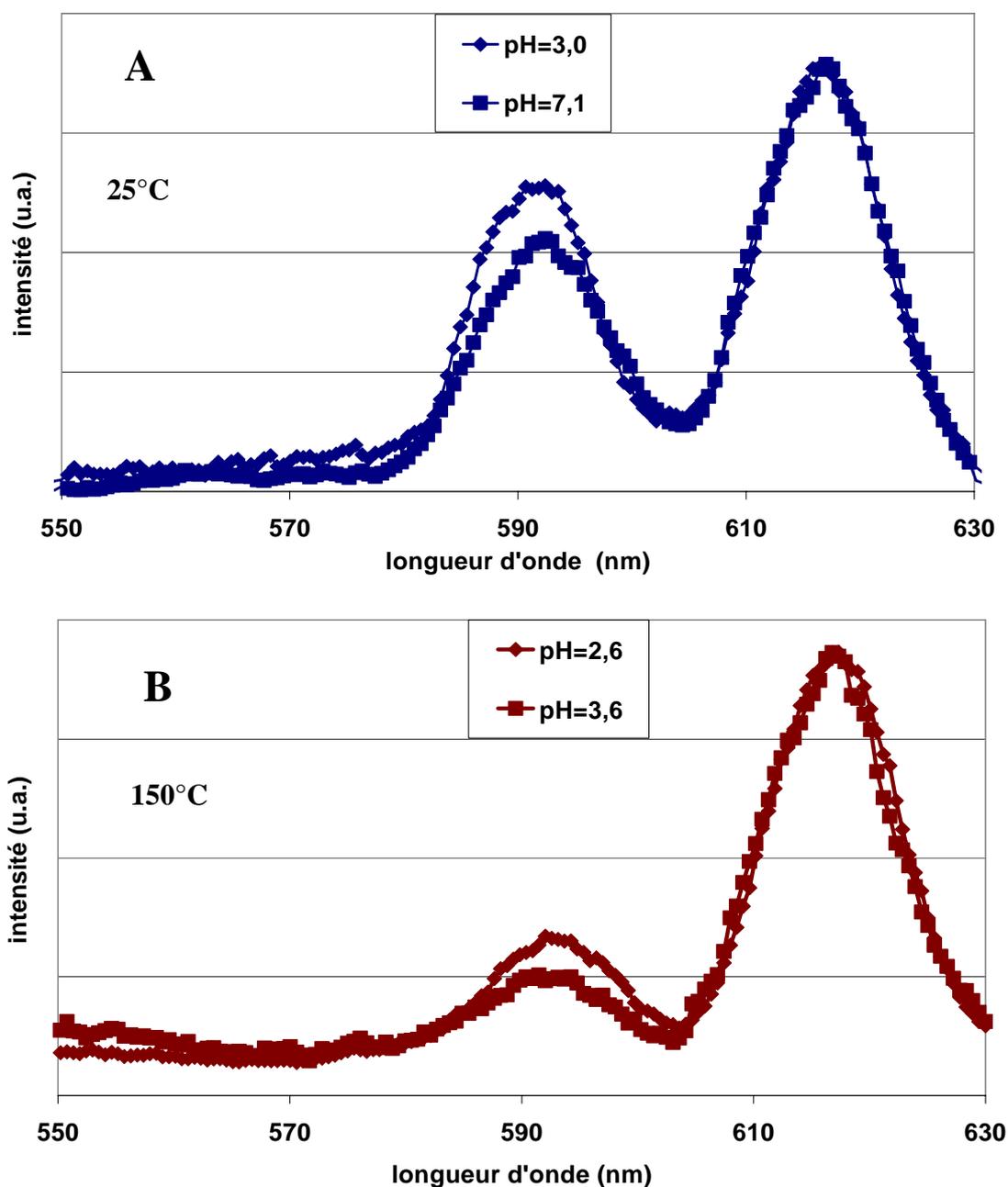


Figure 6.3 : Spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} sorbé sur une montmorillonite-Na pour différentes conditions de pH, dans des suspensions à 25 g/L, $I=0,5\text{M}$ (NaClO_4) et $C_{\text{totEu}}=10^{-5}$ mol/L. $\lambda_{\text{excitation}}=465\text{nm}$, précision sur les longueurs d'onde d'émission ± 2 nm ; (A) à 25°C ; (B) à 150°C.

Quelles que soient la température ou l'argile étudiée, les spectres sont relativement similaires et mettent en évidence très clairement les bandes à 593 nm et 617 nm. Pour les expériences menées en milieu acide où la sorption est relativement faible, les spectres sont clairement différents de ceux obtenus pour l'euporium aqueux (voir figure 6.2). Par conséquent, même à bas pH, l'environnement de l'euporium n'est plus celui de l'ion aqueux. De plus, comme le montrent les figures 6.3A et 6.3B, la valeur du rapport $\frac{I_{593}}{I_{617}}$ varie avec le pH, décroissant clairement lorsque le pH augmente. Cet effet doit être dû à un changement d'environnement autour de l'euporium lorsqu'il est sorbé en milieu acide ou à plus haut pH. Pour vérifier cette hypothèse, les temps de vie correspondant aux spectres de la figure 6.3 ont été déterminés. Pour tous les échantillons analysés, les courbes de décroissance sont correctement ajustées par deux fonctions exponentielles décroissantes. Ces deux dernières sont représentatives de deux temps de vie et donc a priori de deux environnements différents. Une des espèces sorbées possède un temps de vie de $85 \pm 10 \mu\text{s}$ à 25°C qui décroît légèrement lorsque la température augmente ($74 \pm 10 \mu\text{s}$ à 80°C ; $66 \pm 10 \mu\text{s}$ à 150°C). Cette espèce est un complexe de sphère externe puisque son temps de vie est relativement proche de celui de l'ion aqueux Eu^{3+} ($110 \pm 10 \mu\text{s}$ à 25°C). La deuxième espèce sorbée possède un temps de vie nettement plus élevé, proche de $240 \pm 40 \mu\text{s}$ à 25°C et qui décroît également lorsque la température augmente ($200 \pm 40 \mu\text{s}$ à 80°C ; $170 \pm 45 \mu\text{s}$ à 150°C). Cette espèce est un complexe de sphère interne puisque l'euporium ne contient plus alors que 4 à 5 molécules d'eau dans sa première sphère d'hydratation (selon la formule de Kimura et al., 1996). Ce complexe est considéré comme étant de l'euporium sorbé sur les sites de bordure des particules (i.e. silanol et/ou aluminol). Comme pour Eu^{3+} en solution, nous supposons que l'effet de température observé sur les temps de vie des deux espèces ne reflète pas un changement significatif de spéciation mais seulement une dépendance intrinsèque du temps de vie avec la température.

Afin d'évaluer la contribution des complexes de sphère externe et interne, nous avons calculé leurs proportions pour les échantillons sorbés en milieu acide et à plus haut pH. Nous observons une nette augmentation de la contribution du complexe de sphère interne lorsque le pH augmente : de 3,0 à 7,1 (25°C) ; de 2,6 à 3,6 à (150°C) pour la montmorillonite-Na. En revanche, la contribution du complexe de sphère externe diminue avec le pH.

Par conséquent à ce stade, trois conclusions peuvent être données :

- Pour les deux minéraux, la sorption est bien caractéristique de réactions d'adsorption et ce à toutes les températures, y compris à 150°C.
- Deux espèces adsorbées sont détectées pour tous les échantillons, quelle que soit la température et pour une gamme de pH compris entre 3 et 7. Une première est dominante en milieu acide et se rapproche d'une espèce sorbée sur un site d'échange (complexe de sphère externe). La seconde espèce est dominante en milieu neutre et basique et correspond à un complexe formé en bordure des feuillets (i.e. sites aluminol et/ou silanol). Cette espèce est un complexe de sphère interne.
- Les temps de vie mesurés diminuent légèrement lorsque la température augmente, sans pour autant que ceci traduise un net changement de spéciation à la surface.

Nous avons mentionné que le temps de vie de 240 μ s mesuré à 25°C (i.e. 170 μ s à 150°C) correspondait à un complexe de sphère interne et donc à un complexe formé sur les sites de bordure des minéraux argileux. Néanmoins, afin de mieux contraindre les mécanismes d'adsorption, nous devons avoir des informations supplémentaires quant à la nature de cette espèce. En effet s'agit-il d'une espèce adsorbée sur un aluminol, un silanol ou un mélange des deux ?

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons réalisé des expériences de sorption d'euporium, à 25°C et 80°C, sur quelques oxydes simples : alumine (Al_2O_3), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), quartz (SiO_2) et acide silicique (H_4SiO_4). Pour chacun des oxydes et températures étudiés, un échantillon a été sorbé en milieu neutre (7,0 à 25°C ; 6,3 à 80°C) où l'adsorption des ions trivalents est connue pour être proche de 100% (Kosmulski, 1997; Rabung et al., 2000; Wang et al., 2000; Stumpf et al., 2001; Kowal Fouchard et al., 2004). Dans ces conditions de pH, l'adsorption est principalement interprétée par un mécanisme de complexation de surface sur les sites aluminols (pour l'alumine et la gibbsite) et silanols (pour le quartz et l'acide silicique). De plus, nous avons choisi deux oxydes différents pour chacun des sites étudiés (aluminol et silanol) afin d'évaluer si l'environnement autour de l'euporium sorbé influait sur les temps de vie mesurés. En effet, l'environnement d'un site aluminol d'une alumine est a priori différent de celui d'un site aluminol d'une gibbsite. Les caractéristiques des échantillons analysés et les temps de vie mesurés sont reportés dans le tableau 6.2.

Echantillons	Minéral	T (°C)	pH _{eq}	Nombre de temps de vie	Temps de vie (μs)
25gibbs	Gibbsite	25	6,9	1	220±30
80gibbs	Gibbsite	80	5,9	1	195±20
25alum	Alumine	25	6,9	1	232±30
80alum	Alumine	80	6,1	1	194±40
25quar	Quartz	25	8,0	2	41±20 352±30
80quar	Quartz	80	6,5	2	30±20 302±40
25sil-acid	Acide silicique (H ₄ SiO ₄)	25	7,2	2	137±20 335±40
80sil-acid	Acide silicique (H ₄ SiO ₄)	80	6,1	2	113±20 290±40

Tableau 6.2 : Caractéristiques des échantillons d'oxydes simples sorbé en europium et temps de vie associés.

Pour l'euporium sorbé sur l'alumine et la gibbsite, une seule espèce est détectée. Celle-ci possède un temps de vie proche de 220μs à 25°C, pour les deux minéraux. Ces résultats sont en accord avec ceux de Rabung et al. (2000) et Kowal Fouchard (2002) qui interprètent l'adsorption d'ions trivalents sur une γ-alumine par la fixation d'une seule espèce possédant un temps de vie proche de 235 μs et 250±30 μs respectivement. En revanche, deux temps de vie et donc deux espèces différentes sont nécessaires pour interpréter l'adsorption de l'euporium sur le quartz et l'acide silicique. Les temps de vie mesurés sur l'acide silicique sont en bon accord avec ceux mesurés par Kowal Fouchard (2002). En effet, cet auteur mesure des temps de vie de 130±20 μs et 350±50 μs pour l'euporium sorbé sur une silice amorphe synthétique. En revanche, les temps de vie mesurés sur le quartz et l'acide silicique diffèrent notablement. Ceci confirme ainsi que l'environnement de l'euporium sorbé sur une silice amorphe ou bien cristallisée est clairement différent. Pour les quatre oxydes étudiés, les temps de vie mesurés diminuent légèrement avec la température, comme précédemment

mentionné pour les minéraux argileux. Ce faible effet ne reflète pas un net changement de spéciation surfacique lorsque la température augmente et permet de supposer que les sites et espèces impliqués dans l'adsorption sont les mêmes à froid qu'à chaud.

A titre d'illustration, la figure 6.4 présente les temps de vie mesurés sur une montmorillonite-Na sorbée en europium en fonction de la température. Nous reportons également sur cette figure les temps de vie mesurés pour l'europium en solution et lorsqu'il est sorbé sur des oxydes type alumine/gibbsite et silice amorphe à 25°C.

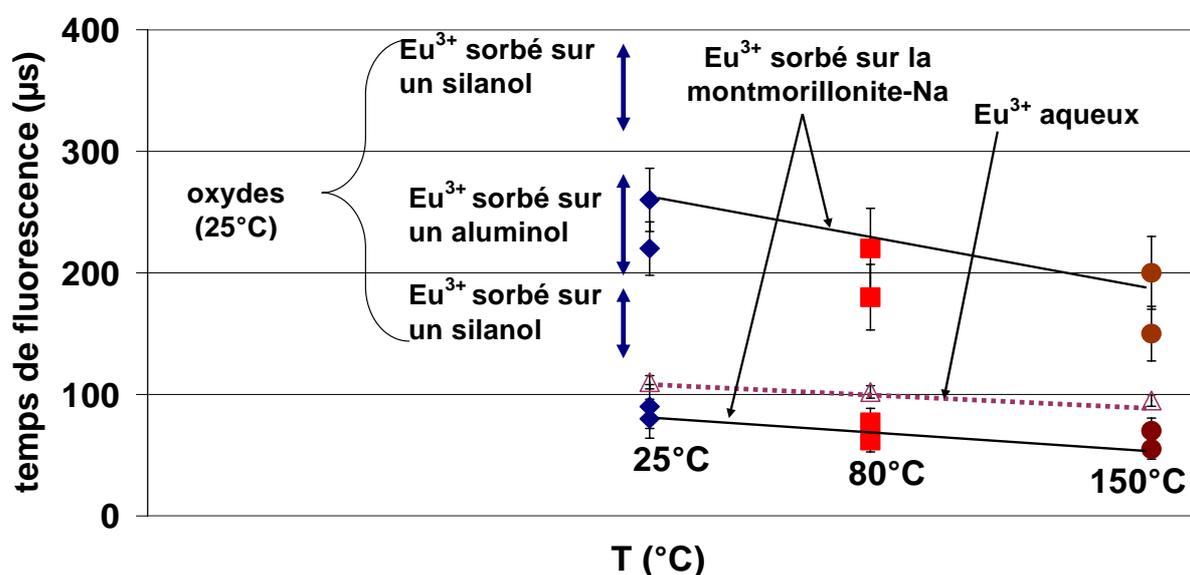


Figure 6.4 : Temps de vie mesurés sur le système montmorillonite/europium en fonction de la température. Deux temps de vie sont détectés par température. Les temps de vie de Eu^{3+} en solution ainsi que ceux d'espèces sorbées d'europium sur des sites silanols et aluminols sont également reportés.

La similarité des temps de vie mesurés pour l'europium lorsqu'il est sorbé sur Al_2O_3 ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ et les minéraux argileux suggère que le complexe de sphère interne détecté à la surface des argiles soit une espèce fixée sur un site aluminol. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Stumpf et al. (2001) concernant l'adsorption de Cm(III) sur des minéraux argileux similaires. D'un autre côté, Kowal Fouchard (2002) montre que le complexe de sphère interne est en fait la somme de deux contributions : une espèce sorbée sur un aluminol et une autre sorbée sur un silanol. Ce dernier auteur mentionne cependant que le complexe formé sur le site silanol n'est présent que pour des $\text{pH} > 7$ et lorsque l'on est proche de la

saturation de la totalité des sites de bordure. Dans nos expériences, nous n'excédons jamais $\text{pH}=7$ et nous travaillons à l'échelle des traces ; ce qui permet d'être toujours bien en deçà de la saturation des sites.

A cette étape, une conclusion structurale supplémentaire peut donc être donnée : le complexe de sphère interne détecté dans cette étude lors de l'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux est un complexe formé principalement sur les sites aluminols.

6.2.4 Conclusion de l'étude spectroscopique

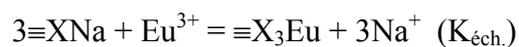
A partir des informations structurales apportées par l'étude SLRT, seulement deux espèces adsorbées seront prises en compte dans le modèle d'adsorption. La première correspond à un complexe de sphère externe et donc à une espèce sorbée gardant sa première sphère d'hydratation. Cette espèce sera donc assimilée à un complexe formé sur les sites d'échanges (appelé ici X_3Eu) dont la contribution décroît lorsque le pH augmente. La seconde espèce correspond à un complexe de sphère interne et est principalement une espèce sorbée sur les sites aluminols. La contribution de cette seconde espèce augmente alors clairement avec le pH . Elle peut être potentiellement un complexe monodentate comme AlOEu^{2+} , AlOHEu^{3+} ou un complexe bidentate comme $(\text{AlOH})_2\text{Eu}^{3+}$ ou $(\text{AlO})_2\text{Eu}^+$. L'étude structurale que nous avons menée n'a pas pu nous donner d'informations sur le nombre de ligands du complexe de sphère interne. Stumpf et al. (2001) a mis en évidence qu'un proton était relargué en solution lors de l'adsorption de Cm(III) sur des argiles en milieu neutre. De plus, aucun consensus sur le nombre de sites aluminols entourant l'euporium sorbé sur les argiles n'existe dans la littérature. En effet, Kowal Fouchard (2002) montre qu'il est possible d'interpréter les courbes de sorption en fonction du pH aussi bien en prenant en compte la formation d'un complexe monodentate ou bidentate. Par ailleurs, nous avons conclu que la principale forme de l'euporium dissous dans l'intervalle de pH étudié était Eu^{3+} mais que la contribution de l'espèce hydrolysée Eu(OH)^{2+} ne pouvait être complètement négligée à haute température. A toutes les températures, le saut de sorption débute à un pH où la forme majoritaire de l'euporium en solution est Eu^{3+} . Pour la kaolinite par exemple, le saut de sorption débute vers des pH proches de 7 à 25°C , 6 à 40°C , 5 à 80°C et 4 à 150°C (voir figure 6.5B). Par conséquent, à partir de conclusions de travaux antérieurs et de notre propre étude spectroscopique, nous avons considéré que le complexe de sphère interne détecté est l'espèce

AlOEu^{2+} , et non l'espèce $\text{AlOEu}(\text{OH})^+$ qui est parfois proposé pour des $\text{pH}>7$. Ceci minimisera ainsi le nombre de réactions mises en jeu dans le modèle proposé dans le chapitre suivant.

6.3 Modèle mécanistique et numérique de l'adsorption

Un modèle de sorption a été établi en couplant le modèle d'acido/basicité proposé dans le chapitre 5 aux constantes d'adsorption. Comme nous l'avons mentionné dans le dernier paragraphe, l'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux peut être interprétée par les contributions de deux espèces : une espèce dite d'échange (X_3Eu) et une espèce sorbée sur les sites aluminols (AlOEu^{2+}) pour des $\text{pH}<7$. En ce qui concerne les pK_a (constantes d'acidité), leur variation avec la température n'a été étudiée qu'entre 25 et 60°C alors que le modèle d'adsorption a pour objectif d'interpréter des K_d jusqu'à 150°C. Néanmoins, entre 25 et 60°C, les variations des pK_a avec la température atteignent au maximum 1,3 unité et sont donc faibles. Par conséquent, nous utiliserons dans un premier temps un jeu de pK_a unique pour toutes les températures, celui obtenu à 25°C.

Comme pour les courbes de titrage, le formalisme DDLM est utilisé pour interpréter les données d'adsorption. A partir des informations structurales acquises en SLRT, l'adsorption a été interprétée en prenant en compte deux équilibres d'adsorption :



Toutes les constantes d'adsorption considérées dans CHES[®] sont des constantes thermodynamiques (définies donc pour une charge de surface nulle) et sont reportées pour chaque température et minéral étudiés dans le tableau 6.3. Les courbes calculées correspondantes sont représentées sur les figures 6.5 et 6.6.

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

Tableau 6.3 : Réactions et constantes d'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux prises en compte dans cette étude.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 4, le mécanisme d'échange ne dépend pas de la température et de ce fait $K_{éch}$ a été définie comme étant invariante avec la température. La seule constante que l'on autorise à varier avec la température est la constante de formation de $AlOEu^{2+}$.

Pour la montmorillonite-Na, la valeur que nous obtenons pour le logarithme de la constante d'échange (5,4±0,8) est en bon accord avec celles de Kowal Fouchard (2002) qui varient de 5,3±0,3 à 6,1±0,5.

Les courbes calculées d'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux étudiés sont représentées en fonction du pH, pour I=0,5 M, et pour différentes températures sur la figure 6.5.

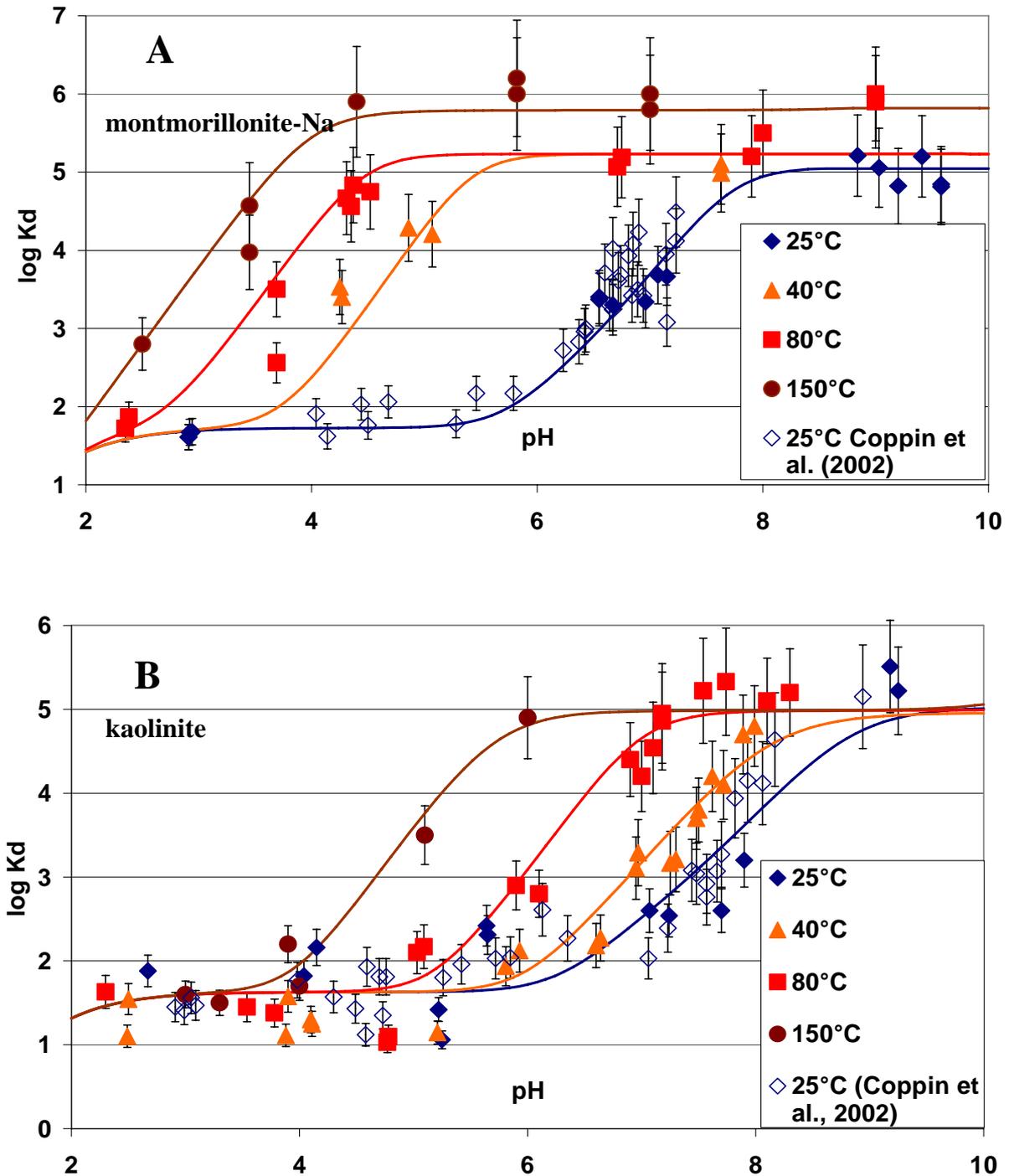


Figure 6.5 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euprémium adsorbé sur les minéraux argileux en fonction du pH et pour différentes températures, pour $I=0,5M$ et pour (A) la montmorillonite-Na ; (B) la kaolinite. Points expérimentaux et courbes calculées (sur la base du modèle proposé).

Sur la figure 6.5, nous constatons que la seule variation de la constante de formation de l'espèce $AlOEu^{2+}$ avec la température permet d'interpréter nos données expérimentales.

Néanmoins, les ajustements mathématiques ayant été effectués avec des pKa identiques pour toutes les températures, nous avons testé la validité du modèle lorsque les pKa variaient avec la température. Pour cela, nous avons fait varier les pKa des sites de bordure (i.e aluminol et silanol), un par un, de une unité, tout en conservant les valeurs des constantes d'adsorption du tableau 6.3. Les nouvelles courbes calculées ont été légèrement différentes des premières mais ont montré une bonne adéquation avec les points expérimentaux. Ceci nous confirme le fait que bien que les propriétés acido/basiques soient susceptibles de varier avec la température, leurs variations modérées (<1 unité pKa) ne peuvent être responsables du décalage important des courbes d'adsorption vers les pH acides lorsque la température augmente.

