

وزارة التعليم والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

26x

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

**Contribution à l'Etude
de la Capacité Sorptive
des Minéraux Argileux
de l'Oued REGHAIA**

Proposé par :

DOWGIALLO A.

Etudié par :

BELAROSSI S.

LAKSRI A.

Dirigé par :

DOWGIALLO A.

PROMOTION : JANVIER 1987

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

**Contribution à l'Etude
de la Capacité Sorptive
des Minéraux Argileux
de l'Oued REGHAIA**

Proposé par :

DOWGIALLO A.

Etudié par :

BELAROSSI S.

LAKSRI A.

Dirigé par :

DOWGIALLO A.

PROMOTION : JANVIER 1987

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

- à mes parents
- à mes sœurs
- à mes beaux-frères , à mon neveu "Walid"
- à tous mes amis

Abbas

Je dédie cet humble travail

- à mon regretté père
- à ma mère
- à ma femme.
- à mes sœurs , mon frère , mes beaux-frères
- à tous mes amis

Saïd .

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont tout d'abord à Monsieur A. Dougiallo, notre promoteur et ami.

Nous tenons à remercier très vivement Mr DAUD.Y maître assistant à l'I-N-A pour ses services et sa loyauté.

On adresse nos plus vifs remerciements à NOUAR pour sa collaboration et pour les moyens de travail qu'il a mis à notre disposition au laboratoire.

On exprime nos profondes gratitude à Monsieur MAHIOUT, Professeur, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de presider le jury de cette thèse.

Que Madame MOUSSAOUI, Professeur et Monsieur GJIVNA, professeur, soient remerciés pour avoir accepté de faire partie du jury.

I. INTRODUCTION

I-1 PREAMBULE

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes s'accompagne d'une pollution de l'atmosphère et des eaux. Cette civilisation industrielle galopante modifie considérablement l'environnement et altère la santé des hommes. à la suite d'incidents de pollution par des métaux lourds qui présentent des propriétés toxiques soit à l'état d'élément, soit à l'état combiné (1)

Tous se trouvent dans le milieu naturel à de faibles doses et certains sont indispensables, car ils entrent dans la constitution d'enzymes. Cependant si le milieu est surchargé en métaux lourds, les animaux et végétaux absorbent plus qu'il n'en faut et cet excès devient toxique. Chez l'homme le seuil de toxicité est d'autant plus bas que l'élément est moins utile.

Bien que les substances toxiques rejetées ne représentent qu'une part relativement faible parmi les déchets des industries, le danger qu'ils constituent pour l'environnement justifie de sérieuses préoccupations en ce qui concerne leur élimination.

En effet, si les éléments toxiques sont solubles, il existe

un risque de contamination des eaux qui peut avoir une action d'intoxication directe ou indirecte sur la santé de l'homme : directe par inhalation, par absorption d'eau contaminée, indirecte en suivant un cheminement par la chaîne alimentaire avec accumulation chez les animaux comme le poisson.

Le Rhin, fleuve sans doute le plus pollué d'Europe offre un bon exemple de la quantité de métaux lourds apportés à l'océan.

On estime que ce fleuve a charrié en 1972, 2000 tonnes de cadmium, 3000 tonnes de Chrome, 1000 tonnes d'Arсениc et 2000 tonnes de plomb. [2]

ZONE INDUSTRIELLE DE ROUIBA-REGHAÏA

ECHELLE: 1/20.000 [SOURCE ANAT]