A $I=0,025$ M, des coefficients de distribution expérimentaux avaient été obtenus sur la montmorillonite-Na. Nous avons donc voulu tester notre modèle, pour savoir s'il était capable d'interpréter ces données, sans modifier aucun paramètre. Les courbes calculées et les points expérimentaux sont reportés à la figure 6.6 en fonction du pH, pour les 4 températures étudiées.

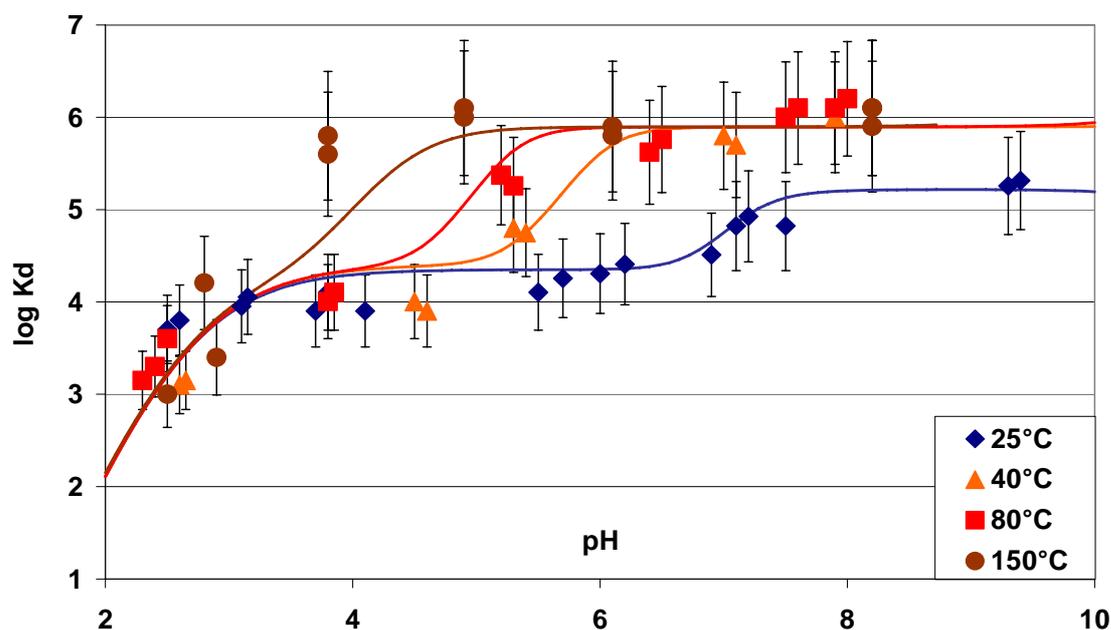


Figure 6.6 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euprémium, adsorbé sur la montmorillonite-Na, en fonction du pH et pour différentes températures, pour $I=0,025$ M. Points expérimentaux et courbes calculées.

Excepté à 150°C et pour des pH proches de 4, nous observons une bonne adéquation entre courbes calculées et points expérimentaux, et ce quelle que soit la température.

La figure 6.7 présente la répartition des deux espèces sorbées de l'euprémium sur la montmorillonite-Na en fonction du pH, pour $I=0,5M$ et 2 températures (25°C et 150°C). Cette répartition est en bon accord avec les résultats acquis par SLRT : prédominance de X_3Eu en conditions acides et prédominance de $AlOEu^{2+}$ en milieu neutre (7,0 à 25°C ; 5,8 à 150°C).

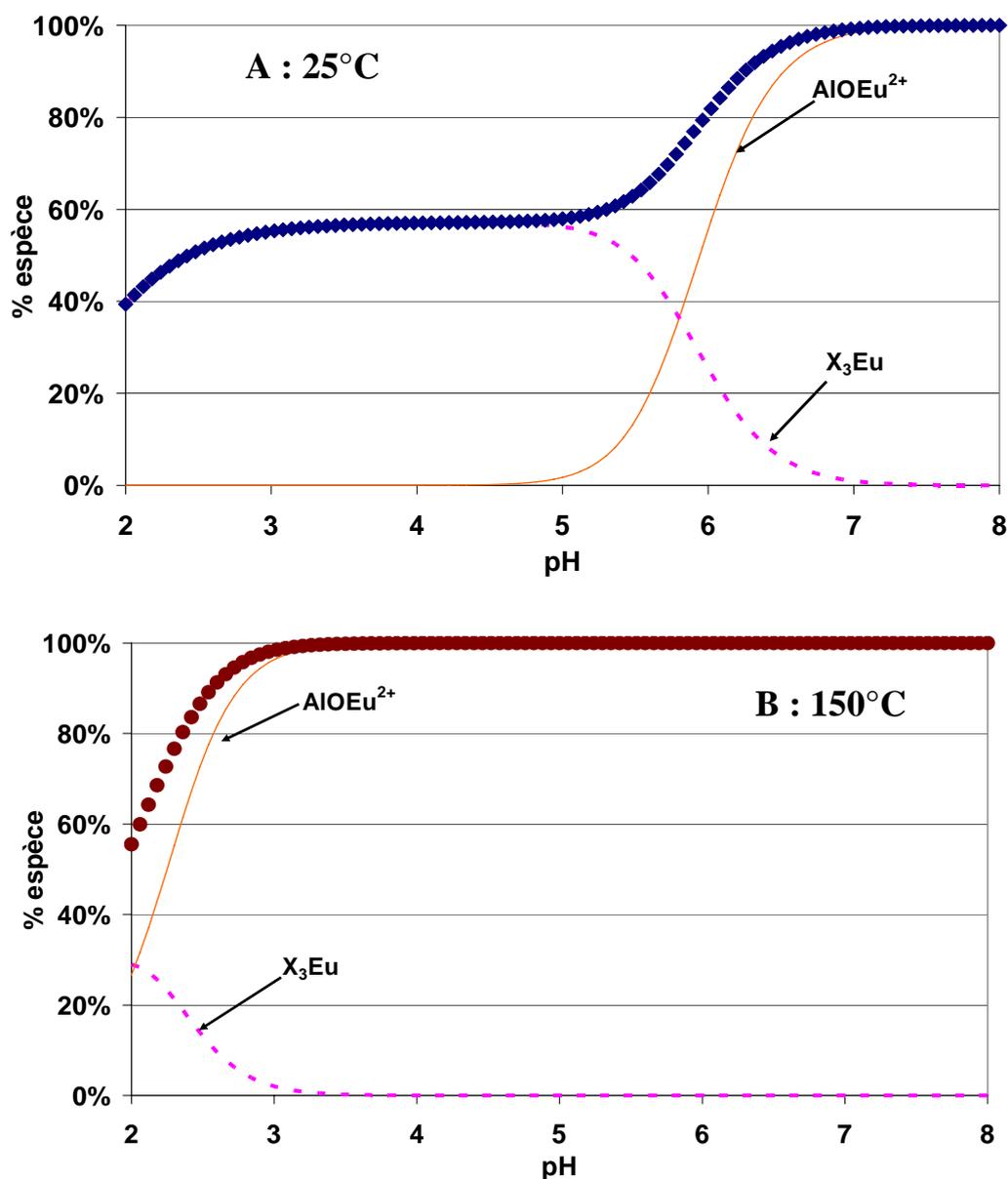


Figure 6.7: Diagramme de répartition des espèces sorbées de l'euprémium sur la montmorillonite-Na en fonction du pH, pour $I=0,5M$, à 25°C (A) et 150°C (B).

Afin d'évaluer la capacité prédictive de notre modèle, nous l'avons utilisé pour tenter d'interpréter des Kd obtenus dans d'autres conditions physico-chimiques que celles utilisées pour le construire (i.e. $m/V=2,5$ g/L ; $C_{TOTEu}=10^{-6}$ mol/L ; $I=0,5M$). Pour cela, nous avons choisi des données acquises à d'autres forces ioniques et utilisant des rapports solide/solution et concentrations totales en europium différents des nôtres.

Dans un premier temps, nous avons calculé les log Kd théoriques que nous donne le modèle pour les échantillons spécialement utilisés pour les analyses SLRT. En effet, ces échantillons ont été préparés dans des conditions différentes de celles où le modèle a été construit :

$m/V=25$ g/L et $C_{TOTEu}=10^{-5}$ mol/L. Ces Kd calculés sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement dans le tableau 6.4. Nous observons un assez bon accord entre les deux séries de données, avec un écart généralement inférieur à 10%.

Echantillons	Minéral	T (°C)	pH equi.	% sorbé	log Kd déduit de l'expérience	log Kd calculé par le modèle	delta exp-modèle
25Kaol1	Kaol	25	4,5	44	1,5	1,4	6,7%
25Kaol2	"	25	7,7	96	2,6	2,5	3,8%
80Kaol1	"	80	3,9	39	1,4	1,4	1,4%
80Kaol2	"	80	6,1	95	2,8	2,5	10,7%
150Kaol1	"	150	4	56	1,7	1,8	5,3%
150Kaol2	"	150	5,1	100	3,5	3,0	14,3%
	Montmo-						
25Mont1	Na	25	3	50	1,6	1,7	6,2%
25Mont2	"	25	7,1	100	3,6	3,5	2,8%
80Mont1	"	80	2,7	71	2	1,9	5,0%
80Mont2	"	80	4,2	100	4,7	4,6	2,1%
150Mont1	"	150	2,6	94	2,8	2,6	7,1%
150Mont2	"	150	3,6	100	4,6	4,4	4,3%

Tableau 6.4 : Comparaison des log Kd calculés expérimentalement avec ceux obtenus à l'aide du modèle pour les échantillons analysés en SLRT.

Dans un second temps, nous avons calculé des courbes de $\log K_d$ en fonction du pH afin d'interpréter des données expérimentales publiées (Bradbury et Baeyens, 2002 ; Kowal Fouchard, 2002). Compte tenu des rares études menées en température, nous n'avons utilisé que des résultats acquis à 25°C. Pour cela, nous avons considéré les K_d mesurés par Bradbury et Baeyens (2002) qui étudiaient la sorption de Eu(III) sur une Na-montmorillonite, avec un rapport solide/solution de 1,5 g/L, une force ionique de 0,1 M (NaClO_4) et une concentration totale en europium de $1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Kowal Fouchard (2002), quant à elle, a réalisé ses expériences à différents rapports solide/solution (2 et 10 g/L), forces ioniques (0,05 à 0,5 mol/L) et concentrations initiales en europium (10^{-4} mol/L). Notre modèle prédit relativement bien la majorité des K_d ou pourcentages de sorption mesurés par ces auteurs. Les courbes calculées sont reportées sur la figure 6.8 avec les données expérimentales correspondantes. Pour les données issues de l'étude de Kowal Fouchard (2002), les pourcentages de sorption ont été convertis en coefficient de distribution.

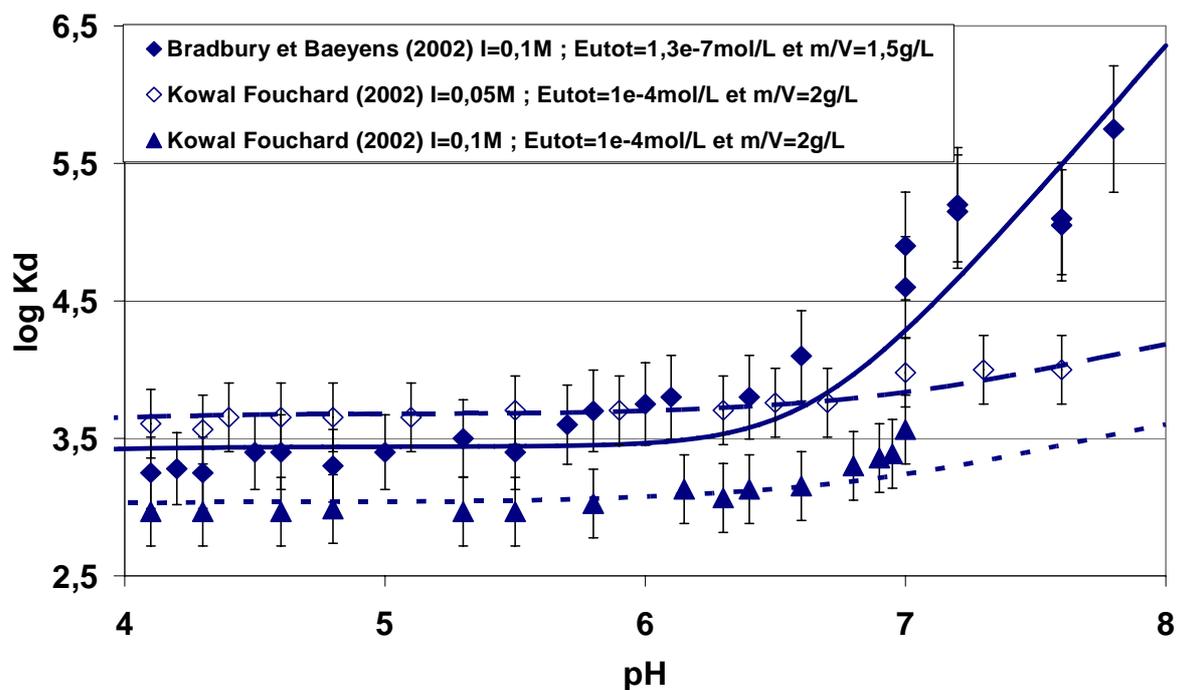


Figure 6.8 : Logarithmes des coefficients de distribution de Eu(III) sorbé sur une montmorillonite-Na en fonction du pH. Points expérimentaux de Bradbury et Baeyens (2002) et Kowal Fouchard (2002) et courbes calculées à partir de notre modèle.

En revanche, notre modèle sous-estime la sorption lorsque la concentration initiale et totale en europium est supérieure à 10^{-3} mol/L (cas des données acquises par Kowal Fouchard avec

$C_{\text{TotEu}}=2.10^{-3}$ mol/L, pour $I=0,5$ M et $m/V=10$ g/L). A titre d'illustration, nous reportons à la figure 6.9 l'écart observé entre points expérimentaux et calculés.

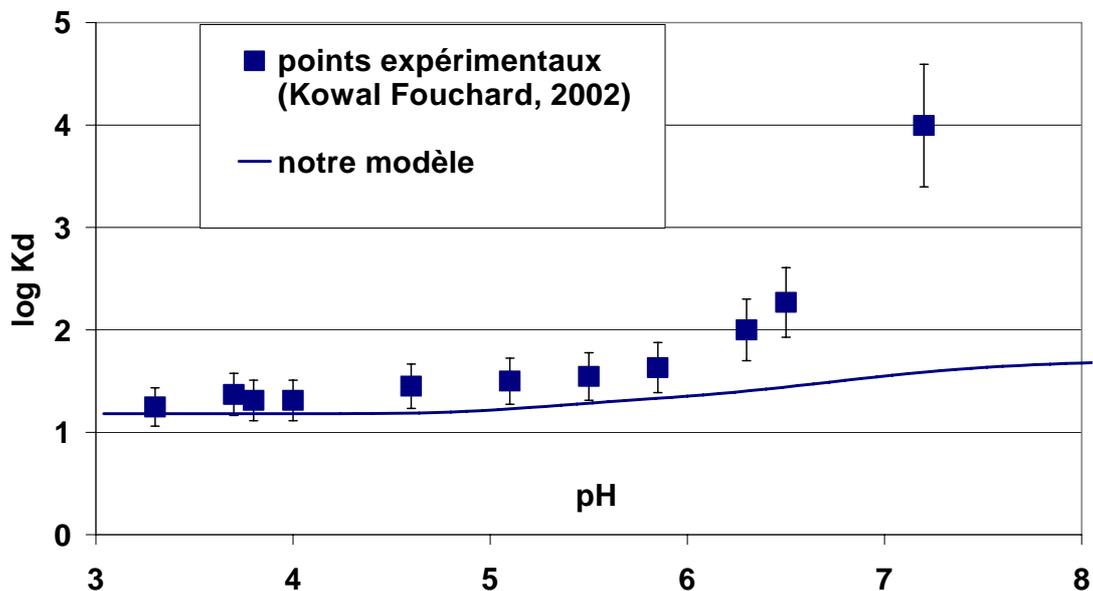


Figure 6.9 : Logarithmes des coefficients de distribution de Eu(III) sorbé sur une montmorillonite-Na en fonction du pH, pour $I=0,5$ M, $m/V=10$ g/L et $C_{\text{TotEu}}=2.10^{-3}$ mol/L. Points expérimentaux de Kowal Fouchard (2002) et courbe calculée à partir de notre modèle.

Comme le mentionne Kowal Fouchard (2002), l'adsorption sur les sites silanols, qui rappelons le n'est pas prise en compte dans cette étude, devient significative dans des conditions de forte concentration en europium, car les sites aluminols sont saturés. Ceci pourrait expliquer que notre modèle ne soit pas satisfaisant dans ce cas particulier de forte concentration. Néanmoins, notre modèle mécanistique est le premier modèle simple (contenant seulement deux types d'espèces sorbées) à prendre en compte la température et permet d'interpréter des données expérimentales de sorption dans une relative large gamme de conditions physico-chimiques.

**7 Etude macroscopique de la sorption des lanthanides
sur un basalte par des expériences en colonnes –
Modélisation dynamique**

A ce stade de l'étude, et si on se resitue dans le contexte de migration des radionucléides dans la géosphère, on peut s'interroger sur la conséquence des phénomènes identifiés dans les chapitres précédents sur un scénario de transport réactif. Deux phénomènes nous apparaissent importants a priori : la réversibilité des réactions d'adsorption et le fractionnement des terres rares lors de leurs adsorptions, ce deuxième point n'ayant pas été abordé jusqu'à présent. Dans les deux cas, ces effets pourraient être amplifiés lors du transport.

Pour étudier ceci, l'idéal serait de réaliser des percolations sur des minéraux argileux mais ceci demanderait des développements expérimentaux qui sont en dehors du cadre de cette thèse. En revanche, et à l'occasion d'une collaboration avec l'Université de Porto Alegre au Brésil, nous avons réalisé de telles percolations sur un matériel basaltique, dont la nature des sites de surface n'est pas fondamentalement différente de celle des sites de surface des minéraux argileux.

De plus, l'originalité de l'étude a été de confronter les données de sorption issues des expériences de percolation aux résultats d'un modèle couplé chimie-transport dont la partie chimie a été établie à partir de données acquises en batch.

Dans la première partie de ce chapitre, nous ferons un bref rappel bibliographique sur le fractionnement des terres rares lors de réactions de sorption sur différents matériaux et on présentera nos propres résultats sur les minéraux argileux. Puis, nous nous attacherons à présenter les principales caractéristiques du basalte étudié ainsi que les méthodes expérimentales utilisées. La troisième partie présentera les résultats de sorption des lanthanides sur un basalte obtenus par des expériences en colonne. Nous présenterons également dans cette partie quelques résultats d'expériences obtenus en batch puisque ceux-ci se sont avérés nécessaires afin de construire un modèle simple de sorption des lanthanides sur un basalte. Enfin, la quatrième et dernière partie de ce chapitre présentera le modèle chimie-transport utilisé pour interpréter les données de sorption obtenues par les expériences en colonnes.

7.1 Bibliographie

En ce qui concerne les matériaux argileux, les données de sorption présentées jusqu'à présent pour les lanthanides ont concerné l'euporium. Néanmoins, l'étude présentée dans le chapitre 4 concernait les 14 lanthanides simultanément. Il nous a donc semblé intéressant de reporter le comportement des 14 terres rares vis-à-vis de l'adsorption sur les minéraux argileux afin d'étudier un éventuel fractionnement. En effet, une étude récente au laboratoire réalisée à 25°C (Coppin et al., 2002) a mis en évidence une adsorption préférentielle des terres rares lourdes au détriment des légères sur les argiles dans certaines conditions de pH et de force ionique. Dans notre étude, cet effet a également été observé mais dans une moindre mesure. Ceci peut éventuellement s'expliquer par la formation de complexes carbonatés en solution qui auraient tendance à uniformiser les taux d'adsorption des lanthanides sur les argiles en particulier pour les terres rares lourdes. A titre d'exemple, nous reportons à la figure 7.1 les logarithmes des coefficients de distribution obtenus pour les 14 terres rares sur la Na-montmorillonite par numéro atomique croissant, pour différentes conditions de pH et de températures.

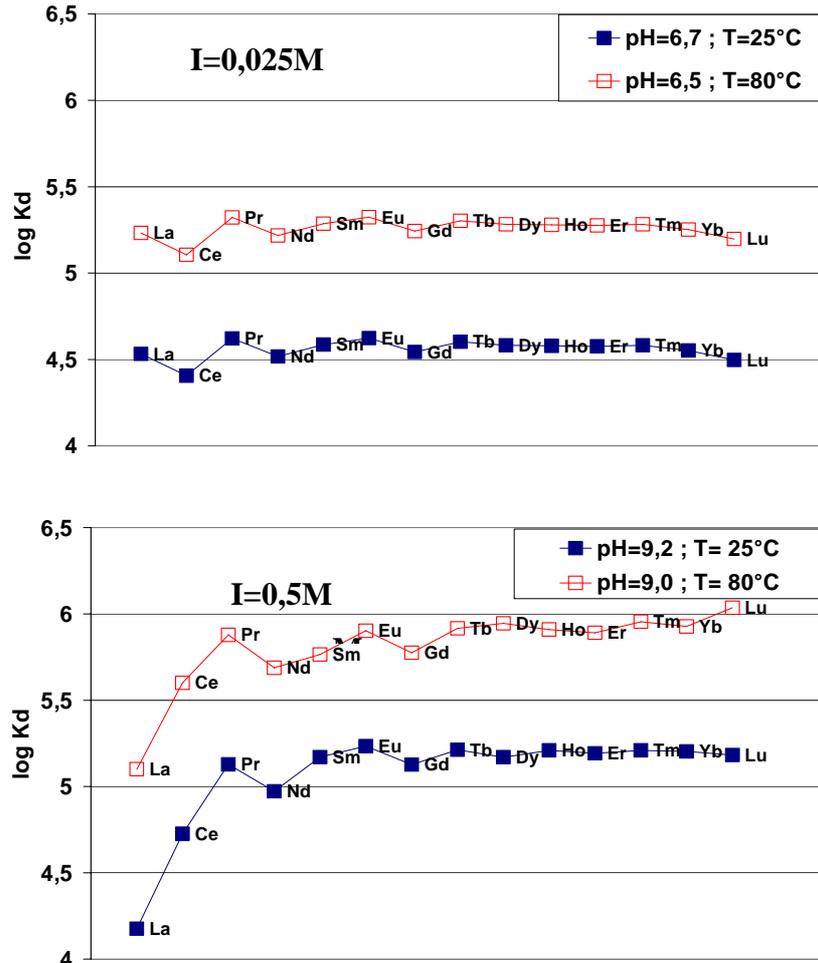


Figure 7.1 : Logarithmes des coefficients de distribution des lanthanides sur la montmorillonite-Na par numéro atomique croissant pour différents pH et températures et pour une force ionique de : (A) 0,025M ; (B) 0,5M.

L'adsorption préférentielle des terres rares lourdes au détriment des terres rares légères observée à forte force ionique et en milieu neutre à basique est également mise en évidence par Bonnot-Courtois et Jaffrezic-Renault (1982) et Aagard (1974). Deux explications sont généralement données pour interpréter ces résultats : (1) à forte force ionique, seules les terres rares ayant un faible rayon ionique (i.e. terres rares lourdes) peuvent franchir la barrière formée par les ions Na^+ à la surface et ainsi se sorber préférentiellement, (2) le fractionnement n'est visible que lorsque la formation de complexes de sphère interne (i.e. chimie sorption) est favorisée, c'est-à-dire à forte force ionique et pour des pH neutres à basiques.

Cependant, ce fractionnement existe-il lors de réactions de sorption sur d'autres minéraux ou même lors d'autres mécanismes géochimiques ?

Nous ne prétendons pas ici faire une liste exhaustive des mécanismes géologiques et géochimiques qui induisent un fractionnement des terres rares, mais juste de répertorier les principales études qui traitent de cette thématique. En géoscience par exemple, le fractionnement du spectre des lanthanides est communément reporté pour les compositions des roches magmatiques et des phases solides se formant à partir de fluides hydrothermaux (Masada et Ikeuchi, 1979 ; Masuda et al., 1987 ; German et al., 1990 ; Bau et al., 1996). De plus, Bau et al. (1996) montrent un effet tétrade pour les compositions de différentes roches ignées. Dans des études purement expérimentales, la distribution et le comportement des terres rares ont également été étudiés lors d'interactions eau/roche (Kagi et al., 1993 ; Balistreri et al., 1981 ; Byrne et Kim, 1990 ; Bau, 1999). Par exemple, Bau (1999) a étudié le piégeage des lanthanides lors de la précipitation d'oxyhydroxyde de fer et a observé un effet tétrade clairement significatif durant ce processus. Koeppenkastrop et De Carlo (1992) ont étudié quant à eux la sorption des terres rares, initialement contenues dans une eau de mer, sur différentes particules synthétiques (apatite, goethite...) et ont également observé un fractionnement des lanthanides durant le mécanisme de sorption. Cependant, ces auteurs mettent en évidence un fractionnement opposé à celui qui est observé généralement lors de la sorption sur les argiles (Bonnot Courtois et Jaffrezic Renault, 1982 ; Coppin et al, 2002 ; Tertre et al., 2005). Ils attribuent cet effet à une plus forte complexation en solution des terres rares légères avec les carbonates que pour les terres rares lourdes.

7.2 Caractérisation et méthodes

7.2.1 Caractéristiques du basalte étudié

Le basalte utilisé dans cette étude provient de la région du bassin du Parana au Brésil (voir figure 7.2) et nous a été aimablement donné par Adrienne Fischer. L'échantillon a été concassé et la fraction granulométrique inférieure à $125\ \mu\text{m}$ a été obtenue par tamisages successifs. De plus, cette fraction a été lavée avec de l'eau Milli-Q (Millipore Corporation) et de l'éthanol, mais n'a pas été ultrasonée. Cette procédure permet d'éliminer les fines particules libres qui pourraient colmater ultérieurement les colonnes, sans pour autant éliminer les fines particules adhérentes aux grains, qui elles, contribuent significativement à la surface spécifique du matériau.

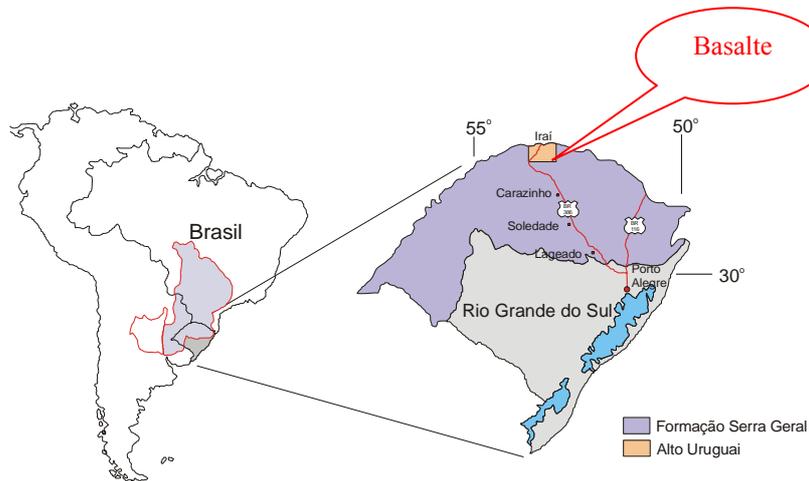


Figure 7.2 : Représentation schématique de la région du Parana d'où provient le basalte utilisé pour les expériences de percolation.

La composition minéralogique des grains a été déterminée par diffraction des rayons X. Les valeurs élevées du bruit de fond des diffractogrammes (non présentés ici) sont caractéristiques de la présence d'un verre. Néanmoins deux minéraux typiques des roches basaltiques ont pu être clairement identifiés : un pyroxène et un plagioclase calcique (l'anorthite). De plus, afin de vérifier la présence ou non de matériel argileux, un spectre a été enregistré aux petits angles sur lame orientée. Le diffractogramme a révélé une petite quantité de smectite (la raie d_{001} à $15\ \text{Å}$ se déplace à $17\ \text{Å}$ en présence d'éthylène glycol). Cette petite fraction de matériel argileux n'est pas quantifiable par DRX. La composition en oxyde ainsi que les

concentrations en terres rares du solide sont tirées de Fischer (2004) et sont reportés dans le tableau 7.1

A

oxydes	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅
masse %	49,6	12,5	15,3	0,2	4,1	8,2	2,6	1,7	3,6	0,6

B

REE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C (ppm)	36,6	81,7	10,1	42,0	8,1	2,8	8,3	1,4	7,8	1,5	4,1	0,6	3,6	0,5

Tableau 7.1 : Composition chimique (A) et concentrations en terres rares (B) du basalte étudié (Fischer, 2004).

Des mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode BET à l'Argon et sont reportées ci-dessous : $1,8 \pm 0,3$ m²/g (basalte avant percolation) et $2,7 \pm 0,5$ m²/g (basalte récupéré après percolation). Par ailleurs, une mesure de capacité d'échange cationique a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Matériaux (Nancy) sur un basalte n'ayant pas encore subi de percolation en utilisant la méthode du déplacement des cations compensateurs par la cobaltihexamine à pH=7. Une valeur de 9,4 meq/100g a été mesurée.

7.2.2 Méthodes expérimentales

- Expériences de percolation

Les expériences de percolation ont été réalisées, à 25 et 80°C en bain marie, avec des colonnes en PTFE de 0,24 cm de diamètre, de 17,5 cm de longueur et ont été obturées aux deux extrémités par de la laine de teflon[®]. Chaque colonne utilisée a été remplie avec environ 1,4 g de grains de basalte de granulométrie inférieure à 125µm. Le débit de solution est assuré par une pompe à piston doseur Milyton Roy[®] et est resté constant à 0,7 mL/min pendant toutes la durée des percolations. De plus, toutes les expériences ont été dupliquées deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats ainsi obtenus. Avant chaque expérience, chaque colonne de basalte est prééquilibrée pendant 24h par percolation d'une solution à pH=6 ne contenant que les ions de l'électrolyte (Na⁺ et Cl⁻). Après équilibration de la colonne, la solution d'entrée est interchangeée avec une solution de même composition chimique mais contenant environ 100 ppb de chaque lanthanide. Des échantillons, en sortie de colonne, sont alors prélevés en fonction du temps afin de mesurer le pH et les concentrations en lanthanides

dissous à l'ICP-MS. Typiquement, le temps total d'une expérience de percolation est de 4 à 8 jours et les échantillons sont prélevés environ toutes les 3 à 8 heures.

Les solutions d'entrées à 100 ppb environ en chacune des terres rares sont préparées à partir d'une solution mère standard à 100ppm (Spectrascan TEKNOLAB A/S) dans NaCl I=0,5 M (ou 0,025 M selon les expériences) et à pH=6,0±0,1. A ce pH, des calculs de solubilité réalisés à l'aide du code de calcul PHREEQC et de la base de données SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) ont montré que les solutions utilisées étaient sous-saturées par rapport aux hydroxydes et carbonates de terres rares qui pourraient éventuellement se former.

Comme pour les matériaux argileux, la quantité de terres rares sorbées sur le basalte est calculée à partir de la diminution de leurs concentrations en solution. Par conséquent, cette méthode impose qu'aucune autre réaction n'interfère, comme l'adsorption sur les parois de l'ensemble du dispositif utilisé (colonne, vanne...) ou bien encore la dissolution du basalte qui libérerait alors des terres rares en solution. Des études préliminaires, qui ne seront pas détaillées ici, ont montré que l'adsorption des terres rares sur l'ensemble du dispositif utilisé (colonne en PTFE + vannes d'entrée et de sortie) était toujours inférieure à 5%. Nous avons négligé par conséquent cet artefact. Enfin, pour quantifier la libération des terres rares par dissolution du basalte, nous avons fait percolé sur ce matériau une solution de NaCl à 0,5 M, sans terres rares, à pH=6 pendant 50heures. Pour les quatorze terres rares, les concentrations mesurées en sortie de colonne ont toujours été inférieures à 40 ppt. Ces concentrations ont alors été considérées comme négligeables devant les 100 ppb introduits pour les expériences de sorption.

- Expérience de sorption en batch

En complément des expériences de sorption en colonne, nous avons réalisé des expériences de sorption en batch selon le même protocole que celui employé pour les minéraux argileux (voir paragraphe 3.3.1). Ces expériences ont été réalisées uniquement à 25°C, pour I=0,5 M et 0,025 M en NaCl et pour des pH compris entre 3 et 8.

7.3 Résultats expérimentaux

7.3.1 Résultats des expériences en colonne

Quatre expériences de percolation utilisant des solutions d'entrées de composition physico-chimiques différentes ont été réalisées. Les caractéristiques des solutions sont répertoriées dans le tableau 7.2.

	Numéro de percolation			
	(1)	(2)	(3)	(4)
I (mol/L) fixée par NaCl	0,5	0,025	0,5	0,025
pH	5,8±0,2	6,2±0,2	6,5±0,3	6,4±0,3
T(°C)	25	25	80	80
C _{terres rares} (ppb) ±1ppb				
La	72	76	71	105
Ce	70	76	71	101
Pr	69	76	71	104
Nd	66	76	69	104
Sm	65	77	70	104
Eu	63	77	68	101
Gd	67	77	71	102
Tb	62	79	68	101
Dy	61	79	68	101
Ho	61	79	67	104
Er	61	80	67	103
Tm	60	79	65	101
Yb	57	78	64	100
Lu	58	80	65	104

Tableau 7.2 : Caractéristiques physicochimiques des solutions d'entrées utilisées lors des expériences de percolation sur le basalte.

Les incertitudes associées aux valeurs de pH reportées dans le tableau 7.2 ne correspondent pas aux incertitudes sur les mesures en elles mêmes mais reflètent la variation du pH des solutions sortantes pendant les expériences. Nous observons que même en ayant des colonnes

prééquilibrées et des solutions d'entrées ayant des pH variants moins de 0,1 unité, la variation maximale du pH en sortie de colonne sur la semaine d'expérience peut parfois être de 0,6 unité pH. Enfin, les pH reportés à 80°C sont mesurés à la température de l'expérience grâce à l'utilisation d'une électrode étalonnée à cette température (voir annexe 2).

Pour les quatre expériences de percolation, environ 1,4 g de basalte a été utilisé. La masse volumique de ce matériau est proche de 2,9 g/cm³ et connaissant le volume total de la colonne ainsi que celui occupé par les grains de basalte, nous avons calculé que le volume de pore était égal à environ 0,32mL. Ce volume est très petit et compte tenu du débit important utilisé (0,7 mL/min), le nombre de volume de pore qui a percolé pendant 4 jours d'expériences est égal environ à 13000 (pour 8 jours d'expérience celui-ci est d'environ 26000). En d'autres termes, cela revient à dire que le temps de résidence du volume de pore est très faible, à savoir 27 secondes environ. Les résultats seront systématiquement représentés selon les concentrations en terres rares dissoutes mesurées en sortie de colonne en fonction du nombre de volume de pore percolé.

La figure 7.3 présente les concentrations de terres rares en solution, mesurées en sortie de colonne, en fonction du nombre de volume de pore percolé pour les expériences menées à I=0,5 M aux deux températures d'étude.

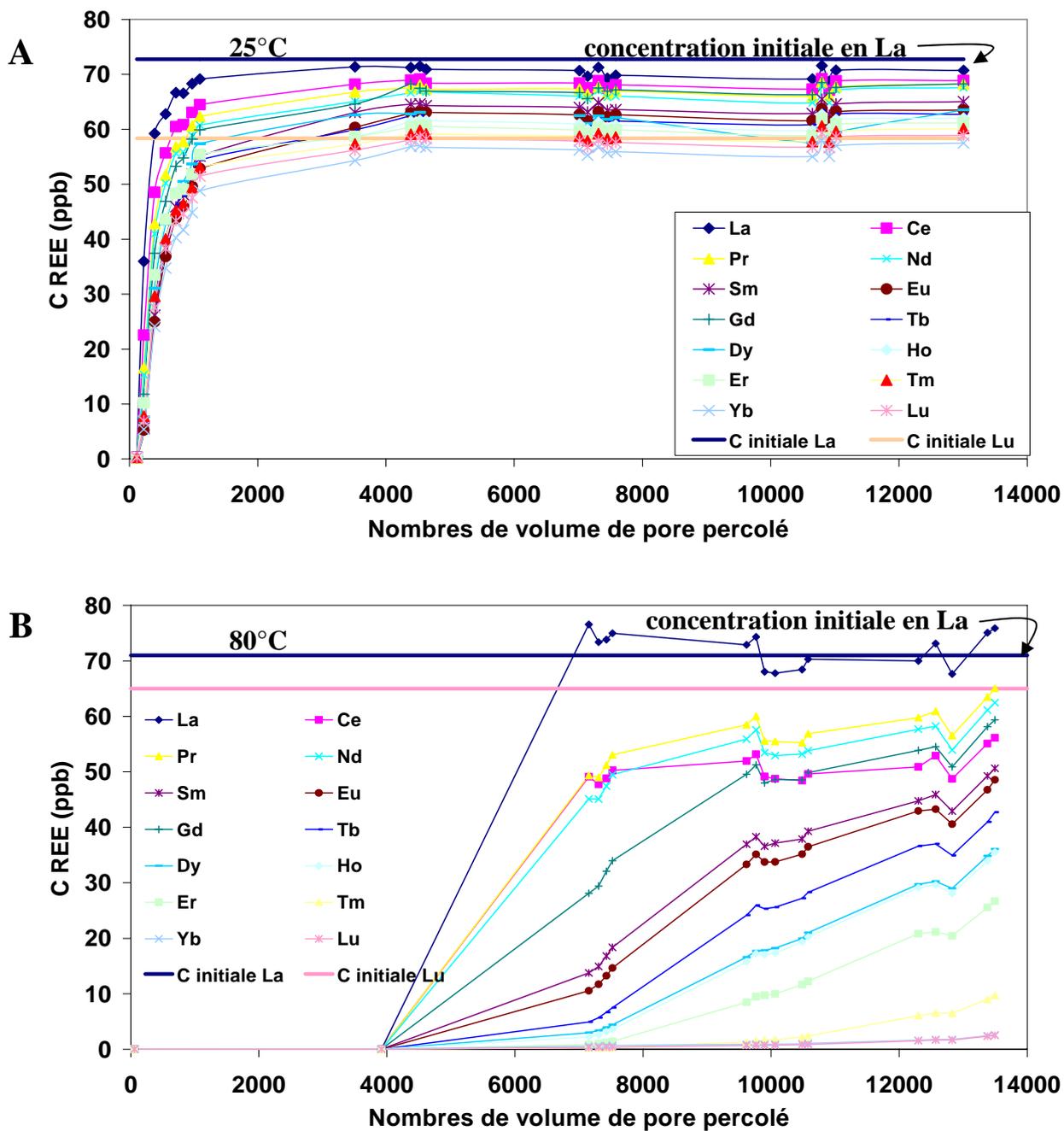


Figure 7.3 : Concentrations des 14 terres rares dans les échantillons de solution prélevés en sortie de colonne, en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour $I=0,5M$ à : (A) 25°C ; (B) 80°C.

A 25°C, les concentrations en terres rares mesurées en sortie de colonne sont nulles lorsque le nombre de volume de pore percolé est inférieur à 200 environ alors qu'elles augmentent rapidement entre 200 et 1000 volumes de pore et atteignent alors des concentrations voisines des concentrations initiales introduites. Le fait d'obtenir des concentrations en sortie de colonne systématiquement nulles pendant les 200 premiers volumes de pore indique que les

terres rares sont intégralement retenues à l'intérieur de la colonne, et nous avons attribué cet effet à de la sorption. A 80°C, ces observations sont clairement différentes. En effet, les courbes de percée apparaissent pour un nombre de volume de pore percolé beaucoup plus important (entre 4000 et 6000 environ), indiquant que la sorption est plus importante qu'à 25°C. De plus, les concentrations mesurées en sortie de colonne atteignent rarement les concentrations initiales introduites. Ceci est d'ailleurs d'autant plus remarquable que la terre rare est lourde. La figure 7.3B montre en effet clairement que les terres lourdes sont préférentiellement « retenues » à l'intérieur de la colonne au détriment des légères. Nous avons donc choisi d'étudier particulièrement ce qui se déroulait pendant les périodes transitoires, c'est-à-dire lorsque l'on se trouve à des volumes de pore compris entre ceux de début de percée et ceux où les concentrations initiales sont atteintes.

Pour ce faire, la figure 7.4 présente le pourcentage de sorption en fonction du numéro atomique pour certains nombres de volume de pore et pour les expériences précédemment discutées à $I=0,5$ M. A 25°C, lorsque le nombre de volume de pore est compris entre 200 et 400 environ, nous observons un très net fractionnement des terres rares, puisque les lanthanides lourds se sorbent préférentiellement par rapport aux légers. A 80°C, cet effet est nettement visible également lorsque le nombre de volume de pore est supérieur à 4000 environ. Dans ce cas, le fractionnement est d'ailleurs visible même pour des grands nombres de volume de pore (13000) puisque dans ces cas extrêmes les concentrations mesurées sont toujours inférieures aux concentrations introduites. De plus, quelle que soit la température étudiée, nous pouvons noter également l'existence d'effets tétrades (figure 7.4). Pour les lanthanides, plusieurs auteurs ont mis en évidence ces effets tétrades lors de différents processus géochimiques, dont la sorption. Masuda et al. (1987) et Bau (1996) ont en effet mis en évidence 4 tétrades qui sont reportés ici : I : La-Nd ; II : Nd-Gd ; III : Gd-Ho ; IV : Ho-Lu. Les 3 premiers tétrades sont très nettement perceptibles dans notre étude et en particulier le deuxième tétrade (Nd-Gd). Physiquement, les lanthanides qui sont dans les « creux » des effets tétrades (La ; Gd ; Ho et Lu) ont des configurations électroniques relativement stables comparativement à celles des autres lanthanides puisque celles-ci sont proches de celles des gaz nobles. Par exemple, La^{3+} , Gd^{3+} et Lu^{3+} ont les configurations électroniques suivantes : $[Xe]4f^0$, $[Xe]4f^7$, $[Xe]4f^{14}$. Ces configurations sont soit des configurations de gaz nobles (xénon) soit des configurations où exactement la moitié ou la totalité de la couche 4f est remplie, ce qui assurent une relative stabilité à l'ion trivalent. Ces configurations électroniques particulières entraînent une stabilité supérieure pour les lanthanides qui les

détiennent et de ce fait ceux-ci ne « cherchent » pas à compléter leurs couches électroniques en particulier par sorption.

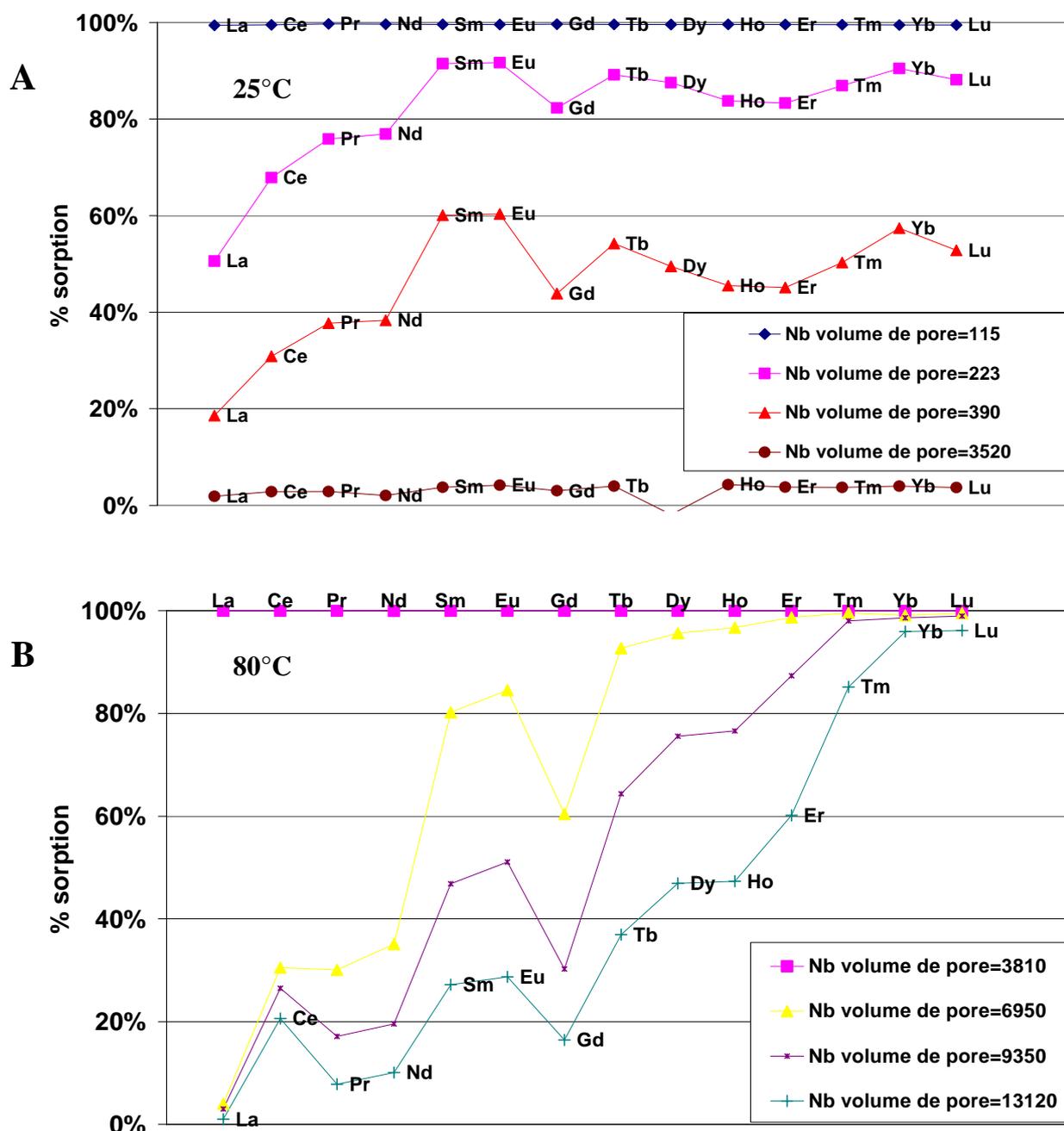


Figure 7.4 : Pourcentages de sorption des terres rares sur le basalte par numéro atomique croissant pour les percolations menées à $I=0,5M$ et (A) $25^{\circ}C$: (B) $80^{\circ}C$.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, le fractionnement et les effets tétrades observés lors de la sorption des lanthanides sur les argiles ont été observés dans

la littérature, en particulier par Coppin et al. (2002), dans certaines conditions physico-chimiques (forte force ionique et pH neutre). Les conditions des expériences de percolation dont nous avons discuté des résultats jusqu'à présent étaient quasiment similaires à celles de Coppin et al. (2002). En revanche, qu'en est-il à faible force ionique ? Pour ce faire, des percolations ont été réalisées à $I=0,025$ M comme nous l'avons déjà mentionné dans le tableau 7.2. Selon la même démarche que celle employée à $I=0,5$ M, nous reportons les concentrations en terres rares mesurées en solution en sortie de colonne en fonction du nombre de volume de pore percolé. Les résultats sont présentés aux figures 7.5A et 7.5B. Les mêmes échelles sont utilisées pour les deux figures, même si malheureusement la percolation réalisée à 25°C ne s'est effectuée que pendant 4 jours (13000 volumes de pore) contre un peu plus de 1 semaine pour la percolation à 80°C .