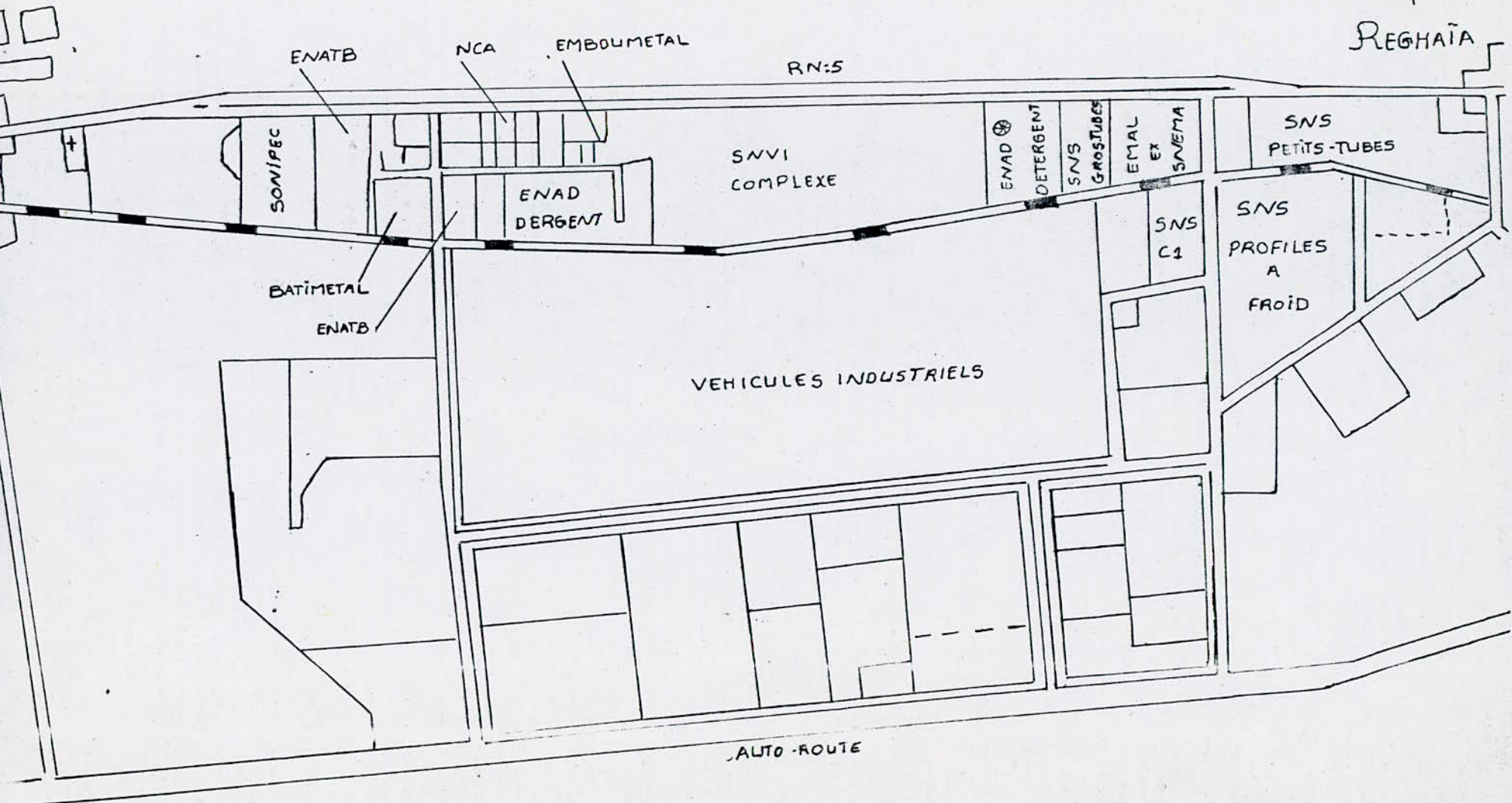


VERS LE LAC



Rouiba

REGHAÏA



ENATB

NCA

EMBOUMETAL

RN:5

SONIPEC

SNVI
COMPLEXE

ENAD
DETERGENT

ENAD

DETERGENT

SNS

GROS TUBES

EMAL

EX

SNEMA

SNS
PETITS-TUBES

BATIMETAL

ENATB

SNS
C1

SNS
PROFILS
A
FROID

VEHICULES INDUSTRIELS

AUTO-ROUTE

I-2 Objectif de l'étude.

L'oued de REGHAÏA reçoit d'importants déversements d'effluents très pollués de la zone industrielle de ROUBA et de l'agglomération de REGHAÏA. Ces effluents présentent des aspects très variés et affectent l'équilibre biologique de l'oued et par suite celui du lac ainsi, le cours d'eau de REGHAÏA est devenu un véritable égout à ciel ouvert. Ainsi notre étude se base sur la capacité des argiles du bassin versant de cet oued, de fixer des métaux lourds en particulier le zinc et le plomb. Ces métaux ont été choisis parcequ'ils sont souvent rencontrés dans les eaux usées déversées dans le milieu récepteur.