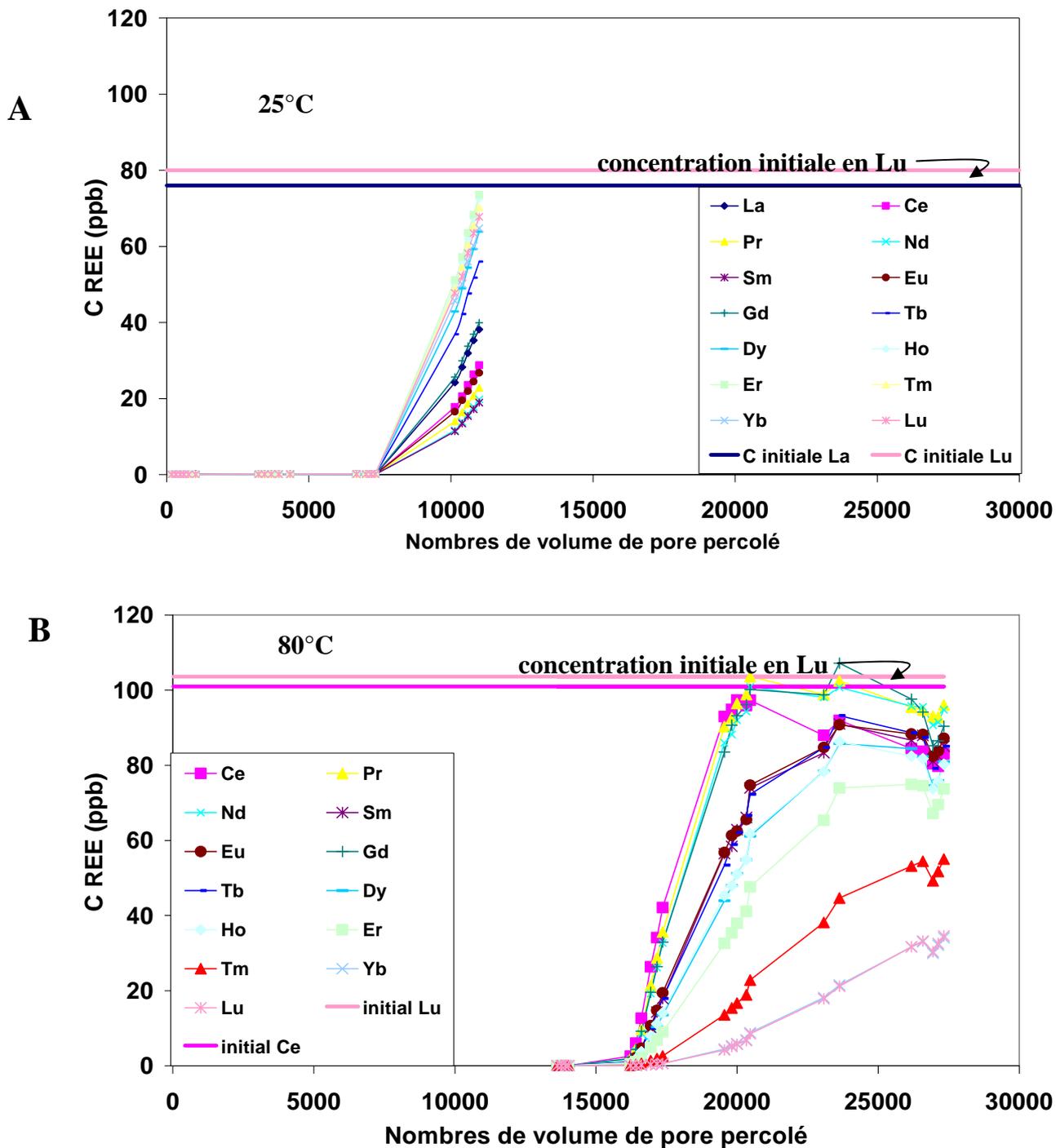


Figure 7.5 : Concentrations des 14 terres rares dans les échantillons de solution prélevés en sortie de colonne en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour $I=0,025M$ à : (A) 25°C ; (B) 80°C.

Comme pour les expériences réalisées à $I=0,5 M$, les concentrations mesurées en sortie de colonne sont inférieures aux limites de détection de l'ICP-MS (<20 ppt) pour de faibles

nombre de volume de pore. En revanche, à partir environ de 7300 volumes de pore à 25°C (15000 à 80°C), les concentrations deviennent mesurables et suggèrent que les sites de sorption, ou du tout du moins une partie d'entre eux sont saturés. A 25°C, nos expériences ne nous permettent pas de dire si au delà d'une semaine les concentrations mesurées auraient rejoint les concentrations initiales introduites. En revanche, à 80°C, les profils de concentrations mesurés ont la même allure que ceux obtenus à la même température à forte force ionique (i.e. 0.5 M). L'expérience menée à 80°C suggère également un fractionnement des terres rares lors de la sorption puisque les concentrations des terres rares lourdes mesurées en sortie de colonne sont toujours inférieures à celles des terres rares légères. A la figure 7.6, nous reportons pour les deux températures étudiées, les pourcentages de sorption des 14 lanthanides pour plusieurs nombres de volume de pore à I=0,025 M. Certains pourcentages de sorption reportés sur cette figure sont inférieurs à 0 et sont interprétés comme étant dus à de la désorption, puisque le pH a pu varier au maximum de 0,6 unité pendant la durée des expériences (voir tableau 7.2).

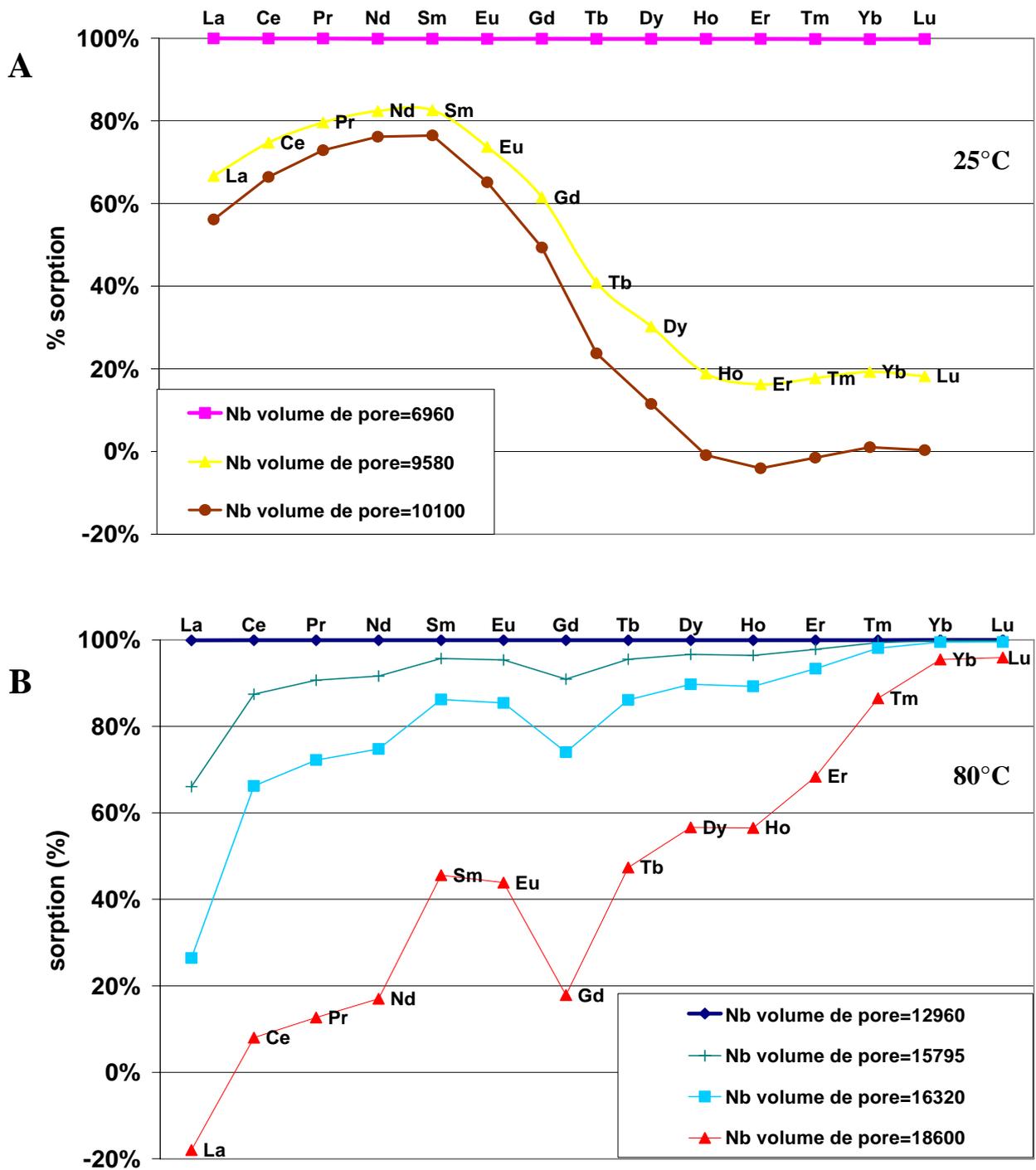


Figure 7.6 : Pourcentages de sorption des terres rares sur le basalte par numéro atomique croissant pour les percolations menées à $I=0,025M$ et (A) $25^{\circ}C$; (B) $80^{\circ}C$.

A 80°C, les résultats obtenus à $I=0,025$ M sont assez proches de ceux obtenus à la même température à $I=0,5$ M : sorption préférentielle des terres rares lourdes au détriment des terres rares légères + effet tétrade. En revanche, à 25°C, le comportement des 14 terres rares vis-à-vis de la sorption semble être complètement différent de celui observé pour la même température à forte force ionique. En effet, la sigmoïde observée à la figure 7.6A est parfaitement reproductible et est clairement différente des courbes données pour d'autres conditions de force ionique et de température (voir figures 7.6A, 7.4A et 7.4B). Nous avons vérifié qu'aucun artefact expérimental ne pouvait être à l'origine de cette observation. Nous avons en particulier vérifié qu'il n'y avait pas d'adsorption préférentielle des terres rares lourdes sur le dispositif utilisé au détriment des terres rares légères, que les pH n'avaient pas varier de plus de 0,6 unité pendant la percolation, et que la spéciation aqueuse des terres rares dans ces conditions particulières était effectivement peu différente de celle obtenue dans les autres conditions physico-chimiques de percolation. La sigmoïde de la figure 7.6A n'a pas pu à ce jour être interprétée.

Comme nous l'avons mentionné en début de ce chapitre, l'objectif final de ce travail est de proposer un modèle capable d'interpréter les données de sorption issues des expériences de percolation. Par conséquent, il nous a fallu dans un premier temps obtenir un modèle simple de sorption des 14 lanthanides sur un basalte. Pour ce faire, nous avons eu besoin d'acquérir des pourcentages de sorption obtenus à l'équilibre ou tout du moins à un état stationnaire. Ceci a été rendu possible par des expériences en batch, dont les résultats sont l'objet du paragraphe suivant.

7.3.2 Résultats des expériences batch

Comme pour les expériences de percolation, les expériences ont été réalisées avec les 14 lanthanides. A titre d'illustration, la figure 7.7 présente les pourcentages de sorption de l'euporium en fonction du pH pour des expériences batch menées à $I=0,025\text{ M}$ et $0,5\text{ M}$ à 25°C . Pour les autres lanthanides, le comportement vis-à-vis de la sorption en fonction du pH et de la force ionique est relativement similaire et sera présenté dans le paragraphe suivant.

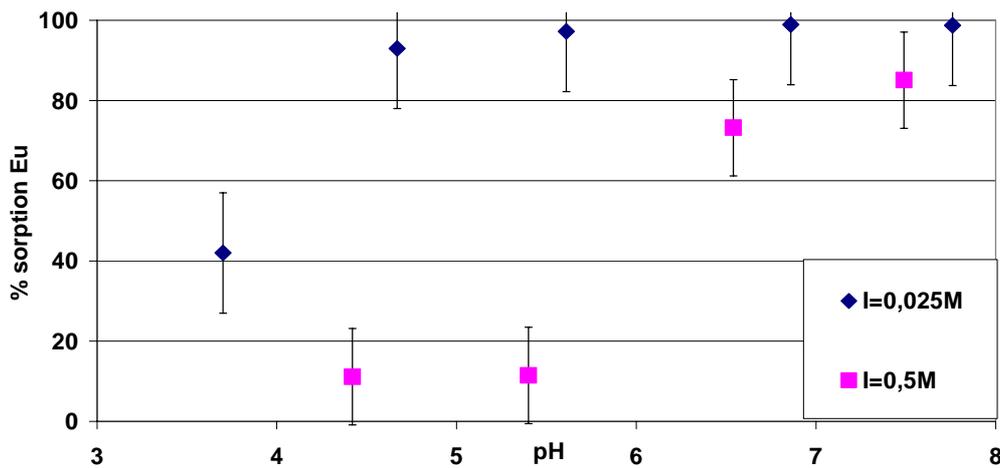


Figure 7.7 : Pourcentages de sorption de l'euporium sur le basalte en fonction du pH, obtenus à partir des expériences en batch réalisées à 25°C pour $I=0,025\text{M}$ et $0,5\text{M}$.

Comme nous l'avons observé sur les matériaux argileux, la sorption des terres rares est très sensible au pH et à la force ionique. A forte force ionique (i.e. $0,5\text{ M}$) la sorption est principalement gouvernée par un mécanisme de complexation de surface, ce qui explique le saut brusque de sorption lorsque le pH est proche de 6. En revanche, à faible force ionique les forts pourcentages de sorption observés sur toute la gamme de pH étudiée s'expliquent par une sorption sur des sites d'échange. En effet, la CEC de l'échantillon est loin d'être négligeable puisqu'elle est proche de $10\text{ meq}/100\text{g}$ et est donc de ce fait du même ordre de grandeur que celle mesurée pour une kaolinite contenant soit des impuretés soit des fractions d'argiles gonflantes type smectite.

Comme pour les expériences en colonne, nous avons voulu étudier le fractionnement éventuel des terres rares lors de la sorption. La figure 7.8 présente les pourcentages de sorption des 14 lanthanides, obtenus lors des expériences en batch menées à 25°C pour $I=0,025\text{ M}$ et $0,5\text{ M}$.

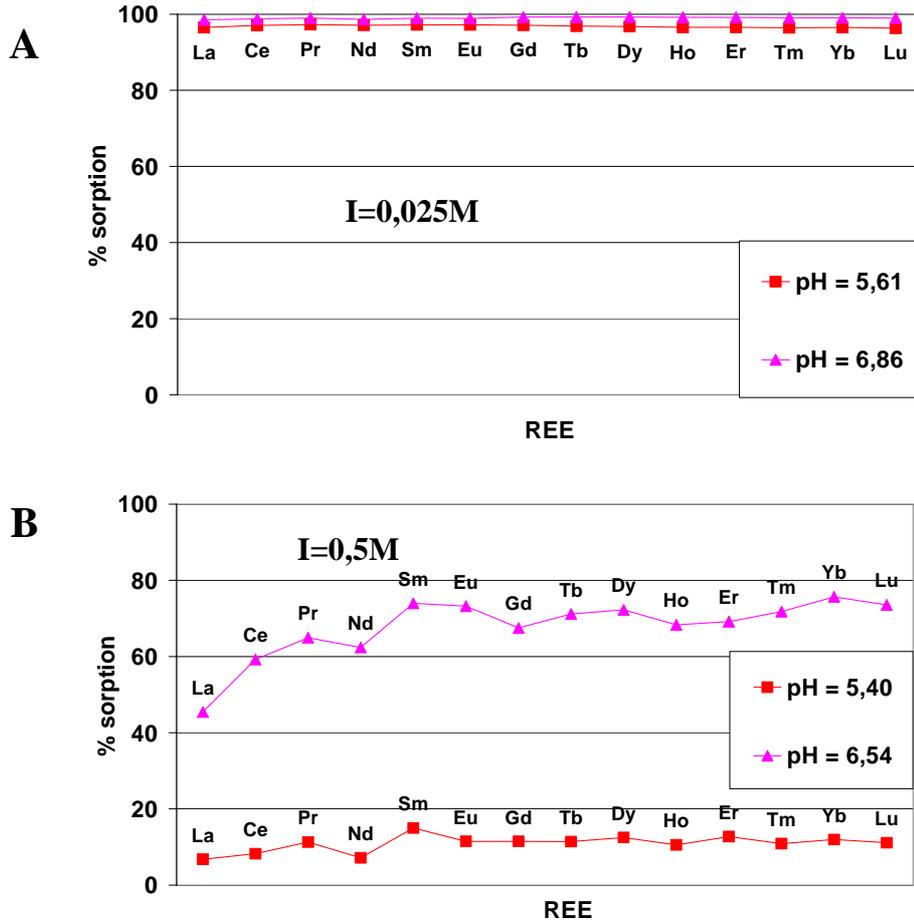


Figure 7.8 : Pourcentages de sorption des 14 lanthanides obtenus par les expériences en batch menées à 25°C, pour divers pH et avec : (A) I=0,025M ; (B) I=0,5M.

Comme pour les minéraux argileux, le seul fractionnement mis en évidence par ces expériences est celui à forte force ionique et pour un pH proche de la neutralité (i.e. pH=6,54). A I=0,5M en milieu plus acide aucun fractionnement n'est observé et à faible force ionique le fractionnement n'est pas observé non plus quel que soit le pH. L'absence de fractionnement à faible force ionique peut être interprété de deux façons : (1) soit celui ci n'existe pas dans ces conditions, (2) soit nos mesures ne permettent pas de l'identifier étant donné les très forts pourcentages de sorption mesurés.

Quoiqu'il en soit, en comparaison avec les données issues des percolations, les fractionnements et les effets tétrades sont davantage mis en évidence en régime d'écoulement que lors d'expériences classiques en batch.

7.4 Modélisation

Dans un premier temps, nous avons voulu interpréter les données issues des expériences en batch, afin d'obtenir un modèle simple de sorption des lanthanides sur le basalte. Puis, nous avons couplé ce modèle de sorption à un modèle de transport afin de tenter d'obtenir un modèle capable d'interpréter les données de sorption issues des expériences de percolation. Celui ci sera présenté dans le deuxième paragraphe de cette partie.

7.4.1 Modélisation des données issues des expériences en batch

Avant de modéliser tout phénomène de sorption, il est impératif de connaître les propriétés acido-basiques du matériau utilisé, et donc ici du basalte. A notre connaissance, aucune étude concernant les propriétés acido/basiques des basaltes n'a été publiée à ce jour. En revanche, nous nous sommes inspiré de l'étude de Guy (1989) qui traite des propriétés acido/basiques d'un verre basaltique. Cet auteur interprète la surface du verre basaltique en considérant 3 sites spécifiques: AlOH , SiOH et FeOH . Les pK_a de ces sites sont par ailleurs ceux des oxydes simples correspondants, à savoir alumine, silice et goethite. Afin de simplifier notre modèle de sorption, nous avons fait le choix de n'utiliser qu'un seul site spécifique. Le chapitre 6, concernant la sorption des lanthanides sur les minéraux argileux, avait mis en évidence que le site spécifique le plus réactif était le site aluminol. De ce fait, c'est ce site que nous avons considéré pour interpréter la surface du basalte. Par conséquent, au vue des données de Guy (1989), la CEC mesurée dans cette étude et la dépendance de la sorption des terres rares avec le pH et la force ionique (voir figure 7.7), nous avons fait le choix d'interpréter la surface de ce matériau avec deux types de sites. Ceux-ci sont :

- Des sites SOH qui correspondent à des sites spécifiques de complexation de surface. Leur densité totale est égale à celle reportée par Guy (1989) à $\text{pH}=6$, et les pK_a considérés sont ceux du groupement AlOH reportés également par Guy (1989) et provenant de l'étude de Huang (1971). La densité de site SOH considérée est donc de $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et les $\log K$ de formation des groupements SOH_2^+ et SO^- sont respectivement 5,7 et -11,5.
- Des sites XNa qui correspondent à des sites d'échanges et qui sont totalement saturés en sodium avant introduction des terres rares. Leur densité totale est égale à la CEC mesurée de $9,4 \text{ meq}/100\text{g}$, soit $52 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Celle-ci est loin d'être négligeable puisqu'elle est environ 9 fois supérieure à celle des sites spécifiques SOH .

Le fait de prendre en compte deux types de sites, nous a conduit à considérer deux équilibres de sorption. Dans le cas de l'euporium, les deux réactions de sorption prises en compte sont les suivantes :



Pour les deux forces ioniques étudiées, le meilleur ajustement entre courbes de sorption calculées et points expérimentaux est obtenu avec les deux valeurs de constantes de sorption données ci-dessus. Le tableau 7.3 reporte la totalité des paramètres utilisés par le DDLM pour interpréter les données de sorption de l'euporium sur le basalte obtenues par les expériences batch. La figure 7.9 présente quant à elle les courbes calculées de sorption de l'euporium sur le basalte en fonction du pH, à 25°C, pour les forces ioniques de 0,5 M et 0,025 M.

	Sites	Densité ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Réaction de surface	log K (25°C)
Basalte	SOH	4	$\text{SOH} + \text{H}^+ = \text{SOH}_2^+$	5,7
			$\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}^+$	-11,5
			$\text{SOH} + \text{Eu}^{3+} = \text{SOEu}^{2+} + \text{H}^+$	0,5±0,2
	XNa	52	$\text{XNa} + \text{H}^+ = \text{XH} + \text{Na}^+$	3,0
			$3\text{XNa} + \text{Eu}^{3+} = \text{X}_3\text{Eu} + 3\text{Na}^+$	9,0±0,5

Tableau 7.3 : Paramètres utilisés pour la modélisation des données de sorption de l'euporium sur le basalte.

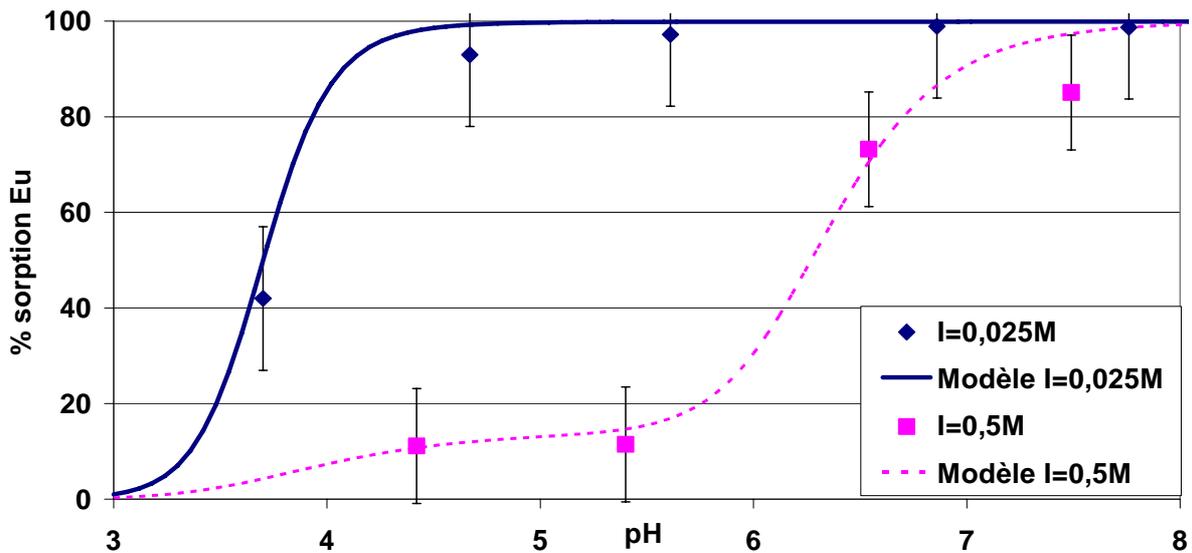


Figure 7.9 : Pourcentages de sorption de l'europium sur le basalte en fonction du pH, obtenus à partir des expériences en batch réalisées à 25°C pour I=0,025M et 0,5M. Points expérimentaux et courbes calculées.

Aux deux forces ioniques étudiées, notre modèle interprète relativement bien les données expérimentales issues des expériences batch.

7.4.2 Modélisation des données de sorptions issues des expériences de percolation

Les données de percolation ont été interprétées par un modèle couplé chimie-transport, dont la partie « chimie » est le modèle de sorption établi précédemment. Celui-ci concernait l'europium et nous l'avons étendu aux autres terres. En adoptant cette démarche, nous ne prenons pas en compte la sorption préférentielle des terres rares lourdes pourtant mise en évidence dans certaines conditions physicochimiques (forte force ionique et pH neutre).

Dans nos expériences de percolation, le solvant (eau) et les solutés se déplacent selon au moins deux gradients : (1) la pression hydrostatique qui assure le transfert de l'ensemble « solvant + soluté » et qui correspond à de l'advection simple et (2) la diffusion chimique qui permet le transfert des espèces dissoutes et donc en particulier celui des terres rares. De plus,

dans les milieux à forte vitesse d'écoulement (i.e. forte vitesse de Darcy) et en milieu relativement perméable le phénomène de dispersion peut s'ajouter. Dans notre étude, toutes les conditions sont réunies pour que la dispersion prédomine. La mise en équation du transport d'une espèce i dans un milieu poreux saturé en eau s'exprime selon l'équation 7.1 :

$$\omega * \frac{\partial X_i}{\partial t} - \omega \frac{\partial S_i}{\partial t} = q * \frac{\partial X_i}{\partial x} - D * \frac{\partial^2 X_i}{\partial x^2} \quad \text{Equation 7.1}$$

ω est la porosité accessible au soluté i (sans dimension), q est la vitesse de Darcy (m/s), D est le coefficient de dispersion total (comprenant donc la diffusion), X_i est la concentration de l'espèce i (mol/m³) et $\frac{\partial S_i}{\partial t}$ est la variation de concentration de l'espèce i au cours du temps due à des réactions chimiques (i.e. sorption ici).

Dans notre étude, nous n'avons réalisé aucune expérience pour déterminer les paramètres hydrodynamiques de nos systèmes, tel que les coefficients de diffusion et de dispersion. Par conséquent nous nous sommes basés sur des données publiées pour donner des valeurs réalistes à ces paramètres. Typiquement, les coefficients de diffusion varient grossièrement de 10⁻¹⁴ m²/s (pour les milieux les moins perméables) à 10⁻⁴ m²/s (pour les milieux les plus perméables). D'un autre côté, le coefficient de dispersion exprimé en unité de longueur peut varier quant à lui de 0 à 100% de la longueur de la colonne utilisée. Dans cette étude, rappelons que les courbes de percée expérimentales n'apparaissent qu'à des nombres de volume de pore très élevés. En effet, le nombre minimum de volume de pore où elles apparaissent est proche de 200 et est souvent bien supérieur. Ceci suggère que le phénomène de retard observé ne résulte pas d'un contrôle hydrodynamique, tel que la diffusion et la dispersion. En conséquence, le choix des valeurs de ces deux paramètres n'affectera pas significativement les courbes de sorption calculées.

Les courbes de percée théoriques ont donc été calculées par un modèle couplé chimie-transport avec une description de l'interface de type DDLM. Le tableau 7.4 présente les paramètres du modèle couplé pour la sorption des 14 terres rares sur le basalte, dans le cas de la percolation réalisée à $I=0,5$ M et 25°C. Toutes les courbes de percée ont été calculées avec le code PHREEQC[®] (Parkhurst, 1995) et le tableau 7.4 reporte en fait les paramètres contenus dans le fichier d'entrée utilisé par ce code.

```

SURFACE_MASTER_SPECIES
Basalte      SOH
Basalte      NaX

SURFACE_SPECIES
H+ + SOH = SOH2+
log_k      5.7
SOH = SO- + H+
log_k     -11.5

SOH + La+3 = SOLa+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Ce+3 = SOCe+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Pr+3 = SOPr+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Nd+3 = SONd+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Sm+3 = SOSm+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Eu+3 = SOEu+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Gd+3 = SOGd+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Tb+3 = SOTb+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Dy+3 = SODy+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Ho+3 = SOHo+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Er+3 = SOEr+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Tm+3 = SOTm+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Yb+3 = SOYb+2 + H+
log_k      0.5
SOH + Lu+3 = SOLu+2 + H+

XNa + H+ = XH + Na+
log_k      3

3XNa + La+3 = X3La + 3Na+
log_k      9
3XNa + Ce+3 = X3Ce + 3Na+
log_k      9
3XNa + Pr+3 = X3Pr + 3Na+
log_k      9
3XNa + Nd+3 = X3Nd + 3Na+
log_k      9

```

```

3XNa + Sm+3 = X3Sm + 3Na+
log_k      9
3XNa + Eu+3 = X3Eu + 3Na+
log_k      9
Gd+3 + 3XNa = X3Gd + 3Na+
log_k      9
3XNa + Tb+3 = X3Tb + 3Na+
log_k      9
3XNa + Dy+3 = X3Dy + 3Na+
log_k      9
3XNa + Ho+3 = X3Ho + 3Na+
log_k      9
3XNa + Er+3 = X3Er + 3Na+
log_k      9
3XNa + Tm+3 = X3Tm + 3Na+
log_k      9
3XNa + Yb+3 = X3Yb + 3Na+
log_k      9
3XNa + Lu+3 = X3Lu + 3Na+
log_k      9

SOLUTION 0
temp      25
pH        5.8
pe        4
redox     pe
units     mol/l
density   1
Cl(1)    0.5 charge
Na        0.5

La(3)     72 ug/l
Ce(3)     70 ug/l
Pr(3)     69 ug/l
Nd(3)     66 ug/l
Sm(3)     65 ug/l
Eu(3)     63 ug/l
Gd(3)     67 ug/l
Tb(3)     62 ug/l
Dy(3)     61 ug/l
Ho(3)     61 ug/l
Er(3)     61 ug/l
Tm(3)     60 ug/l
Yb(3)     57 ug/l
Lu(3)     58 ug/l
-water    1 # kg

SOLUTION 1-10
temp      25
pH        5.8

```

```

pe      4
redox   pe
units   mol/l
density 1
Na      0.5
Cl(1)   0.5 charge
-water  1 # kg

SURFACE 1-10
SOH 9.92e-006moles 1.8m2/g 1.4g
XNa 0.000129moles

TRANSPORT
-cells      10
-shifts     100
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-lengths    10*0.0175
-dispersivities 10*0.00175
-diffusion_coefficient 1e-010
-print_cells 10
-print_frequency 10
-punch_cells 10
-punch_frequency 4
-warnings   true
-end

SELECTED_OUTPUT
-file      essai manu.xls
-time      true
-pH        true
-pe        false
-totals    La(3) Eu(3) Yb(3)
-molalities SOEu+2 X3Eu
END

```

Tableau 7.4 : Paramètres du modèle couplé chimie transport utilisé pour interpréter les données de percolation obtenues à I=0,5M et 25°C.

La figure 7.10 présente les courbes de percées calculées par le modèle précédemment décrit en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour les deux percolations menées à $I=0,5$ M et $0,025$ M à 25°C . Pour une question de clarté, nous avons choisi de ne représenter les courbes de percées que pour trois éléments : La, Eu et Yb.

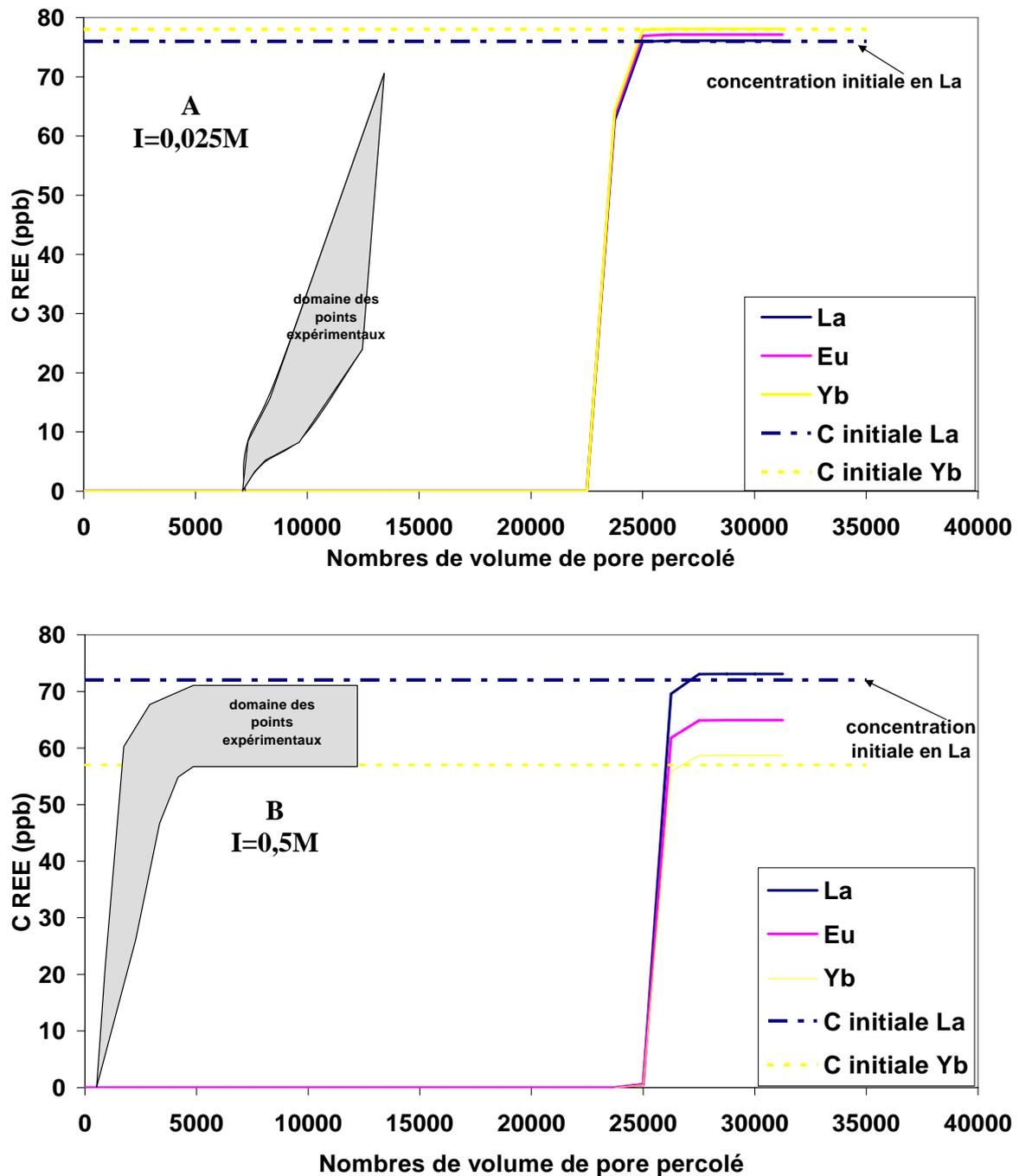


Figure 7.10 : Courbes de percée calculées pour le lanthane, l'euprimum et l'ytterbium en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour les expériences à 25°C et pour : (A) $I=0,025\text{M}$; (B) $I=0,5\text{M}$. Les domaines des points expérimentaux sont également reportés.

Les courbes de percée calculées à $I=0,025$ M et $0,5$ M apparaissent à des nombres de volume de pore d'environ 23000 et 25000 respectivement (voir figure 7.10). Par conséquent, ceux-ci sont très nettement supérieurs à ceux obtenus expérimentalement, à savoir 200 à $I=0,5$ M et 7300 à $I=0,025$ M. Rappelons que le volume de pore de nos colonnes est d'environ 0,32 ml et le débit utilisé de 0,7 ml/min. Connaissant les concentrations initiales en terres rares introduites (voir tableau 7.2) et la masse de basalte dans la colonne, un calcul simple permet d'obtenir le nombre total de moles de terres rares retenues dans les colonnes, et donc les teneurs du basalte en terres rares en fin de percolation. Ce calcul a été réalisé à la fois pour les données expérimentales et les résultats provenant du modèle. Des données expérimentales, nous avons calculé que $16\mu\text{mol/g}$ ($I=0,025$ M) et $0,4\mu\text{mol/g}$ ($I=0,5$ M) étaient retenues dans les colonnes alors que le modèle amène à des valeurs de 34 et $45\mu\text{mol/g}$ respectivement. Nous constatons que les valeurs théoriques sont relativement proches des valeurs des densités de site utilisées dans le modèle alors que les valeurs réellement mesurées sont bien inférieures. Par conséquent, la faible rétention des terres rares par rapport à la prédiction du modèle peut s'expliquer par :

- des contraintes cinétiques d'adsorption. Rappelons que le volume de pore est renouvelé toutes les 27 secondes environ.
- la nature même des réactions mises en jeu qui peut être différente lors d'expériences batch et en colonne.

La première hypothèse est sûrement la plus probable lorsque l'on compare le temps de résidence du volume de pore dans les colonnes à la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption en batch (3 heures à 3 jours selon les auteurs). Cet aspect mériterait d'être développé dans une étude ultérieure. Néanmoins, nos résultats illustrent l'importance que peut revêtir la cinétique dans des phénomènes de transport réactif. Le paramètre important est le rapport entre le temps de résidence du volume de pore et la vitesse de la réaction chimique. Dans le cas présent, bien que l'adsorption soit généralement qualifiée de rapide, nous pouvons penser que sa cinétique doit être prise en compte en raison de la valeur très faible du temps de résidence du volume de pore dans les colonnes.

Dans les cas des réactions de désorption, pour lesquelles nous avons montré qu'elles pouvaient être beaucoup plus lentes (chapitre 4), les contraintes cinétiques seront à prendre en compte pour des temps de résidence plus importants. À noter que pour la désorption, on se situe dans un scénario de propagation d'un front de pollution, avec adsorption en aval et désorption en amont, ce qui n'a pas été testé ici dans les expériences de percolation.

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail était d'évaluer l'effet de la température sur la sorption de différents cations (Cs^+ , Ni^{2+} et Ln^{3+}) sur les minéraux argileux. La démarche a consisté dans un premier temps en une quantification macroscopique de la sorption en température. Puis, en vue d'une modélisation thermodynamique de la sorption des ions Ln^{3+} , une étude des propriétés acido-basiques des surfaces des minéraux argileux utilisés a été effectuée. De plus, toujours dans le souci de contraindre un modèle de sorption des ions Ln^{3+} sur les argiles, une étude spectroscopique des ions sorbés a été réalisée. Enfin, comme perspective à ce travail, nous avons voulu savoir si un modèle de sorption d'ions Ln^{3+} sur un basalte obtenu à partir d'expériences batch pouvait interpréter des données de sorption obtenues lors d'expériences de percolation.

La quantification macroscopique de la sorption en température a nécessité au préalable la validation d'un certain nombre de protocoles expérimentaux dont celui utilisé pour les expériences menées à 150°C. Nous nous sommes ensuite attachés à déterminer les coefficients de distribution du césium, nickel et lanthanides en fonction de plusieurs paramètres physicochimiques, tels que le pH, la force ionique et bien entendu la température. De plus, nous avons testé la réversibilité des réactions de sorption en introduisant des déséquilibres entre le solide et la solution, soit modérés (par chute de concentration), soit plus importants par chute du pH. Les résultats ont montré que la cinétique de désorption des espèces sorbées sur les sites de bordure est faible pour des déséquilibres modérés.

L'effet de la température sur la sorption du césium n'a été mis clairement en évidence que dans quelques cas, et de ce fait, les enthalpies de sorption de cet élément se sont révélées très faibles et comprises entre 0 et $-28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En revanche, des réactions clairement endothermiques, avec des enthalpies comprises entre 0 et $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont pu être mesurées pour les réactions de sorption de Ni^{2+} et de Ln^{3+} . Cependant, une des questions a été de savoir si les enthalpies estimées reflétaient réellement l'effet thermique des réactions de sorption ou si elles n'étaient pas en fait que l'effet de la température sur les propriétés acido-basiques des surfaces argileuses.

Après avoir justifier du choix du titrage continu pour acquérir des données acido-basiques des surfaces des minéraux argileux, nous avons pu mettre en évidence que les courbes de titrages obtenues étaient clairement différentes de celles obtenues habituellement pour des minéraux ne possédant pas de charge permanente, tels que les oxydes par exemple. De ce fait, nous avons donc pu vérifier que les modèles simples de complexation de surface ne pouvaient

interpréter de telles données puisqu'ils n'intégraient pas de charge structurale négative. Pour la montmorillonite-Na et la kaolinite, le modèle d'acido-basicité que nous avons proposé permet d'intégrer à la fois les réactions classiques de protonation/déprotonation des sites aluminols et silanols mais aussi les réactions permettant de compenser les charges structurales. Ces dernières réactions sont particulièrement dépendantes du pH et de la force ionique. L'effet de la température sur ces résultats a été en revanche relativement peu marqué. En effet, nos expériences n'ont pas pu mettre en évidence de variation du point de charge nulle des deux minéraux argileux étudiés avec la température, tout du moins entre 25°C et 60°C. Une légère augmentation de la densité surfacique en proton lorsque la température augmente a pu néanmoins être mesurée pour les deux minéraux, sans pour autant que ces variations expliquent à elles seules les enthalpies positives de sorption du nickel et des lanthanides.

En raison du nombre important des sites présents à la surface des minéraux argileux et à cause des hypothèses trop nombreuses quant à la nature des équilibres de sorption, une étude de sorption des ions Eu^{3+} sur les argiles a été menée en utilisant la SLRT de 25 à 150°C. Les résultats ont permis de définir de manière qualitative les équilibres de sorption. Nous avons montré dans un premier temps que deux sites de nature différente étaient réactifs vis à vis de la sorption des ions Eu^{3+} , et ce quels que soient le minéral argileux et la température étudiés. Dans nos conditions expérimentales, les seuls sites réactifs identifiés, pour la sorption, ont été les sites aluminols et les sites interfoliaires. Un point important est donc que les sites silanols n'ont pas été identifiés comme réactifs pour la sorption, tout du moins pour des $\text{pH} < 7$. De plus, un autre résultat significatif de ce travail a été la mise en évidence des mêmes sites à toutes les températures, y compris à 150°C ainsi que l'augmentation de la contribution de l'euporium sorbé sur les sites aluminols lorsque le pH augmente. Par conséquent, seule une réaction de complexation de surface sur les sites aluminols et une réaction d'échange sur les sites interfoliaires ont été prises en compte dans la modélisation de la sorption. En revanche, il ne nous a pas été possible de déterminer la stoechiométrie exacte des complexes de surface formés. Ceci pourrait être éventuellement réalisés par une étude EXAFS.

La modélisation des données de sorption des ions Eu^{3+} sur les minéraux argileux à plusieurs températures a pu être contrainte de manière la plus complète possible par les résultats de l'étude structurale et la modélisation des données d'acido-basicité des surfaces des argiles étudiées. Cependant, il est vrai que nous n'avons pu répondre à toutes les questions relatives aux mécanismes étudiés, en particulier en ce qui concerne les propriétés acido-basiques des

surfaces argileuses à des températures supérieures à 60°C. Le faible effet de température observé sur les propriétés acido-basiques des minéraux argileux entre 25 et 60°C, nous laisse penser que ce ne sera pas leurs seules variations qui interpréteront le décalage des courbes de sorption vers les pH acides lorsque la température augmente. Par ailleurs, afin de contraindre dans l'avenir un modèle de sorption de Ni²⁺ sur les argiles en température, il serait intéressant d'utiliser des outils spectroscopiques adaptés à cet élément (EXAFS).

Enfin, la dernière partie de ce travail a consisté à confronter les résultats donnés par un modèle couplé chimie-transport, dont la partie chimie a été établie selon la même approche que celle utilisée dans les chapitres précédents, avec des données de sorption obtenues par des expériences de percolation. Grâce à une coopération avec l'Université de Porto Alegre au Brésil, de telles expériences ont pu être réalisées sur un basalte, dont la spéciation de surface n'est pas fondamentalement différente de celle des minéraux argileux. Les expériences de percolation nous ont permis de mettre en évidence une sorption préférentielle des terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères, comme Coppin et al. (2002) l'avaient précédemment mis en évidence sur les argiles par des expériences batch. Cette étude a montré que ce fractionnement avait lieu en milieu neutre et quelles que soient les conditions de forces ioniques ($0,025M < I < 0,5M$) et de température ($25^{\circ}C < T < 80^{\circ}C$). Par ailleurs, il s'est avéré que les courbes de percées calculées par le modèle chimie-transport n'étaient pas en accord avec les courbes de percée expérimentales. Afin d'améliorer l'interprétation de ces courbes de percée expérimentales, la prise en compte d'une cinétique de sorption, rarement prise en compte à l'heure actuelle, est un des objectifs du travail qui reste à mener.

Au final, ce travail a permis d'améliorer la connaissance des mécanismes de sorption des métaux sur les minéraux argileux, ainsi que la modélisation numérique que l'on en fait. Du point de vue des scénarios de stockage des déchets radioactifs, les résultats montrent que l'augmentation de température du champ proche, due à l'exothermicité des colis, au pire n'affectera pas l'effet retard dû à la sorption sur la barrière ouvragée, au mieux l'améliorera.

Références Bibliographiques

Aagard P., 1974. Rare earth elements adsorption on clay minerals. Bulletin du Groupement français des argiles, 26 : 193-199.

Aja S.U., 1998. The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25°C. Clays Clay Minerals 46, 103-109.

ANDRA, 2005. La charge thermique d'un stockage – Site de Meuse/Haute-Marne. Rapport technique, n° C.NT.ASIT.03.118.

ANDRA, 2005. Base de données thermodynamique ThermoChimie. Rapport, n° C.RP.ASTR.04.0032.

Angove M.J., Johnson B.B. and Wells J.D., 1998. The influence of temperature on the adsorption of cadmium (II) and cobalt (II) on kaolinite. J. Colloid Interf. Sc. 204, 93-103.

Aries S., Valladon M., Polve M. and Dupre B., 2000. A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. Geostandards Newsletter: The journal of Geostandards and Geoanalysis 24, 19-31.

Avena M. J. and De Pauli C. P., 1998. Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. J. Colloid Interf. Sci., 202: 195-204.

Avena M.J., Mariscal M.M. and De Pauli C.P., 2003. Proton binding at clay surfaces in water. Applied Clay Science, 24 : 3-9.

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

Balistreri L.S., Brewer P.G. and Murray J.W., 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. Deep-Sea Res. 28A, 101-121.

Bar-Yosef B., Kafkafi U., Rosenberg R. and Sposito G., 1988. Phosphorous adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effects of equilibration time, ionic strength, and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1580-1585.

Bau M., Koschinsky A., Dulski P. and Hein J.R., 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 : 1709-1525.

Bau M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide : Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 : 67-77.

Bauer A., 1997. Etude du comportement des smectites et de la kaolinite dans des solutions potassiques (0,1-4M). Ph. D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 310p.

Berger G., Beaufort D. and Lachapagne J.C., (2002). Experimental dissolution of sanidine under hydrothermal conditions: mechanism and rate. *Am. J. Sci.* 302, 663-685.

Blesa M.A., Figliolia N.M., Maroto A.J.G. and Regazzoni A.E., 1984. The influence of temperature on the interface magnetite—aqueous electrolyte solution. *J. Colloid Interf. Sci.* 101, 410-418.

Bolland, M.D.A., Posner, A.M. and Quirk, J.P., 1976. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Australia Journal of Soil Research*, 14: 197-216.

Bonnot-Courtois C. et Jaffrezic-Renault N., 1982. Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay Minerals* 17, 409-420.

Bouchet A., Meunier A. and Sardini P., 2000. Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction X. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Mem. 23, 136p. Pau 2000.

Bradbury M.H. and Baeyens B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modeling. *J. Contam. Hydro.*, 27, 223-248.

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

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

Bradbury M.H. and Baeyens B., 2005. Modeling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 875-892.

Brady P.V., 1992. Silica surface chemistry at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2941-2946.

Brady P.V. and Walther J.V., 1992. Surface chemistry and silicate dissolution at elevated temperatures. *Amer. J. Sci.* 292, 639-658.

Brady P.V., 1994. Alumina surface chemistry at 25, 40, and 60°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1213-1217.

Brady, P.V., Cygan, R.T. and Nagy, K.L., 1996. Molecular controls on kaolinite surface charge. *J. Colloid Interf. Sci.*, 183: 356-364.

Bruque S., Mozas T. and Rodriguez A., 1980. Factors influencing the retention of lanthanides ions by montmorillonite. *Clay Minerals* 15, 413-420.

Byrne R.H. and Kim K-H, 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 54 : 2645-2656.

Caillère S., Henin S. et Rautureau M., 1982a. Minéralogie des argyles: 1. Structure et propriétés physico-chimiques. Actualités scientifiques et agronomiques de l'INRA. Masson, 184 pp.

Cama J., Metz V. and Ganor J, 2002. The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidific conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 3913-3926.

Castet S., Dandurand J.L., Schott J. and Gout R. 1993 Boehmite solubility and aqueous aluminium speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): experimental study and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4869-4884.

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

Chung, K.H., Klenze, R., Park, K.K., Paviet-Hartmann, P. and Kim, J.I., 1998. A study of the Surface Sorption Process of Cm(III) on Silica by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (I). *Radiochimica Acta*, 82: 215-219.

Comans R.N.J., Haller M. and Preter P.D., 1991. Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 5, 433-440.

Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S. and Loubet M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182, 57-68.

Coppin F., 2002. Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite, a 25°C. Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 244p.

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

Dähn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schelgel M.L., Baeyens B., Bradbury M.H. and Morales M., 2002. Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A

kinetic study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2335-2347.

Davies J.A. and Leckie J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interf. Sci.* 67, 90-107.

Deberdt S., Castet S., Dandurand J.L., Harrichoury J.C. and Louiset I., 1998. Experimental study of La(OH)₃ and Gd(OH)₃ solubilities (25 to 150°C), and La-acetate complexing (25 to 80°C). *Chemical Geology* 151, 349-372.

Deberdt S., 2000. Etude expérimentale de la complexation aqueuse des terres rares avec les ions hydroxydes et les anions organiques légers (25-150°C) - Modélisation thermodynamique. Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 153p.

Decarreau A. 1985 Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1537-1544.

Delisée A., 1998. Etude expérimentale, modélisation et optimisation de la rétention du césium sur les matériaux argileux. Ph. D. Thesis, Université Reims Champagne-Ardenne, Reims, France, 189p.

Du Q., Sun Z., Forsling W. and Tang H., 1997. Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 221-231.

Duc M., 2002. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes de fer. Ecole Centrale Paris, 378 pp.

Duc M., 2004. Communication personnelle.

Duc M., Thomas F., Gaboriaud F., 2005. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1- Literature review. *J. Colloid Interf. Sci.* 289, 139-147.

Dzombak D.A. and Morel F.M.M., 1990. Surface complexation modeling hydrous ferric oxide, Wiley-Interscience, New York.

Echeverria J., Indurain J., Churio E. and Garrido J., 2003. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 00, 1-13.

Fischer A., 2004. Etude des améthystes des Basaltes du Bassin de Parana (Brésil) et sa contribution pour leur genèse. Thèse de l'Université P. Sabatier (Toulouse III, France) et de l'UFRGS (Porto Alegre, Brésil). 159 p.

Fletcher P. and Sposito G., 1989. The chemical modeling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Minerals* 24, 375-391.

Fournier P., 2002. Influence des acides organiques et des argiles sur la mobilité du plomb et du strontium dans les milieux naturels. Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 207p.

Fox L.E., 1992. The geochemistry of arsenate in river water. Abstracts, 203rd Natl. Meet. Amer. Chem. Soc.

Fuller C.C., Davies J.A. and Waychunas G.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite : Part 2 ; Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 2271-2282.