I-3 Caractéristiques pédologiques de La Mitidja (6)

INTRODUCTION

Dans le sol, la nutrition minérale des végétaux est liée à un certain nombre de phénomènes : par exemple l'échange cationique. L'étude de cet échange représente un aspect très important contribuant à l'étude des processus physico-chimiques qui déterminent la fertilité du sol. C'est grâce à ce phénomène que les cations apportés au sol, soit par engrais, soit par amendement (Ca, K, P, N), sont retenus par les colloïdes du sol.

Généralités sur les sols

La plaine de la Mitidja comprend plusieurs types de sols dont nous avons choisi uniquement cinq et nous nous sommes limités sur deux horizons superficiels, car on estime que c'est à ce niveau que s'effectuent les échanges les plus importants.

Ces sols sont :

- Calcimagnésium (Boufarik)
- Vertisol (Mestak)
- Sol rouge (Hadjout)
- Sol peu évolué (REGHAÏA)

- Sol hydromorphe (Boudaou)

La géologie de la Mitidja est constituée particulièrement d'alluvions quaternaires. On y rencontre également des roches gréseuses, calcaires, et marneuses.

Caractérisation physico-chimique des sols.

La capacité d'échange cationique (CEC) est légèrement plus élevée pour le sol hydromorphe, le vertisol et le sol rouge, elle est intermédiaire pour le sol peu évolué et relativement faible pour le sol calcimagnésien. Dans tous les sols, le Ca^{++} échangeable est l'élément dominant sur le complexe adsorbant.

Pour ce qui est de la texture, elle est sablo-limono-argileuse pour les calcimagnésien et peu évolué, limono-argileuse pour les autres types de sols.

On a remarqué également que le sol hydromorphe et le vertisol sont calcaires (10,45 à 2,73%)

I-4 PRÉSENTATION DE L'OUED

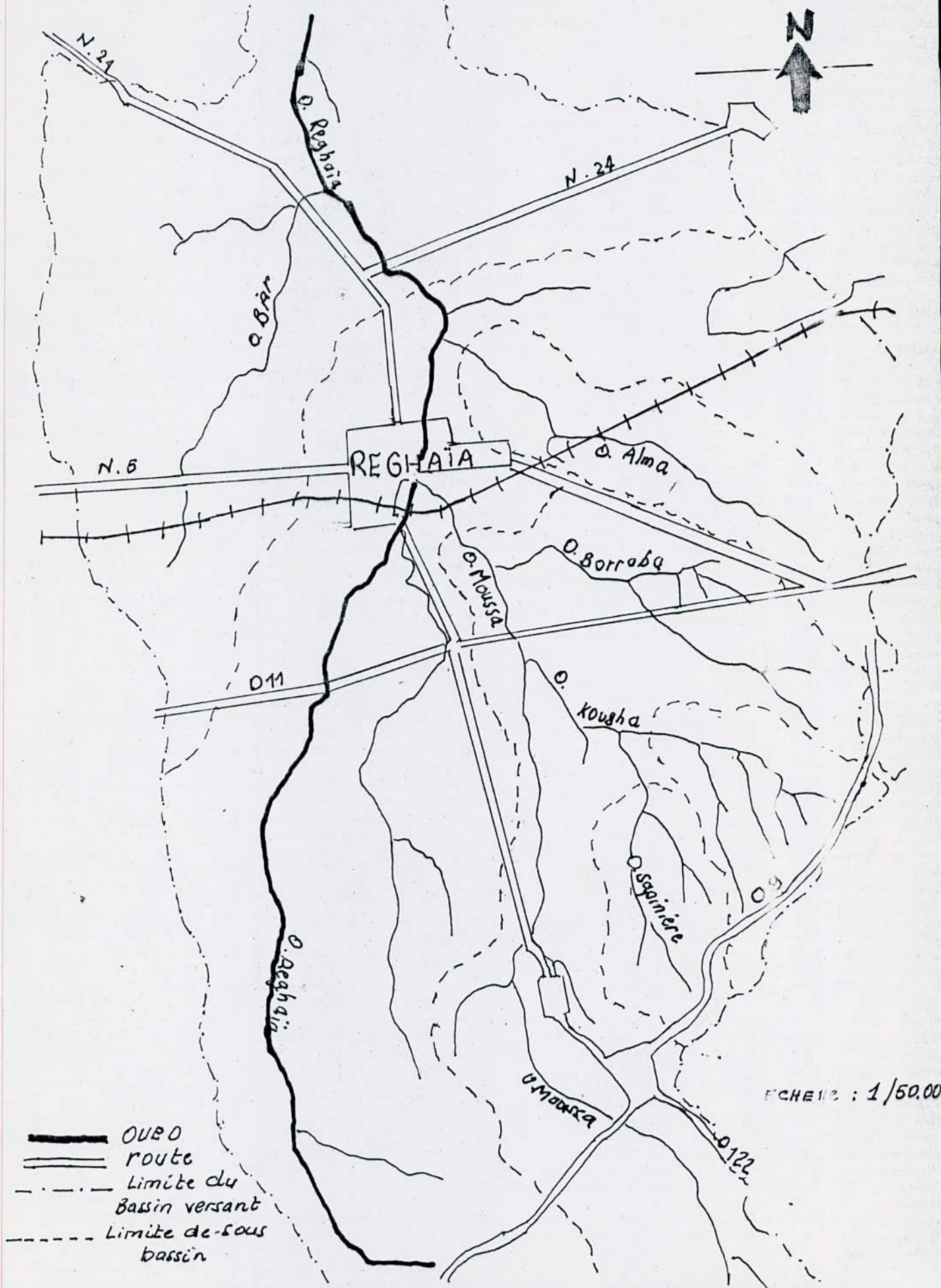
La mort périodique de poissons dans le lac de RÉGHAÏA a alerté les responsables du ministère de l'environnement sur la pollution qui menace "l'un des sites humides les plus importants de l'Algérie". (3).