Ganor J., Cama J. and Metz V., 2003. Surface protonation data of kaolinite-reevaluation based on dissolution experiments. *J. Colloid Interf. Sci.*, 264: 67-75.

Gaucher E., Claude L., Pitsch H., Ly J., 1998. Influence of temperature on the sorption isotherm of potassium on a montmorillonite. *Water Rock Interaction*, pp. 931-934.

German C.R., Klinkhammer G.P., Edmond J.M., Mitra A. and Elderfield H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* 345, 516-518.

Gorgeon L., 1994. Contribution a la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Ph. D. Thesis, Université Paris 6, France, 201p.

Goutelard F., 2004. Communication personnelle.

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

Guillaud A., Morel J.P., Hurel C., Marmier N. et Morel N., 2003. Effect of temperature on the sorption of radioelements on bentonite: experiments and modelling. Conference of MRS, Kalmar, Suède, June 15/18 2003.

Gutierrez M. and Fuentes H.R. 1996 A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by caesium sorption. Applied Clay-Science 11, 11-24.

Guy C., 1989. Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales deduits du comportement de verres basaltiques et de calcites déformées. Ph. D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 188p.

Hayes K.F. and Leckie J.O., 1987. Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. J. Colloid Interf. Sci. 115, 564-572.

Helfferich F., 1962. Ion exchange - Mc Graw Hill – New York.

Helgeson H.C., Kirkham D.H. and Flowers G.C. 1981 Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperature; IV. calculation of the activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. Am. J. Sc. 281, 1249-1516.

Herbelin A.L. and Westall J.C., 1996. FITEQL version 3.2, a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis.

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. and Bolt G.H., 1989. Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. *J. Colloid Interf. Sci.* 133, 91-117.

Hiemstra T., Venema P. and Van Riemsdijk, 1996. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr)oxides: the bond valence principle. *J. Colloid Interf. Sci.* 184, 680-692.

Hochella M.F. and White A.F., 1990. *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol.23. mineralogical Society of America, Washington, USA.

Horrocks Jr., W.D.W. and Sudnick, D.R., 1979. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 101: 334-340.

Hu Y. and Liu X., 2003. Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, 16: 1279-1284.

Huang C.P., 1971. The chemistry of the aluminium oxide-electrolyte interface. Ph. D. Thesis, Harvard University.

Huang C.P. and Stumm W., 1973. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. *J. Colloid Interf. Sci.*, 43: 409-420.

Huertas F. J., Chou L. and Wollast R., 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 62: 417-431.

Hughes S.R., Nguyen T.N, Capobianco J.A. and Peslherbe G.H., 2005. A theoretical study of trivalent lanthanide ion microsolvation in water clusters from first principles *Intern. Journ. of Mass Spectro.* 241, 283-294.

Hussain S.A., Demirci S. and Ozbayoglu G., 1996. Zeta potential measurements on three clays from turkey and effects of clays on coal flotation. *J. Colloid Interf. Sci.* 184, 535-541.

Johnson J.W., Oelkers E.H. and Helgeson H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molars thermodynamic properties of minerals; gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C. *Computer Geosciences* 18, 899-947.

Kagi H., Dohmoto Y., Takano S. and Masuda A., 1993. Tetrad effect in lanthanide partitioning between calcium sulfate crystal and its saturated solution. *Chemical Geology*, 107 : 71-82.

Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z. and Lovgren L., 1999. Strontium sorption on hematite at elevated temperatures. *J. Colloid Interf. Sci.* 220, 419-728.

Kimura, T., Choppin, G.R., Kato, Y. and Yoshida, Z., 1996. Determination of the Hydration Number of Cm(III) in Various Aqueous Solutions. *Radiochimica Acta*, 72: 61-64.

Kimura, T. and Kato, Y., 1998. Luminescence study on the inner-sphere hydration number of lanthanide (III) ions in concentrated aqueous salt solutions in fluid and frozen states. *Journal of Alloys and Compounds*, 278: 92-97.

Kimura T., Nagaishi R., Arisaka M., Ozaki T. and Yoshida Z., 2002. Instrumental development for spectroscopic speciation of f-elements in hydrothermal solutions: luminescence properties of lanthanide (III) ions. *Radiochim. Acta*, 90: 715-719.

Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O. and Yoshida Z., 2004. Speciation study on uranium (VI) hydrolysis at high temperatures and pressures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004 : 277-282.

Kita H., Henmi N., Shimazu K., Hattori H. and Tanabe K., 1981. Measurement of acid-base properties on metal oxide surfaces in aqueous solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 77: 2451-2463.

Koeppenkastrop D. and De Carlo E.H., 1992. Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles : An experimental approach. *Chemical Geology*, 95 : 251-263.

Komarneni S., 1979. Cesium sorption by clay minerals and shales at elevated temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 397-400.

Komarneni S. and Roy D.M., 1980. Hydrothermal effects on cesium sorption and fixation by clay minerals and shales. *Clays Clay Minerals* 28, 141-148.

Kosmulski, M., 1997. Adsorption of Trivalent Cations on Silica. *J. Colloid Interf. Sci.*, 195: 395-403.

Koning A.D. and Comans R.N.J., 2004. Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 2815-2823.

Kowal-Fouchard A., 2002. Etude des mécanismes de rétention des ions U(IV) et Eu(III) sur les argiles : influence des silicates. Ph. D. Thesis, Université Paris Sud, France, 330p.

Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E., Marmier N., Fromage F. and Ehrhardt J.J., 2004. Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. *New. J. Chem.*, 28 : 864-869.

Kraepiel A.M., Keller K. and Morel F.M.M., 1998. On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 32 : 2829-2838.

Kraepiel A. M. L., Keller K. and Morel F. M. M., 1999. A model for metal adsorption on montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 210, 43-54.

Lauber M., Baeyens B. and Bradbury M.H., 2000. Physico-Chemical characterisation and sorption measurements of Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn and Se on OPALINUS CLAY from Mont Terri. Nagra Technical Report NTB 00-11, 78p.

Laufer F., Yariv S. and Steinberd M., 1984. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. *Clay Minerals* 19, 137-149.

Lee J.H. and Byrne R.H., 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1127-1137.

Lim, C.H., Jackson, M.L., Koons, R.D. and Helmke, P.A., 1980. Kaolins: Sources of differences in Cation-exchange capacities and cesium retention. *Clays and Clay Minerals*, 28(3): 223-229.

Liu C., Zachara J.M., Qafoku O. and Smith S.C., 2003. Effect of temperature on Cs⁺ sorption and desorption in subsurface sediments at the Hanford site, USA. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2640-2645.

Ly J., Le Vot J-C et Page J., 1998. Rétention sur des minéraux argileux. Technical report ANDRA 98. 61, 60p.

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

Ma C. and Eggleton R.A., 1999. Surface layer types of kaolinite: A high-resolution transmission electron microscope study. *Clays and Clay Minerals*, 47: 181-191.

Machesky M., Wesolowxki D.J., Palmer D.A. and Ridley M.K., 2001. On the temperature dependence of intrinsic surface protonation equilibrium constants: an extension of the revised MUSIC model. *J. Colloid Interf. Sci.* 239, 314-327.

Masuda A. and Ikeuchi Y., 1979. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.* 13, 19-22.

Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y. and Takenaka T., 1987. Lanthanide tetrad effects in nature : Two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.* 21, 119-124.

Manceau A., Schelgel M.L., Nagy K.L. and Charlet L., 1999b. Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co²⁺ on quartz. *J. Colloid Interf. Sci.* 220, 181-197.

Maza-Rodriguez J., Olivera-Pastor P., Bruque S. and Jimenez-Lopez A., 1992. Exchange selectivity of lanthanide ions in montmorillonite. *Clay Minerals* 27, 81-89.

Meier L. P. and Kahr G., 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47, 386-388.

Miller S.E., Heath G.R., and Gonzales R.D., 1982. Effects of temperature on the sorption of lanthanides by montmorillonite. *Clays Clay Minerals* 30, 111-122.

Miller S.E., Heath G.R., and Gonzales R.D., 1983. Effects of pressure on the sorption of Yb by montmorillonite. *Clays Clay Minerals* 31, 17-21.

Missana T. and Adell, A., 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid Interf. Sci.* 230, pp. 150–156.

Moulin C., Wei J., Van Iseghem P., Laszak I., planque G. and Moulin V., 1999. Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, 396 : 253-261.

Mustapha S., Dilara B., Neelofer Z., Naeem A. and Tasleem S., 1998. Temperature effect on the surface charge properties of γ -Al₂O₃. *J. Colloid Interf. Sci.* 204, pp. 284–293.

Nagasaki S., Tanaka S. and Suzuki A., 1997. Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanides. *Journal of Nuclear Materials* 244, 29-35.

Parkhurst D.L., 1995. User's guide to PHREEQC-A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. 95-4227. U.S. Geological Survey, Lakewood, CO.

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

Planque G., Moulin V., Toulhoat P. and Moulin C., 2003. Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, 478: 11-22.

Pierce M.L. and Moore C.B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.*, 16, 1247-1253.

Pytte A.M. and Reynolds R.C., 1989. The thermal transformation of smectite to illite. In thermal history of sedimentary basins: methods and case history. In: Naesser Mc Culloh, Editor, Springer Verlag, pp. 133–140.

Rabung, T., Stumpf, T., Geckeis, H., Klenze, R. and Kim J.I., 2000. Sorption of Am(III) and Eu(III) onto γ -alumina: experiment and modelling. *Radiochimica Acta*, 88: 711-716.

Rimstidt J. D. and Barnes H.L., 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1683-1699.

Ruaya J.R. and Seward T.M., 1987. The ion-pair constant and other thermodynamic properties of HCl up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 121-130.

Satmark B. and Albinsson Y., 1993. Sorption of fission products on colloids made of naturally occurring minerals and stability of these colloids. *Radiochimica Acta* 58/59, 155-162.

Sauzéat E., Guillaume D., Neaman A., Peiffert C., Ruck R., Dubessy J., Cathelineau M., Villieras F. and Yvon J., 2002. Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80. Interne report ANDRA C RP 0LEM 01-001.

Scheidegger A.M., Lamble G.M. and Sparks D.L., 1997. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxyde phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *J. Colloid Inter. Sci.* 186, 118-128.

Scheidegger A.M., Strawn D.G., Lamble G.M. and Sparks D.L., 1998. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminium oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2233-2245.

Schlegel, M.L., Charlet, L. and Manceau, A., 1999b. Sorption of metal ions on Clay Minerals. II Mechanism of Co Sorption on Hectorite at high and low Ionic strength and impact on the sorbent stability. *J. Colloid Interf. Sci.*, 220: 392-405.

Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D. and Hazemann J.L., 2001. Sorption of metal ions on clay minerals. 3. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4155-4170.

Schindler P.W. and Kamber H.R., 1968. Die acidität von silanol gruppen. *Hel. Chim. Acta*, vol. 51, pp. 1781-1786.

Schindler P.W. and Gamsjager H., 1972. Acid-base reactions of the TiO₂ (Anatase) water interface and the point of the zero charge of TiO₂ suspensions. *Kolloid Z.Z. Polymere*, vol. 250, pp. 759-763.

Schindler P.W., Furst B., Dick R. and Wolf P.U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *J. Colloid Interf. Sci.*, 55: 469-475.

Schindler P.W., Liechti P. and Westall J.C., 1987. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Neth J. Agric. Sci.*, 35: 219-230.

Schroth B.K and Sposito G., 1997. Surface charge properties of kaolinite, Clays and Clay Minerals 45, pp. 85–91.

Shen J., Ebner A.D. and Ritter J.A, 1999. Points of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Silica–Magnetite Composite Oxides. *J. Colloid Interf. Sci.*, 214 : 333-343.

Sinitsyn V.A., Aja S.U., Kulik D.A. and Wood S.A., 2000. Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite: I. Results of an experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 182-194.

Sondi I., Stubicar M. and Pravdic V., 1997. Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball mining. *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, 127 : 141-149.

Sposito G., 1980. Deviation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 652.

Sposito G., 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.

Strickland J.D.H. and Parsons T.R., 1972. Determination of reactive silicate. In a Practical Handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada Bull.

Stumm W., 1987. *Aquatic surface chemistry – Chemical processes at the particles-water interface*, Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, New York.

Stumm W., 1991. *Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems*, Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, New York.

Stumpf, T., Rabung, T., Klenze, R., Geckeis, H. and Kim, J.-I., 2001. Spectroscopic study of Cm (III) Sorption onto Y-Alumina. *J. Colloid Interf. Sci.*, 238: 219-224.

Stumpf T., Bauer A., Coppin F. and Kim J. I., 2002. Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Sorption of Cm(III) onto Smectite and Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3691-3694.

Sverjensky D.A. and Sahai N., 1998. Theoretical prediction of single-site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 3703-3716.

Tahir S.S and Rauf N., 2003. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. *J. Chem. Thermodynamics* 35, 2003-2009.

Tanger J.C. and Helgeson H.C., 1997. Revised equation of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sc.* 288, 19-98.

Takahashi, Y., Kimura, T., Kato, Y., Minai, Y. and Tominaga, T., 1998. Characterization of Eu (III) Species Sorbed on silica and Montmorillonite by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Radiochimica Acta*, 82: 227-232.

Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M. and Giffaut E. Experimental study of adsorption of Ni^{2+} , Cs^+ and Ln^{3+} onto Na-montmorillonite up to 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.

Thomas F., Michot L.J., Vantelon D., Montarges E., Prélot B., Cruchaudet M. et Delon J.F., 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, 159 : 351-358.

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

Tournassat C., Neaman A., Villieras F., Bosbach D. and Charlet L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* 88(2), 1989-1995.

Tournassat C., Ferrage E., Poinssignon C. and Charlet L., 2004. The titration of clays minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Interf. Sci.*, in press.

Towle S.N., Bargar J.R., Brown G.E. and Parks G.A., 1997. Surface precipitation of Co(II) (aq) on Al_2O_3 . *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 62-82.

Tremillon B., 1965. "Les separations par les resins échangeuses d'ions". Monographie de chimie minérale, Ed. Gauthier-Villiar, Paris.

Turner G. D. et al., 1996. Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3399-3414.

Turner D.R., Pabalan R.T. and Beretti F.P., 1998. Neptunium (V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study. *Clays and Clay Minerals* 46, pp. 256-269.

Undabeytia T., Nir S., Rytwo G., Morillo E. and Maqueda C., 1998. Modeling adsorption-desorption processes of Cd on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 46, 423-428.

Van der Lee J. and De Windt L., 2002. CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Users Manuals Nr. LHM/RD/02/13. Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Wang X.K., Dong W.M., Dai X.X., Wang A.X., Du J.Z. and Tao Z.Y., 2000. Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes*, 52: 165-173.

Wanner H., Albinson Y., Karnland O., Wieland E., Wersin P. and Charlet L., 1994. The acid/base chemistry of Montmorillonite. *Radiochimica Acta*, 66/67: 157-162.

Ward D. B. and Brady P. V., 1998. Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 46: 453-465.

Venema P. Hiemstra T., Weider P.G. and Van Riemsdijk W.H., 1998. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr)oxides : Application to Iron (Hydr)oxides. *J. Colloid Interf. Sci.* 198, 282-295.

Wesolowski D.J. and Palmer D.A., 1994. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2947-2969.

Wieland E. and Stumm W., 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3357-3363.

Wimmer, H., Klenze, R. and KIM, J.I., 1992. A study of Hydrolysis Reaction of Curium (III) by Time resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *Radiochimica Acta*, 56: 79-83.

Wood S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.* 88, 99-125.

Liste des tableaux

Tableau 0.1 : Classement des différents types de déchets radioactifs en fonction de leur activité.....	11
Tableau 3.1: Constantes thermodynamiques utilisées pour déterminer la spéciation aqueuse du nickel et de l'euporium, à 25°C.....	60
Tableau 3.2 : Constantes thermodynamiques utilisées pour déterminer la spéciation aqueuse des terres rares et du nickel, en fonction de la température.	61
Tableau 3.3 : Teneurs (ppm) en césium, nickel et europium de la bentonite MX-80 (Sauzeat et al., 2002).....	73
Tableau 4.1 : Enthalpies apparentes de sorption de Cs ⁺ , Ni ²⁺ et Eu ³⁺ sur une montmorillonite-Na calculées à partir des Kd obtenus entre 25 et 150°C.	105
Tableau 4.2 : Enthalpies apparentes d'adsorption de métaux mono et bivalents sur différents minéraux.....	106
Tableau 5.1 : Paramètres des modèles d'acido/basicité proposés, à 25°C, par Bradbury et Baeyens (1997) et Wanner et al. (1994) pour une montmorillonite.....	127
Tableau 5.2 : Paramètres des modèles d'acido/basicité proposés par Kraepiel et al. (1998), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004) pour modéliser les courbes de titrage acide/base d'une montmorillonite-Na.	132
Tableau 5.3 : Paramètres du modèle d'acido-basicité proposé dans cette étude pour modéliser les courbes de titrage acide/base obtenues à 25 et 60°C avec la montmorillonite-Na et la kaolinite.....	136
Tableau 6.1 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons analysés par SLRT.....	150
Tableau 6.2 : Caractéristiques des échantillons d'oxydes simples sorbés en europium et temps de vie associés.	154
Tableau 6.3 : Réactions et constantes d'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux prises en compte dans cette étude.....	158
Tableau 6.4 : Comparaison des log Kd calculés expérimentalement avec ceux obtenus à l'aide du modèle pour les échantillons analysés en SLRT.....	162
Tableau 7.1 : Composition chimique (A) et concentrations en terres rares (B) du basalte étudié (Fischer, 2004).	172
Tableau 7.2 : Caractéristiques physicochimiques des solutions d'entrées utilisées lors des expériences de percolation sur le basalte.	174

Tableau 7.3 : Paramètres utilisés pour la modélisation des données de sorption de l'euporium sur le basalte.	187
Tableau 7.4 : Paramètres du modèle couplé chimie transport utilisé pour interpréter les données de percolation obtenues à I=0,5M et 25°C.....	191

Liste des figures

Figure 0.1 : Schéma simplifié d'un stockage de déchets nucléaires pour combustibles usés en formation géologique profonde.....	13
Figure 0.2 : Evolution thermique du Callovo-Oxfordien en fonction du temps, dans le cas d'un stockage de colis de combustibles usés (d'après ANDRA, 2005).....	14
Figure 1.1 : Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle à capacité constante.	27
Figure 1.2: Distribution des charges à l'interface solide/solution et variation du potentiel en fonction de la distance par rapport au solide dans le cas du modèle de la double couche diffuse.....	28
Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure d'une kaolinite.....	30
Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	31
Figure 1.5 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.	32
Figure 2.1 : Comparaison des densités surfaciques de protons de différentes kaolinites, mesurées par divers auteurs en fonction du pH, à 25°C et pour une force ionique de 0,1M.	44
Figure 2.2 : Densités surfaciques de protons d'une montmorillonite, mesurées par Tombacz et al. (2004) en fonction du pH et de la force ionique, à 25°C.....	45
Figure 2.3: Représentation schématique des densités surfaciques de protons d'un oxyde simple en fonction du pH et de la force ionique.	47
Figure 3.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la montmorillonite-Na obtenue en fin de purification de la bentonite MX 80 (raie K_{α} du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air).....	55
Figure 3.2 : Evolution de la concentration en Na^{+} (mol/L) dans la solution surnageante au cours de 7 rinçages successifs de la montmorillonite avec une solution de rinçage 0,01M ($NaClO_4$).....	56
Figure 3.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la kaolinite (raie K_{α} du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air).....	58
Figure 3.4 : Photographie des feuillets de kaolinite vus au Microscope Electronique à balayage.....	59

Figure 3.5 : Spéciation du nickel en fonction du pH, à 25°C, dans une solution aqueuse 0,025M (NaClO ₄) et à l'équilibre avec la pCO ₂ atmosphérique.	62
Figure 3.6 : Spéciation de l'euporium en fonction du pH, à 25°C, dans une solution aqueuse de force ionique 0,025M (NaClO ₄) et à l'équilibre avec la pCO ₂ atmosphérique.	63
Figure 3.7 : Logarithmes des coefficients de distribution en fonction du temps, à 25°C, pour le césium (Delisée, 1998), le nickel (Nagra, 2000) et l'euporium (Coppin et al., 2002) adsorbés sur une montmorillonite.	66
Figure 3.8 : Schéma de l'appareil à filtrer utilisé pour les expériences à 80°C.	68
Figure 3.9 : Schéma de l'appareil à injecter et du réacteur utilisés pour les expériences à 150°C.	70
Figure 3.10 : Evolution de la concentration en silicium dissous en fonction du temps pour des suspensions de montmorillonite-Na, à différents pH et températures.	74
Figure 4.1 : Logarithmes des coefficients de distribution du césium en fonction du pH obtenus à 25°C sur : (A) la montmorillonite-Na à I=0,025 et 0,5M (NaClO ₄) ; (B) la montmorillonite-Na et la kaolinite à I=0,5M (NaClO ₄). [C _S tot]=100 ppb.	83
Figure 4.2 : Comparaison des logarithmes des coefficients de distribution du césium obtenus dans cette étude, en fonction du pH à 25°C, avec des données de la littérature	84
Figure 4.3 : Logarithmes des coefficients de distribution du césium obtenus, en fonction du pH à 25°C, sur la montmorillonite-Na, dans différentes solutions de NaClO ₄ :	85
(A) à I=0,025M ; (B) I=0,5M. [C _S tot]=100ppb.	85
Figure 4.4 : Pourcentages de réversibilité de sorption du césium sur une montmorillonite-Na reportés en fonction du temps pour différents pH à 25 et 80°C.	87
Figure 4.5 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium en fonction du pH sur une montmorillonite-Na, pour I=0,025M et 0,5M (NaClO ₄) à 25°C, et pour [Eu _{tot}]=100 ppb.	88
Figure 4.6 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium, en fonction du pH, obtenus à 25°C avec une montmorillonite-Na et une kaolinite, pour I=0,5M (NaClO ₄) et [Eu] _{tot} =100 ppb.	89
Figure 4.7 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium obtenus, en fonction du pH, à différentes températures, avec la montmorillonite-Na : (A) I=0,025M ; (B) I=0,5M. [Eu] _{tot} = 100 ppb.	90
Figure 4.8 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium sur une kaolinite obtenus à I=0,5M, en fonction du pH, et à différentes températures. [Eu] _{tot} = 100 ppb. .	91

Figure 4.9 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium obtenus en fonction du pH, à 25 et 80°C, sur la montmorillonite par des expériences de sorption et de désorption (I=0,5M). [Eu] _{tot} = 100 ppb.	93
Figure 4.10 : Pourcentages de réversibilité de sorption de l'euporium sur une montmorillonite-Na reportés en fonction du temps pour différents pH, à 25 et 80°C.	94
Figure 4.11 : Effet de la présence ou non des 13 autres lanthanides sur le logarithme du coefficient de distribution de l'euporium, en fonction du pH sur une montmorillonite-Na, pour I=0,5M, à 25 et 80°C. [Eu] _{tot} = 100 ppb.	96
Figure 4.12 : Logarithmes des coefficients de distribution du nickel en fonction du pH, obtenus avec une montmorillonite-Na, à I=0,025M et 0,5M (NaClO ₄), et à 25°C. [Ni] _{tot} =100 ppb.	97
Figure 4.13 : Comparaison des logarithmes des coefficients de distribution du nickel obtenus dans cette étude, en fonction du pH, à 25°C, avec la montmorillonite avec des données de la littérature.	98
Figure 4.14 : Logarithmes des coefficients de distribution du nickel sur une montmorillonite-Na obtenus en fonction du pH, à différentes températures et dans différentes solutions de NaClO ₄ : (A) I=0,025M ; (B) I=0,5M. [Ni] _{tot} =100 ppb.	100
Figure 4.15 : Logarithmes des coefficients de distribution du nickel obtenus avec une kaolinite, en fonction du pH, et à différentes températures, I=0,025M (NaClO ₄). [Ni] _{tot} =100 ppb.	101
Figure 4.16 : Evolution respective des logarithmes des coefficients de distribution du Cs ⁺ , Ni ²⁺ et Eu ³⁺ en fonction de l'inverse de la température, obtenus avec la montmorillonite-Na, à pH=7 et I=0,025M (NaClO ₄) : (A) Cs ⁺ ; (B) Ni ²⁺ ; (C) Eu ³⁺	104
Figure 5.1 : Ecart à l'électroneutralité, ΔQ ^{blanc} (μmol/L), en fonction du pH et de la force ionique, calculé à partir des titrages de l'électrolyte seul, à 25°C.	113
Figure 5.2 : Ecart à l'électroneutralité calculé à partir du titrage de la montmorillonite-Na, à 25°C et I=0,5M. Comparaison entre données brutes et données corrigées du blanc.	114
Figure 5.3 : Logarithmes des concentrations en aluminium dissous en fonction du pH et de la température, mesurées pendant les titrages continus de suspensions à 2,5g/L et I=0,5M, pour : (A) la kaolinite ; (B) la montmorillonite-Na.	116
Figure 5.4 : Effet de la prise en compte de l'hydrolyse de l'aluminium dissous sur l'écart à l'électroneutralité calculé en fonction du pH, à I=0,5M et 25°C, pour la montmorillonite-Na.	117