L'oued de RÉGHAÏA alimenté à partir de la nappe d'eau de la MITIDJA et s'ouvrant sur la mer constitue un habitat naturel pour les oiseaux aquatiques et migrateurs : on a démontré sur ce site près de 200 espèces différentes sans compter les oiseaux de mer. (4)

Son importance en tant que plan d'eau naturel a permis la création d'un centre d'élevage cynégétique, l'irrigation des terres agricoles à partir de ses eaux et de prévoir son aménagement futur en tant que station piscicole, lieu de détente, de loisirs et de sport.

Cependant il semblerait que la surexploitation de la nappe de la MITIDJA par la zone ROUBA-RÉGHAÏA risquerait de créer une dépression au niveau de cette ce qui entraînerait la diminution ou la suppression de l'alimentation de l'oued à partir de cette nappe et son alimentation uniquement par les eaux usées. (4)

SITUATION DU BASSIN VERSANT DE OUED REGHAÏA



I-4-1 Le collecteur et oued de REGHAÏA.

- Le collecteur est le receveur de l'ensemble des eaux usées rejetées par différentes usines de la zone industrielle et par la ville

- L'oued, véhiculant les eaux du collecteur vers le marais est alimenté par cinq oueds différents, en l'occurrence les oueds Biar, Aïma, Moussa, Borraïa et Sapinière. Cet oued a une longueur de 6400 m, une largeur variant de 0,4 à 2,5 m et une profondeur comprise entre 0,4 et 3,0 m (5).

I-4-2 Caractéristiques du lac.

Le lac présente une superficie de 100 ha dont une moitié recouverte d'eau libre. Sa largeur moyenne est de 500 m, sa longueur de 200 m alors que sa profondeur varie entre 0,7 m (sur les berges) et 7 à 12 m (vers le centre)

Il constitue le seul marais côtier de l'Algérie et dont la richesse en oiseaux y est tout à fait remarquable.

L'intensité de la pollution déversée en amont engendre de graves conséquences sur la faune et sur la flore du marais et compromet son rôle international concernant la faune migratrice (5).

II-1 Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds. (17)

Les industries responsables en grande quantité de ce type de pollution sont : les ateliers dits de petites mécaniques (anti-corrosifs, antioxydants, sels métalliques) et les industries de traitement de surface (cyanures, cations métalliques lourds, chromates, etc...) et également les tanneries.

Les principales ions métalliques présents dans les effluents sont : le cuivre, le plomb, le cadmium, le zinc, l'Aluminium, le Fer, le chrome et le mercure. Parmi ces métaux, on a choisi pour notre étude le plomb et le zinc.

II-2 Pollution par le plomb. (18)

II-2-1 Généralités.