Figure 5.5 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH, obtenues pour la montmorillonite-Na, à 25°C et dans différentes solutions de NaClO ₄ par : (A) titrages continus ; (B) expériences en batch pour deux durées d'expérience.	119
Figure 5.6 : Densités surfaciques de charges obtenues en fonction du pH, pour la kaolinite, à 25°C par : (A) titrages continus ; (B) expériences en batch pour deux durées d'expérience, à I=0,5M.	121
Figure 5.7 : Densités de charges surfaciques de la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique : (A) à 25°C ; (B) à 60°C.....	122
Figure 5.8 : Densités de charges surfaciques de la kaolinite en fonction du pH et de la force ionique : (A) à 25°C ; (B) à 60°C.....	123
Figure 5.9 : Point de charge nulle de la montmorillonite en fonction du logarithme de la force ionique. Comparaison avec les données de la littérature.	124
Figure 5.10 : Comparaison des densités surfaciques de charges obtenues en fonction du pH à 25 et 60°C, à I=0,5M, pour : (A) la montmorillonite-Na ; (B) la kaolinite.....	125
Figure 5.11 : Densités surfaciques de charges calculées en fonction du pH et de la force ionique pour une montmorillonite, en utilisant le modèle d'interface et les paramètres proposés par : (A) Bradbury et Baeyens (1997) ; (B) Wanner et al. (1994) (voir tableau 5.1).....	129
Figure 5.12 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH, mesurée par divers auteurs pour des minéraux argileux.	130
Figure 5.13 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH et et de la force ionique, pour la montmorillonite-Na. Données expérimentales et courbes calculées : (A) à 25°C (B) à 60°C.....	137
Figure 5.14 : Densités surfaciques de charges en fonction du pH et de la force ionique, pour la kaolinite. Données expérimentales et courbe calculée à I=0,5M : (A) à 25°C ; (B) à 60°C.....	138
Figure 5.15 : Proportions des espèces X ⁻ (A) et XNa (B) par rapport à la CEC, calculées en fonction du pH, pour la montmorillonite-Na, à 25°C et à I=0,5 et 0,025M.....	139
Figure 6.1 : (A) Diagramme énergétique de l'euporium (III) ; (B) Spectre de fluorescence de l'ion Eu ³⁺ en solution en milieu NaClO ₄ , pH=3. $\lambda_{excitation}=393$ nm, précision sur les longueurs d'onde d'émission ± 2 nm	146
Figure 6.2 : Spectres de fluorescence de Eu ³⁺ en solution pour différentes températures (I=0,5M fixée par NaClO ₄ - pH=3). $\lambda_{excitation}=465$ nm, précision sur les longueurs d'onde d'émission ± 2 nm	148

Figure 6.3 : Spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} sorbé sur une montmorillonite-Na pour différentes conditions de pH, dans des suspensions à 25 g/L, $I=0,5\text{M}$ (NaClO_4) et $C_{\text{totEu}}=10^{-5}$ mol/L. $\lambda_{\text{excitation}}=465\text{nm}$, précision sur les longueurs d'onde d'émission ± 2 nm ; (A) à 25°C ; (B) à 150°C.....	151
Figure 6.4 : Temps de vie mesurés sur le système montmorillonite/europium en fonction de la température. Deux temps de vie sont détectés par température. Les temps de vie de Eu^{3+} en solution ainsi que ceux d'espèces sorbées d'euporium sur des sites silanols et aluminols sont également reportés.	155
Figure 6.5 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium adsorbé sur les minéraux argileux en fonction du pH et pour différentes températures, pour $I=0,5\text{M}$ et pour (A) la montmorillonite-Na ; (B) la kaolinite. Points expérimentaux et courbes calculées (sur la base du modèle proposé).	159
Figure 6.6 : Logarithmes des coefficients de distribution de l'euporium, adsorbé sur la montmorillonite-Na, en fonction du pH et pour différentes températures, pour $I=0,025\text{M}$. Points expérimentaux et courbes calculées.	160
Figure 6.7: Diagramme de répartition des espèces sorbées de l'euporium sur la montmorillonite-Na en fonction du pH, pour $I=0,5\text{M}$, à 25°C (A) et 150°C (B).	161
Figure 6.8 : Logarithmes des coefficients de distribution de Eu(III) sorbé sur une montmorillonite-Na en fonction du pH. Points expérimentaux de Bradbury et Baeyens (2002) et Kowall Fouchard (2002) et courbes calculées à partir de notre modèle.....	163
Figure 6.9 : Logarithmes des coefficients de distribution de Eu(III) sorbé sur une montmorillonite-Na en fonction du pH, pour $I=0,5\text{M}$, $m/V=10\text{g/L}$ et $C_{\text{TotEu}}=2.10^{-3}$ mol/L. Points expérimentaux de Kowall Fouchard (2002) et courbe calculée à partir de notre modèle.	164
Figure 7.1 : Logarithmes des coefficients de distribution des lanthanides sur la montmorillonite-Na par numéro atomique croissant pour différents pH et températures et pour une force ionique de : (A) 0,025M ; (B) 0,5M.....	169
Figure 7.2 : Représentation schématique de la région du Parana d'où provient le basalte utilisé pour les expériences de percolation.	171
Figure 7.3 : Concentrations des 14 terres rares dans les échantillons de solution prélevés en sortie de colonne, en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour $I=0,5\text{M}$ à : (A) 25°C ; (B) 80°C.....	176
Figure 7.4 : Pourcentages de sorption des terres rares sur le basalte par numéro atomique croissant pour les percolations menées à $I=0,5\text{M}$ et (A) 25°C : (B) 80°C.....	178

Figure 7.5 : Concentrations des 14 terres rares dans les échantillons de solution prélevés en sortie de colonne en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour $I=0,025M$ à : (A) $25^{\circ}C$; (B) $80^{\circ}C$	180
Figure 7.6 : Pourcentages de sorption des terres rares sur le basalte par numéro atomique croissant pour les percolations menées à $I=0,025M$ et (A) $25^{\circ}C$; (B) $80^{\circ}C$	182
Figure 7.7 : Pourcentages de sorption de l'euporium sur le basalte en fonction du pH, obtenus à partir des expériences en batch réalisées à $25^{\circ}C$ pour $I=0,025M$ et $0,5M$	184
Figure 7.8 : Pourcentages de sorption des 14 lanthanides obtenus par les expériences en batch menées à $25^{\circ}C$, pour divers pH et avec : (A) $I=0,025M$; (B) $I=0,5M$	185
Figure 7.9 : Pourcentages de sorption de l'euporium sur le basalte en fonction du pH, obtenus à partir des expériences en batch réalisées à $25^{\circ}C$ pour $I=0,025M$ et $0,5M$. Points expérimentaux et courbes calculées.	188
Figure 7.10 : Courbes de percée calculées pour le lanthane, l'euporium et l'ytterbium en fonction du nombre de volume de pore percolé, pour les expériences à $25^{\circ}C$ et pour : (A) $I=0,025M$; (B) $I=0,5M$. Les domaines des points expérimentaux sont également reportés.	192

Annexes

Annexe n°1 : Protocole de lavage et rinçage de la montmorillonite

Phase de sédimentation : élimination des phases minérales secondaires denses

- Dispersion de 100 g de bentonite dans 1L de ($Mg^{2+}+2Cl^-$) à 0,01 M et acidifié avec HCl à pH=4.
- Décantation pour éliminer les grosses particules (quartz, micas, cristobalite...) pendant 24 h.
- Séparation de phases: élimination du surnageant et du culot noir constitué des grosses particules.
- Passage de la fraction argileuse aux ultrasons.
- Obtention d'une fraction argileuse homogène à l'œil nu.

Elimination des phases secondaires solubles

- Dispersion de la fraction argileuse dans ($Mg^{2+}+2Cl^-$) à 0,1 M et acidifiée avec HCl à pH=4.
- Centrifugation à 4500 tr/min pendant 5min.
- Séparation de phases: élimination du surnageant.
- Récupération de la fraction argileuse, analysé en DRX.

Conditionnement sous forme homo-ionique en Na^+ par lavages

- Lavage de la fraction argileuse avec (Na^++Cl^-) 1M par centrifugation à 4500 tr/min pendant 5min.
- Elimination du surnageant et récupération de la fraction argileuse analysé en DRX.
Cette étape n°3 est répétée 5 fois.

Un sixième lavage est réalisé avec (Na^++Cl^-) 1M en milieu basique (pH=9 avec de la soude) pour favoriser la saturation de Na^+ par rapport à celle de H^+ .

Rinçages pour éliminer l'excès de sel

- Rinçage de la fraction argileuse avec ($\text{Na}^+ + \text{ClO}_4^-$) 0,01M à 4500 tr/min pendant 5min.
- Elimination du surnageant et analyse en majeur. 7 lavages sont nécessaires pour que le surnageant liquide ait la même composition chimique que la solution de lavage.
- Obtention d'un gel rincé et homo-ionique en ions Na^+

Annexe n°2 : Concentrations des éléments traces exprimées en mol/L utilisées pour les expériences de sorption

Eléments	Concentration en µg/g (ppb)	Concentration en mol/L
Ni	100	1,70E-06
Cs	100	7,52E-07
La	100	7,20E-07
Ce	100	7,14E-07
Pr	100	7,10E-07
Nd	100	6,94E-07
Pm	100	6,80E-07
Sm	100	6,67E-07
Eu	100	6,58E-07
Gd	100	6,36E-07
Tb	100	6,29E-07
Dy	100	6,15E-07
Ho	100	6,06E-07
Er	100	5,99E-07
Tm	100	5,92E-07
Yb	100	5,78E-07
Lu	100	5,71E-07

Annexe n°3 : Protocoles de mesures et de calcul des pH

L'électrode utilisée pour les mesures de pH est une électrode combinée de pénétration Mettler-Toledo® appartenant au lot T406-M66DXK S7/25. L'électrolyte de référence est le Xerolyt® (un polymère solide), la gamme de pH utilisable est [2...11] et la gamme d'utilisation en température est de [0...80°C]. Pour les expériences à 25, 40 et 80°C, les pH sont mesurés directement à la température d'étude avec une calibration en température de l'électrode. Pour les expériences à 150°C, les pH sont calculés à partir d'une mesure à 25°C et la méthode utilisée est détaillée par la suite.

Mesures de pH en température :

Les solutions tampons certifiées utilisées pour la calibration de l'électrode sont des solutions tampons Mettler-Toledo (référéncées sous les numéros 9863, 9865 et 9866 respectivement pour les tampons de pH=4,01, de pH=7,00 et de pH= 9,21 à 25°C). Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 1.

T(°C)	pH ($\pm 0,02$) tampon 4,01 ^{25°C}	pH ($\pm 0,02$) tampon 7,00 ^{25°C}	pH ($\pm 0,02$) tampon 9,21 ^{25°C}
25	4,01	7,00	9,21
40	4,03	6,97	9,06
60	4,10	6,98	8,93
80	4,22	7,04	8,83

Tableau 1 : Valeurs certifiées des pH des solutions tampons Mettler Toledo® pour la calibration en température de l'électrode de pH

Pour chaque mesure de pH, l'électrode est calibrée à la température de l'expérience. Les pentes des droites de calibration sont égales à -58,5, -60,5, -63,9 et -67,4 mV/pH respectivement à 25, 40, 60 et 80°C, en accord à 5% près, avec les pentes théoriques de Nernst. Nous pouvons donc considérer les étalonnages de l'électrode en température comme satisfaisants pour nos mesures de pH. L'incertitude moyenne sur le pH mesuré est estimée à $\pm 0,02$ unité pH.

Calcul du pH à 150°C :

Les pH à 150°C sont calculés à partir de mesures à 25°C. Le code de calcul CHESS permet, à partir d'un pH à 25°C, de calculer un pH à 150°C à condition de lui donner les constantes de dissociation en température de l'eau et des différents sels utilisés dans cette étude. Ces sels sont HClO₄, NaClO₄ et NaClO₄. Les données concernant les constantes de dissociation en température de l'acide perchlorique et du perchlorate de sodium étant rares et hétérogènes, nous avons utilisé les données de HCl pour HClO₄ et celles de NaCl pour NaClO₄. Le tableau 2 présente les constantes de dissociation en température de l'eau et des sels utilisés.

T(°C)	(0) log K _{H₂O}	(1) log K _{NaCl}	(2) log K _{NaOH}	(3) log K _{HCl}
25	-13,995	0,925	0,455	0,67
50	-13,271	1,023	0,336	0,73
90	-12,437	0,986	0,145	0,64
100	-12,259	0,977	0,098	0,62
150	-11,637	0,733	-0,141	0,41

Tableau 2 : Valeurs des constantes de dissociation de l'eau, NaCl, NaOH et HCl en fonction de la température utilisées par le code CHESS pour le calcul des pH à 150°C.

(0) : Tanger et Helgeson (1988)¹

(1) : Helgeson et al. (1981)²

(2) : valeurs extrapolées de Castet (1991)³ à partir de Read (1982)⁴ et Sverjensky et al. (1991)⁵

(3) : Ruaya et Seward (1987)⁶

¹ Tanger J.C. et Helgeson H.C., 1997. Revised equation of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. Am. J. Sci., 288 part 1 : 19-98.

² Helgeson, H.C., Kirkham D.H. et Flowers G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperature ; IV. Calculation of the activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. Am.J.Sci., 281 : 1249-1516.

³ Castet, S., 1991. Solubilité de la boehmite et spéciation de l'aluminium dissous dans les solutions aqueuses à haute température (90-350°C) détermination expérimentale et modélisation. Thèse, n° d'ordre : 973, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 166 p.

⁴ Read, A.J., 1982. Ionization constants of aqueous ammoniac from 25 to 250°C and to 2000 bars. J.Sol.Chem., 11, part 9 : 649-664.

⁵ Sverjensky D.A., Hemley J.J. et d'Angelo W.M., 1991. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria. Geochim.Cosmochim. Acta, 55, 989-1004.

⁶ Ruaya J.R. et Seward T.M., 1987. The ion-pair constant and other thermodynamic properties of HCl up to 350°C. Geochim.Cosmochim. Acta, 51, 121-130.

Annexe n°4 : Méthode d'analyse des éléments traces

Les concentrations en césium, nickel et europium sont mesurées par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, Perkin-Elmer Elan 6000). L'analyse se déroule en quatre étapes (Deberdt, 2000) :

- (1) Introduction et nébulisation de l'échantillon : un passeur d'échantillon couplé à une pompe péristaltique permet d'injecter la solution dans le nébuliseur dont la fonction est de transformer l'échantillon en un aérosol composé de microgouttelettes d'un diamètre inférieur à 10 μ m.
- (2) Ionisation de l'échantillon : l'aérosol est entraîné par un flux d'azote dans une torche à plasma d'argon qui dissocie, atomise et ionise les différents constituants sous l'effet d'une température de l'ordre de 7000°K.
- (3) Séparation en masse et charge : c'est la fonction du spectromètre de masse quadripolaire.
- (4) La détection est assurée par un détecteur d'ion couplé à un multiplicateur d'électron qui transforme les ions reçus en électrons secondaires. La réception sur le collecteur développe un signal électrique d'intensité proportionnelle au nombre d'ions reçus. Le signal est transmis à l'interface informatique, sous la forme d'un nombre de coups N, normalisé au volume d'échantillon pompé.

Le calcul des concentrations est basé sur l'existence d'une relation linéaire entre le nombre de coups N détectés et la concentration de l'élément à analyser. En principe, l'analyse d'un standard externe permet de déterminer le coefficient de proportionnalité entre ces deux paramètres. Cependant, un certain nombre d'artefacts (effet de matrice et dérive temporelle du signal) conduisent à utiliser des méthodes plus élaborées. Les effets de matrice peuvent entraîner une atténuation du signal dans le cas de l'analyse de solutions chargées en ions (>2g.l⁻¹) et des interférences (élémentaires, d'oxyde, ou d'ions doublement chargés). Dans notre cas, les matrices contiennent essentiellement les éléments silicium, aluminium, sodium et chlore. Par conséquent, les effets de matrice sont peu importants pour les détections des masses 133 (pour le césium), 153 (pour l'europium) mais peuvent l'être pour la masse 60 (pour le nickel). La dérive temporelle à court terme dépend des paramètres physiques de la machine et affecte la calibration. La présence d'un standard interne, permet de tenir compte de ces fluctuations. Nous avons choisi de travailler avec un standard interne comportant deux éléments dont un avec une masse de 115 (¹¹⁵In) pour corriger la mesure de l'isotope ¹³³Cs et

un avec une masse de 185 (^{185}Re) pour corriger l'isotope ^{153}Eu . L'isotope ^{60}Ni a été corrigé par l'isotope ^{115}In . Les différences de masse entre éléments à mesurer et ceux du standard interne peuvent paraître importantes, mais le choix d'autres éléments n'a pas été possible pour des raisons analytiques. Pour palier à cette difficulté, les concentrations obtenues par calibration avec le standard externe et celles obtenues en corrigeant avec le standard interne ont toujours été comparées et jugées acceptable quand la différence entre les deux n'excédait pas 5%. La mesure d'un seul isotope de l'élément à doser et des standards, interne et externe, permet de calculer sa concentration. Les isotopes mesurés sont ^{60}Ni , ^{133}Cs , ^{153}Eu et les isotopes ^{115}In et ^{183}Re du standard interne.

La description qui va suivre est consacrée au dosage de l'euporium. Elle est facilement transférable au césium et nickel en prenant l'indium comme élément de correction. Pour la solution étalon externe contenant une concentration connue en Eu (notée $[\text{Eu}]_{\text{étalon}}$) et Re (notée $[\text{Re}]_{\text{étalon}}$), on peut écrire :

$$\frac{N_{\text{Eu}}^{\text{étalon}}}{N_{\text{Re}}^{\text{étalon}}} = \frac{A_1 \cdot [\text{Eu}]_{\text{étalon}}}{A_2 \cdot [\text{Re}]_{\text{étalon}}} \quad (1.1)$$

et de façon similaire, pour l'échantillon :

$$\frac{N_{\text{Eu}}^{\text{échantillon}}}{N_{\text{Re}}^{\text{échantillon}}} = \frac{A_1 \cdot [\text{Eu}]_{\text{échantillon}}}{A_2 \cdot [\text{Re}]_{\text{échantillon}}} \quad (1.2)$$

où A_1 et A_2 sont des constantes de proportionnalité et N symbolise les nombre de coups mesurés pour l'euporium et le rhénium.

En calculant le rapport $\frac{A_1}{A_2}$ à partir de la relation (1.1) et en le remplaçant dans la relation (1.2), on trouve :

$$[\text{Eu}]_{\text{échantillon}} = [\text{Eu}]_{\text{étalon}} \cdot \frac{\frac{N_{\text{Eu}}^{\text{échantillon}}}{N_{\text{Re}}^{\text{échantillon}}}}{\frac{N_{\text{Eu}}^{\text{étalon}}}{N_{\text{Re}}^{\text{étalon}}}} \cdot \frac{[\text{Re}]_{\text{échantillon}}}{[\text{Re}]_{\text{étalon}}} \quad (1.3)$$

Cette substitution suppose que l'euporium à doser et le rhénium sont affectés de la même façon par les variations temporelles. Pour chaque solution, la mesure de la concentration en éléments à doser est obtenue en faisant la moyenne de 10 mesures successives, chacune d'une durée de 50ms.

Annexe n°5 : Coefficients de distribution de Cs⁺, Ni²⁺ et Eu³⁺ obtenus avec la montmorillonite-Na et la kaolinite, en fonction du pH, de la force ionique et de la température.

Cs ⁺ /Montmorillonite-Na	25°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,8	1,69	0,17
		2,79	1,75	0,18
		4,2	1,94	0,19
		4,19	1,99	0,20
		6,15	2,16	0,22
		6,18	2,12	0,21
		7,45	2,15	0,22
		7,47	2,10	0,21
		7,82	2,26	0,23
		7,83	2,24	0,22
		2,4	1,98	0,20
		2,82	2,00	0,20
		3,04	2,04	0,20
		3,2	2,04	0,20
		5,72	2,24	0,22
		4,25	2,19	0,22
		6,33	2,31	0,23
		7,45	2,23	0,22
		9,41	2,44	0,24
	I=0,5 M		2,89	1,35
		2,89	1,18	0,12
		4,43	1,18	0,12
		4,59	1,43	0,14
		6,52	1,06	0,11
		6,54	1,26	0,13
		7,11	1,35	0,13
		7,13	1,11	0,11
		7,99	1,39	0,14
		7,93	1,37	0,14
		2,41	1,28	0,13
		2,78	1,36	0,14
		2,87	1,36	0,14
		2,99	1,28	0,13
		6,55	1,50	0,15
	7,07	1,50	0,15	
	9,58	1,43	0,14	

Tableau 1 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 25°C.

Cs ⁺ /kaolinite	25°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,62	1,51	0,15
		2,61	1,62	0,16
		4,24	1,40	0,14
		4,21	1,51	0,15
		4,72	1,60	0,16
		4,75	1,62	0,16
		6,3	1,05	0,11
		6,2	1,52	0,15
		7	1,42	0,14
		6,79	1,41	0,14
		2,67	1,50	0,15
		4,04	1,85	0,19
		4,38	1,20	0,12
		4,15	1,33	0,13
		5,65	1,67	0,17
		5,64	1,50	0,15
		6,6	1,63	0,16
		6,64	1,74	0,17
		6,94	1,40	0,14
		9,18	1,50	0,15
	9,19	1,60	0,16	

Tableau 2 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à 25°C et pour I=0,5 M.

Cs ⁺ /Montmorillonite-Na	40°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,50	1,73	0,17
		2,53	1,44	0,14
		4,47	2,03	0,20
		4,51	2,06	0,21
		5,68	2,15	0,22
		5,58	2,31	0,23
		6,94	2,20	0,22
		6,92	2,22	0,22
		7,90	2,19	0,22
		8,42	2,24	0,22
I=0,5 M		2,43	0,39	0,04
		2,93	0,47	0,05
		4,25	0,63	0,06
		5,07	0,71	0,07
		6,75	0,83	0,08
		6,98	0,84	0,08
		7,63	0,88	0,09

Tableau 3 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 40°C.

Cs ⁺ /kaolinite	40°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,50	0,40	0,04
		3,90	0,59	0,06
		3,88	0,59	0,06
		4,11	0,61	0,06
		4,10	0,61	0,06
		5,81	0,76	0,08
		5,93	0,77	0,08
		6,97	0,84	0,08

Tableau 4 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à 40°C et pour I=0,5 M.

Cs ⁺ /Montmorillonite-Na	80°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,24	1,41	0,40
		3,54	1,94	0,30
		3,52	1,80	0,30
		6,38	2,24	0,30
		6,32	2,22	0,30
		7,87	1,76	0,40
		7,87	1,82	0,40
		8,62	2,06	0,30
		8,31	1,96	0,30
		6,31	2,06	0,31
		7,78	1,56	0,23
		7,52	1,65	0,25
		7,49	1,81	0,27
		8,03	1,99	0,30
		8,06	2,06	0,31
I=0,5 M		2,25	1,61	0,24
		2,25	1,62	0,24
		4,16	1,76	0,26
		4,24	1,09	0,16
		6,59	1,26	0,19
		6,71	1,46	0,22
		7,49	1,57	0,24
		7,56	1,75	0,26
		8,21	1,40	0,21
		8,20	1,29	0,19
		2,34	1,70	0,26
		4,52	1,90	0,29
		6,75	1,73	0,26
		8,32	1,83	0,28
		7,40	1,35	0,20
	7,44	1,15	0,17	
	8,01	1,08	0,16	

Tableau 5 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 80°C.

Cs ⁺ /kaolinite	80°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,30	1,46	0,22
		3,78	1,23	0,18
		5,03	1,44	0,22
		5,09	1,81	0,27
		7,18	1,34	0,20
		7,18	1,31	0,20
		2,26	1,28	0,19
		3,66	1,28	0,19
		2,29	1,83	0,27
		3,66	1,66	0,25
		3,98	1,16	0,17
		4,02	1,36	0,20
		6,44	1,56	0,23
		6,61	1,61	0,24
	7,55	1,24	0,19	

Tableau 6 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à 80°C et pour I=0,5 M.

Cs ⁺ /Montmorillonite-Na	150°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		5,32	1,89	0,38
		5,32	1,97	0,39
		2,78	1,82	0,36
		3,71	2,08	0,42
		3,71	1,95	0,39
		6,02	1,69	0,34
		6,02	1,63	0,33
		8,31	1,47	0,29
		8,31	0,98	0,20
	I=0,5 M		3,45	2,31
		3,45	2,29	0,46
		4,40	2,61	0,52
		7,35	1,52	0,30
		6,97	1,67	0,33
		6,97	1,79	0,36

Tableau 7 : Coefficients de distribution de Cs⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 150°C.

Ni ²⁺ /Montmorillonite-Na	25°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,69	2,28	0,23
		2,67	2,13	0,21
		5,14	2,70	0,27
		5,16	2,69	0,27
		6,48	2,87	0,29
		6,45	2,88	0,29
		7,05	2,92	0,29
		7,03	2,91	0,29
		8,08	4,00	0,40
		8,01	4,10	0,41
		2,4	2,39	0,24
		2,82	2,39	0,24
		3,2	2,41	0,24
		5,72	2,69	0,27
		4,25	2,60	0,26
		6,33	3,12	0,31
		7,45	3,05	0,31
		9,41	4,76	0,48
		7,00	2,69	0,27
		7,02	2,69	0,27
		9,23	4,25	0,43
		9,25	4,25	0,43
		6,96	2,65	0,27
	7,1	2,66	0,27	
	7,67	3,61	0,36	
	8,38	4,01	0,40	
I=0,5 M		2,58	1,18	0,12
		4,90	1,17	0,12
		6,11	1,32	0,13
		6,03	1,25	0,13
		6,94	1,88	0,19
		7,54	2,90	0,29
		7,72	2,80	0,28
		2,41	0,85	0,09
		2,78	1,03	0,10
		2,87	1,03	0,10
		2,99	0,85	0,09
		6,67	1,81	0,18
		6,55	2,02	0,20
		7,07	2,26	0,23
		9,58	3,54	0,35
		9,20	3,29	0,33
		9,41	3,27	0,33
	8,84	3,28	0,33	
	9,03	3,30	0,33	

Tableau 8 : Coefficients de distribution de Ni²⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 25°C.

Ni^{2+} /kaolinite	25°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,67	2,18	0,22
		7,90	3,20	0,32
		4,04	2,34	0,23
		7,70	3,10	0,31
		7,60	3,00	0,30
		8,50	3,50	0,35
		5,65	2,40	0,24
		5,64	2,46	0,25
		6,60	2,65	0,27
		6,64	2,60	0,26
		7,07	2,70	0,27
		7,24	2,80	0,28
		9,18	3,70	0,37
		9,25	3,70	0,37

Tableau 9 : Coefficients de distribution de Ni^{2+} sur la kaolinite en fonction du pH, à 25°C et pour I=0,5 M.

Ni^{2+} /Montmorillonite-Na	40°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)	
I=0,025 M		2,50	1,99	0,20	
		2,53	1,80	0,18	
		4,47	2,61	0,26	
		4,51	2,55	0,26	
		5,68	2,78	0,28	
		5,58	2,86	0,29	
		6,94	3,23	0,32	
		6,92	3,23	0,32	
		7,90	4,38	0,44	
		8,42	4,61	0,46	
		7,50	3,70	0,37	
		7,80	4,00	0,40	
	I=0,5 M		2,93	1,50	0,15
			5,07	1,60	0,16
		6,75	2,40	0,24	
		6,98	2,50	0,25	
		7,63	3,17	0,32	
		7,63	3,11	0,31	
		6,39	1,91	0,19	
		6,60	2,06	0,21	
		7,34	2,93	0,29	
		7,45	2,99	0,30	

Tableau 10 : Coefficients de distribution de Ni^{2+} sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 40°C.

Ni ²⁺ /kaolinite	40°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,49	2,45	0,24
			2,50	0,25
			3,90	0,26
			3,88	0,26
			4,11	0,26
			4,10	0,26
			5,81	0,26
			5,93	0,28
			6,97	0,29
			6,95	0,29
			7,60	0,33
			7,80	0,34
			7,85	0,35
			7,30	0,30
			8,40	0,36

Tableau 11 : Coefficients de distribution de Ni²⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à 40°C et pour I=0,5 M.

Ni ²⁺ /Montmorillonite-Na	80°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,30	1,29	0,40
		2,27	1,37	0,40
		3,48	2,04	0,30
		3,71	2,42	0,30
		6,57	3,07	0,30
		6,47	3,08	0,30
		7,82	4,56	0,40
		7,80	4,74	0,40
		8,32	4,91	0,30
		8,39	4,99	0,30
		6,31	3,15	0,30
		7,78	4,73	0,30
		7,00	3,45	0,30
		7,03	3,75	0,30
		7,50	4,40	0,30
		7,60	4,50	0,30
		7,30	4,10	0,30
	I=0,5 M		2,32	1,59
		4,59	1,38	0,21
		4,65	1,95	0,29
		7,00	3,33	0,50
		6,94	3,35	0,50
		7,46	3,60	0,54
		7,52	3,50	0,53
		8,26	3,94	0,59
		8,40	3,93	0,59
		2,34	1,40	0,21
		6,75	3,06	0,46
		8,32	3,76	0,56
		7,40	3,40	0,51
		7,44	3,50	0,53
		8,03	3,40	0,51
		8,01	3,39	0,51
		6,33	2,54	0,38
		6,56	2,52	0,38
	7,37	3,43	0,51	
	7,47	3,44	0,52	
	7,52	3,39	0,51	

Tableau 12 : Coefficients de distribution de Ni²⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 80°C.

Ni ²⁺ /kaolinite	80°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,30	2,48	0,37
		3,54	2,39	0,36
		3,53	2,44	0,37
		3,75	2,41	0,36
		3,78	2,43	0,36
		5,03	2,50	0,38
		5,09	2,54	0,38
		6,60	3,00	0,45
		6,70	2,90	0,44
		7,09	3,11	0,47
		7,10	3,08	0,46
		7,18	3,06	0,46
		7,18	3,29	0,49
		7,30	3,30	0,50
		7,50	3,50	0,53
		7,54	3,64	0,55
		7,54	3,68	0,55
	8,50	3,65	0,55	
	8,60	3,55	0,53	

Tableau 13 : Coefficients de distribution de Ni²⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à 80°C et pour I=0,5 M.

Ni ²⁺ /Montmorillonite-Na	150°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,78	2,50	0,50
		3,71	3,68	0,74
		3,71	3,99	0,80
		4,93	3,88	0,78
		4,93	4,15	0,83
		5,79	3,76	0,75
		5,79	4,05	0,81
		6,02	4,47	0,89
		6,02	4,71	0,94
		8,31	4,54	0,91
I=0,5 M		3,45	2,17	0,43
		3,45	2,19	0,44
		4,40	4,22	0,84
		5,82	4,00	0,80
		5,82	4,10	0,82
		6,97	3,85	0,77
		7,35	4,04	0,81
		7,35	4,07	0,81

Tableau 14 : Coefficients de distribution de Ni²⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 150°C.

Eu ³⁺ /Montmorillonite-Na	25°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,5	3,70	0,37
		2,6	3,80	0,38
		3,12	3,97	0,40
		3,15	4,05	0,41
		3,12	4,05	0,41
		3,7	3,90	0,39
		3,8	4,10	0,41
		4,1	3,90	0,39
		5,5	4,10	0,41
		5,7	4,25	0,43
		6	4,31	0,43
		6,2	4,41	0,44
		6,9	4,51	0,45
		7,12	4,87	0,49
		7,2	4,94	0,49
		7,5	4,82	0,48
		9,3	5,25	0,53
		9,4	5,31	0,53
I=0,5 M		2,91	1,61	0,16
		2,92	1,67	0,17
		2,94	1,68	0,17
		2,91	1,61	0,16
		6,55	3,37	0,34
		6,55	3,40	0,34
		6,67	3,30	0,33
		6,96	3,34	0,33
		7,07	3,68	0,37
		7,15	3,66	0,37
		8,84	5,21	0,52
		9,03	5,06	0,51
		9,20	4,82	0,48
		9,41	5,20	0,52
		9,58	4,84	0,48
	9,58	4,81	0,48	

Tableau 15 : Coefficients de distribution de Eu³⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 25°C.

Eu ³⁺ /kaolinite	25°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,67	1,89	0,19
		7,90	3,20	0,32
		4,04	1,83	0,18
		7,70	2,60	0,26
		8,50	2,16	0,22
		5,65	2,31	0,23
		5,64	2,42	0,24
		6,60	2,84	0,28
		6,64	2,88	0,29
		5,22	1,42	0,14
		5,25	1,06	0,11
		7,07	2,60	0,26
		7,24	2,52	0,25
		9,18	5,51	0,55
		9,25	5,22	0,52

Tableau 16 : Coefficients de distribution de Eu³⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à I=0,5 M et à 25°C.

Eu ³⁺ /Montmorillonite-Na	40°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,60	3,11	0,31
		2,65	3,15	0,32
		4,50	4,00	0,40
		4,60	3,90	0,39
		5,32	4,80	0,48
		5,40	4,75	0,48
		7,00	5,80	0,58
		7,12	5,70	0,57
		7,92	5,89	0,59
I=0,5 M		4,27	3,40	0,34
		4,25	3,53	0,35
		4,86	4,29	0,43
		5,07	4,21	0,42
		7,63	5,10	0,51
		7,63	4,99	0,50

Tableau 17 : Coefficients de distribution de Eu³⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 40°C.

Eu ³⁺ /kaolinite	40°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		5,21	1,15	0,17
		6,60	2,18	0,33
		6,64	2,27	0,34
		7,25	3,17	0,47
		7,30	3,21	0,48
		2,49	1,10	0,17
		2,50	1,54	0,23
		3,90	1,58	0,24
		3,88	1,11	0,17
		4,11	1,25	0,19
		4,10	1,30	0,20
		5,81	1,94	0,29
		5,93	2,12	0,32
		6,97	3,29	0,49
		6,95	3,11	0,47
		7,48	3,70	0,56
		7,50	3,80	0,57
	7,72	4,10	0,62	
	7,62	4,20	0,63	
	7,99	4,80	0,72	

Tableau 18 : Coefficients de distribution de Eu³⁺ sur la kaolinite en fonction du pH, à I=0,5 M et à 40°C.

Eu ³⁺ /Montmorillonite-Na	80°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,30	3,15	0,47
		2,39	3,30	0,50
		2,50	3,71	0,56
		3,88	4,05	0,61
		3,85	4,10	0,62
		5,20	5,40	0,81
		5,30	5,25	0,79
		6,41	5,60	0,84
		6,50	5,76	0,86
		7,53	6,01	0,90
		7,60	6,10	0,92
		7,91	6,10	0,92
		8,00	6,20	0,93
I=0,5 M		2,35	1,72	0,26
		2,38	1,87	0,28
		4,35	4,56	0,68
		4,31	4,67	0,70
		4,37	4,83	0,72
		4,52	4,75	0,71
		6,71	5,07	0,76
		6,75	5,19	0,78

	3,69	3,50	0,53
	3,69	2,56	0,38
	7,90	5,20	0,78
	8,00	5,50	0,83
	9,02	6,00	0,90
	9,00	5,90	0,89

Tableau 19 : Coefficients de distribution de Eu^{3+} sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 80°C.

$\text{Eu}^{3+}/\text{kaolinite}$	80°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,5 M		2,30	1,63	0,24
		3,54	1,45	0,22
		3,75	1,34	0,20
		3,78	1,38	0,21
		5,03	2,11	0,32
		5,09	2,17	0,32
		7,18	4,86	0,73
		7,18	4,95	0,74
		4,77	1,03	0,15
		4,78	1,10	0,17
		7,09	4,58	0,69
		7,10	4,54	0,68
		7,54	5,22	0,78
		7,74	5,33	0,80
		7,00	4,20	0,63
		6,90	4,40	0,66
		6,12	2,80	0,42
	5,90	2,90	0,44	
	8,31	5,20	0,78	
	8,10	5,10	0,77	

Tableau 20 : Coefficients de distribution de Eu^{3+} sur la kaolinite en fonction du pH, à I=0,5 M et à 80°C.

Eu³⁺/Montmorillonite-Na	150°C	pH	log Kd (Kd en ml/g)	erreur sur log Kd (Kd en ml/g)
I=0,025 M		2,52	3,01	0,60
		2,81	4,20	0,84
		2,95	3,40	0,68
		3,80	5,60	1,12
		3,80	5,80	1,16
		4,90	6,00	1,20
		4,90	6,10	1,22
		6,10	5,81	1,16
		6,10	5,89	1,18
		8,20	5,90	1,18
		8,20	6,10	1,22
	I=0,5 M		5,82	6,00
		2,50	2,80	0,56
		5,82	6,20	1,24
		3,45	3,97	0,79
		3,45	4,57	0,91
		4,40	5,90	1,18
		7,01	6,00	1,20
		7,00	5,80	1,16

Tableau 21 : Coefficients de distribution de Eu³⁺ sur la montmorillonite-Na en fonction du pH et de la force ionique, à 150°C.

Annexe n°6 : Données expérimentales relatives aux titrages acido/basiques des minéraux argileux, obtenues par la méthode continue.

25°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Smectite			
I=0,5M			
	4,03	1,14	0,18
	4,25	0,87	0,20
	4,30	0,87	0,19
	4,29	0,85	0,19
	4,28	0,82	0,19
	4,32	0,78	0,18
	4,39	0,69	0,19
	4,66	0,51	0,17
	4,79	0,43	0,19
	5,02	0,37	0,17
	5,16	0,35	0,19
	5,33	0,34	0,18
	5,47	0,33	0,24
	5,68	0,32	0,23
	5,82	0,30	0,26
	6,01	0,25	0,24
	6,33	0,23	0,25
	6,37	0,19	0,23
	6,47	0,17	0,24
	6,52	0,14	0,21
	6,72	0,07	0,23
	6,79	0,02	0,22
	6,98	-0,08	0,21
	7,12	-0,21	0,23
	7,27	-0,25	0,23
	7,43	-0,37	0,21
	7,75	-0,55	0,22
	7,73	-0,58	0,23
	7,69	-0,60	0,23
	7,76	-0,67	0,23
	7,93	-0,82	0,23
	8,07	-0,93	0,23
	8,22	-1,05	0,23
	8,39	-1,20	0,23
	8,57	-1,36	0,23
	8,75	-1,52	0,23
	8,94	-1,70	0,23
	9,13	-1,88	0,23
	9,30	-2,18	0,23

Tableau 1 : Densité surfacique de charge de la montmorillonite en fonction du pH, pour I=0,5 M à 25°C.

25°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Smectite			
I=0,1M			
	4,07	1,72	0,17
	4,09	1,70	0,17
	4,11	1,64	0,17
	4,17	1,57	0,17
	4,30	1,41	0,16
	4,55	1,20	0,18
	4,71	1,09	0,20
	4,88	1,00	0,20
	5,09	0,94	0,19
	5,20	0,90	0,19
	5,46	0,84	0,19
	5,58	0,82	0,18
	5,77	0,78	0,19
	5,87	0,74	0,17
	6,16	0,66	0,19
	6,23	0,62	0,17
	6,43	0,52	0,19
	6,55	0,46	0,18
	6,75	0,35	0,24
	6,88	0,26	0,23
	7,09	0,15	0,26
	7,25	0,05	0,24
	7,40	-0,04	0,25
	7,59	-0,14	0,23
	7,74	-0,21	0,24
	7,85	-0,29	0,21
	8,11	-0,44	0,23
	8,17	-0,51	0,22
	8,25	-0,56	0,21
	8,36	-0,63	0,23
	8,55	-0,75	0,23
	8,65	-0,85	0,21
	8,88	-1,01	0,22
	8,96	-1,13	0,23
	9,15	-1,32	0,20

Tableau 2 : Densité surfacique de charge de la montmorillonite en fonction du pH, pour I=0,1 M à 25°C.

25°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Smectite			
I=0,025M			
	4,14	2,11	0,18
	4,32	1,97	0,17
	4,48	1,82	0,17
	4,66	1,67	0,16
	4,85	1,56	0,16
	5,03	1,47	0,16
	5,20	1,41	0,18
	5,37	1,37	0,19
	5,53	1,34	0,20
	5,69	1,30	0,19
	5,85	1,26	0,19
	6,01	1,21	0,19
	6,18	1,14	0,18
	6,36	1,06	0,19
	6,52	0,98	0,17
	6,70	0,88	0,19
	6,88	0,78	0,17
	7,03	0,69	0,19
	7,23	0,56	0,18
	7,39	0,46	0,24
	7,56	0,36	0,23
	7,73	0,26	0,26
	7,90	0,17	0,24
	8,05	0,09	0,25
	8,22	0,00	0,23
	8,39	-0,08	0,24
	8,55	-0,19	0,21
	8,73	-0,30	0,23
	8,90	-0,44	0,22
	9,08	-0,61	0,21

Tableau 3 : Densité surfacique de charge de la montmorillonite en fonction du pH, pour I=0,025 M à 25°C.

25°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Kaolinite			
I=0,5M			
	3,91	2,23	0,56
	4,08	1,42	0,41
	4,26	0,82	0,33
	4,46	0,43	0,35
	4,97	-0,19	0,10
	4,99	-0,19	0,10
	5,53	-0,23	0,11
	5,54	-0,29	0,12
	5,66	-0,37	0,13
	5,76	-0,14	0,15
	5,85	-0,24	0,19
	6,12	-0,27	0,22
	6,25	-0,27	0,24
	6,43	-0,32	0,16
	6,54	-0,41	0,19
	6,70	-0,48	0,11
	7,05	-0,56	0,14
	7,16	-0,61	0,16
	7,30	-0,74	0,21
	7,54	-0,89	0,22
	7,67	-0,93	0,23
	7,89	-0,98	0,25
	8,02	-1,02	0,29
	8,16	-1,02	0,33
	8,52	-0,98	0,41
	8,50	-0,95	0,43
	8,54	-0,96	0,44
	8,64	-1,15	0,44
	8,77	-1,35	0,44

Tableau 4 : Densité surfacique de charge de la kaolinite en fonction du pH, pour I=0,5 M à 25°C.

25°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Kaolinite I=0,1M	4,04	1,72	0,54
	4,26	0,86	0,42
	4,43	0,43	0,31
	4,60	0,16	0,37
	4,74	0,21	0,27
	4,86	-0,07	0,11
	4,92	-0,12	0,12
	4,96	-0,14	0,12
	4,96	-0,16	0,12
	4,99	-0,16	0,14
	5,00	-0,15	0,18
	5,05	-0,12	0,23
	5,08	-0,14	0,25
	5,11	-0,25	0,16
	5,26	-0,29	0,17
	5,41	-0,28	0,13
	5,54	-0,27	0,13
	5,75	-0,25	0,15
	5,94	-0,24	0,21
	6,10	-0,27	0,23
	6,27	-0,33	0,24
	6,52	-0,42	0,24
	6,64	-0,48	0,27
6,89	-0,60	0,34	
7,04	-0,68	0,42	
7,36	-0,72	0,43	
7,40	-0,76	0,44	
7,50	-0,64	0,45	
7,56	-0,70	0,44	
7,77	-0,80	0,45	
7,84	-0,86	0,46	
7,97	-0,96	0,46	
8,19	-1,09	0,46	
8,27	-1,18	0,47	
8,50	-1,33	0,48	
8,59	-1,41	0,49	
8,74	-1,57	0,49	
8,92	-1,73	0,50	

Tableau 5 : Densité surfacique de charge de la kaolinite en fonction du pH, pour I=0,1 M à 25°C.

25°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Kaolinite I=0,025M	3,97	2,26	0,58
	4,13	1,38	0,50
	4,34	0,69	0,47
	4,49	0,36	0,40
	4,70	0,15	0,28
	4,83	0,07	0,14
	4,96	0,01	0,14
	5,10	-0,10	0,13
	5,15	-0,17	0,13
	5,18	-0,21	0,13
	5,20	-0,23	0,12
	5,23	-0,23	0,12
	5,24	-0,23	0,14
	5,11	-0,07	0,17
	5,11	-0,07	0,19
	5,11	-0,12	0,13
	5,14	-0,21	0,12
	5,35	-0,27	0,17
	5,46	-0,30	0,20
	5,70	-0,30	0,20
	5,89	-0,29	0,22
	6,02	-0,34	0,21
	6,25	-0,38	0,29
	6,44	-0,46	0,34
	6,56	-0,52	0,41
	6,83	-0,64	0,42
	7,00	-0,70	0,42
	7,10	-0,77	0,46
	7,39	-0,83	0,44
	7,45	-0,87	0,47
	7,48	-0,90	0,47
	7,65	-0,89	0,48
7,70	-0,92	0,49	
7,74	-0,96	0,47	
7,92	-0,91	0,50	
7,98	-0,90	0,50	
8,04	-0,97	0,51	
8,09	-1,04	0,52	
8,35	-0,88	0,52	
8,33	-1,02	0,52	
8,26	-1,22	0,53	
8,44	-1,32	0,53	
8,40	-1,48	0,53	
8,45	-1,56	0,53	

Tableau 6 : Densité surfacique de charge de la kaolinite en fonction du pH, pour I=0,025 M à 25°C.

60°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Smectite I=0,5M	4,31	1,55	0,20
	4,36	1,50	0,18
	4,44	1,41	0,23
	4,60	1,28	0,27
	4,78	1,17	0,26
	4,93	1,09	0,16
	5,08	1,02	0,16
	5,24	0,96	0,16
	5,38	0,92	0,16
	5,54	0,86	0,09
	5,67	0,81	0,12
	5,82	0,76	0,15
	5,99	0,68	0,19
	6,11	0,61	0,25
	6,32	0,49	0,28
	6,43	0,42	0,29
	6,63	0,28	0,29
	6,78	0,18	0,29
	6,92	0,08	0,28
	7,09	-0,03	0,30
7,19	-0,11	0,34	
7,40	-0,27	0,37	
7,51	-0,37	0,41	
7,73	-0,56	0,45	
7,82	-0,70	0,36	
Smectite I=0,025M	4,54	2,32	0,26
	4,55	2,33	0,19
	4,56	2,31	0,15
	4,57	2,27	0,13
	4,63	2,22	0,13
	4,75	2,15	0,17
	4,86	2,08	0,20
	5,06	1,99	0,24
	5,17	1,92	0,23
	5,43	1,83	0,26
	5,51	1,78	0,24
	5,75	1,69	0,26
	5,85	1,64	0,23
	6,00	1,57	0,24
	6,16	1,49	0,22
	6,28	1,42	0,22
	6,46	1,30	0,25
	6,62	1,19	0,25
	6,74	1,09	0,25
	6,94	0,93	0,25
7,04	0,83	0,25	
7,26	0,62	0,25	
7,36	0,51	0,25	
7,60	0,28	0,25	
7,70	0,16	0,25	
7,91	-0,05	0,25	

Tableau 7 : Densité surfacique de charge de la montmorillonite en fonction du pH, pour I=0,5 et 0,025 M à 60°C.

60°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Kaolinite			
I=0,5M			
	4,40	1,07	0,36
	4,58	0,67	0,22
	4,77	0,35	0,12
	4,88	0,18	0,10
	5,04	0,16	0,08
	5,12	0,14	0,07
	5,17	0,12	0,10
	5,20	0,11	0,10
	5,22	0,10	0,10
	5,27	0,09	0,10
	5,28	0,08	0,10
	5,29	0,08	0,08
	5,28	0,08	0,10
	5,31	0,05	0,13
	5,39	0,06	0,13
	5,51	0,08	0,14
	5,62	0,04	0,20
	5,74	-0,02	0,23
	5,92	-0,08	0,23
	6,04	-0,12	0,17
	6,14	-0,17	0,20
	6,29	-0,24	0,20
	6,43	-0,38	0,15
	6,67	-0,56	0,15
	6,74	-0,64	0,21
	6,89	-0,79	0,21
	7,03	-0,90	0,24
	7,13	-1,02	0,26
	7,45	-1,23	0,29
	7,38	-1,19	0,32
	7,59	-1,37	0,41
	7,77	-1,49	0,42
	7,82	-1,28	0,44

Tableau 8 : Densité surfacique de charge de la kaolinite en fonction du pH, pour I=0,5 M à 60°C.

60°C	pH	σ (10^6 mol/m^2)	erreur sur σ (10^6 mol/m^2)
Kaolinite			
I=0,025M			
	4,04	3,95	0,79
	4,23	2,42	0,66
	4,35	1,69	0,40
	4,52	1,07	0,40
	4,61	0,82	0,36
	4,71	0,64	0,32
	4,74	0,39	0,21
	4,77	0,38	0,20
	4,79	0,38	0,20
	4,83	0,41	0,20
	4,85	0,44	0,19
	5,00	0,08	0,08
	5,03	0,11	0,08
	5,09	0,10	0,06
	5,18	0,11	0,06
	5,33	0,10	0,08
	5,49	0,08	0,08
	5,68	0,07	0,09
	5,83	0,04	0,11
	6,00	-0,01	0,13
	6,15	-0,04	0,14
	6,32	-0,09	0,14
	6,42	-0,17	0,21
	6,56	-0,31	0,23
	6,91	-0,55	0,21
	7,00	-0,62	0,21
	7,17	-0,76	0,23
	7,24	-0,89	0,26
	7,28	-0,98	0,29
	7,43	-1,09	0,32
	7,48	-1,22	0,40
	7,54	-1,30	0,42
	7,84	-1,40	0,45

Tableau 9 : Densité surfacique de charge de la kaolinite en fonction du pH, pour I=0,025 M à 60°C.