Le plomb est un métal assez répandu sur le globe et sa concentration dans la croûte terrestre est de l'ordre de 8 à 20 ppm. Le plomb est présent dans divers minerais mais le plus abondant d'entre eux est le galène, dans lequel le plomb se trouve sous forme de sulfure. La plus grande partie du plomb du commerce est tirée de ce minerai. La dose limite dans l'eau est 0,05 ppm.

II-2-2 Transport et distribution dans l'environnement.

Du point de vue de l'équilibre des masses, le transport

et la distribution du plomb émanant des sources mobiles ou stationnaires dans les milieux ambiants, se font surtout par l'atmosphère. De gros rejets peuvent avoir lieu dans des eaux naturelles ou sur le sol par suite de la tombée des particules entraînées par l'air. Celles-ci sont probablement très dispersées et diluées, car la durée de rétention atmosphérique des petites particules est assez longue, elle varie avec divers facteurs : courants aériens, précipitations, etc ...).

II-2-3 Toxicité du plomb

II-2-3.1 Effets biologiques sur flore et faune aquatiques.

D'une manière générale, les auteurs s'accordent à dire que ce sont les composés solubles du plomb qui sont toxiques pour la vie aquatique. Cependant le plomb insoluble, dans certaines circonstances peut être également toxique.

ELLIS (1937) a montré qu'une suspension de sulfate de plomb insoluble causait la mort des poissons en deux mois.

I-23-2 Action toxique du plomb chez les poissons.

Le plomb a deux voies de pénétration chez les poissons : au niveau des branchies d'une part et, par voie intestinale d'autre part (19).

CARPENTIER a étudié l'effet de faibles concentrations sur les poissons. De telles études ont montré que dans une eau contenant des sels de plomb, il se formait un film de mucus coagulé, d'abord sur les branchies et puis sur tout le corps du poisson, ce film résultant probablement d'une réaction entre le plomb est un constituant organique du mucus. La mort du poisson résulte d'une asphyxie. Des expériences réalisées par DAVIES R.H. et EVERHART W.H. sur les truites arc-en-ciel ont montré qu'une exposition prolongée des poissons, de l'ordre de deux à trois mois, à de faibles concentrations en plomb conduisait à l'apparition d'un phénomène qualifié de "Blacktail" (queue noire). Celui-ci consiste en une déformation de la colonne vertébrale, un noircissement de la région caudale, suivie d'hémorragie de cette région et finalement de perte de la nageoire caudale (19).

La toxicité du plomb augmente avec une réduction de la concentration en oxygène dissout dans l'eau (19).

Le plomb n'existe pas normalement parmi les constituants

biologiques, mais il est susceptible de s'accumuler dans les tissus animaux. Les teneurs trouvées dans les organismes marins sont faibles. Les valeurs données sont :

- 0,2 à 1,2 mg/kg exceptionnellement chez les poissons ..
- 0,2 à 4 mg/kg chez les crustacés.
- 0,2 à 0,8 mg/kg chez les mollusques.

II-3 Pollution par le zinc. (20)

I-3-1 Généralités.

A l'état solide, sa structure est hexacompacte. Le zinc n'est pas assimilable à une sphère, mais à un ellipsoïde allongé dans le sens de l'axe C. L'ion zinc Zn^{++} a comme rayon moyen $0,83 \text{ \AA}$. Petit et chargé, il sera coordinateurs d'ions ou de molécules polaires. Il formera donc des hydrates et des complexes. Le zinc est principalement utilisé comme revêtement protecteur du fer et de l'acier. ()

Du point de vue biologique, le zinc est un élément important, en fait, il est indispensable à la vie. Pour un enfant, on a calculé qu'il fallait $0,3 \text{ mg}$ par jour et par Kg , l'apport normal journalier pour les aliments représente 12 mg pour un adulte. On croit qu'il y'a un rapport entre les besoins en zinc et en vitamines B1. (20)

La dose limite dans l'eau : 5 ppm .

II-3-2 Effets toxiques du zinc (21)

I-3-2-1 Sur les poissons : Il suffit de 25 mg/l de sulfate de zinc pour provoquer la mort chez le salmagardéré en 133 mn . D'après BORGSMANN une quantité de 10 mg/l s'est montrée mortelle pour des truites après un temps de contact de 30 mn .

L'addition de chlorure de calcium a pour conséquence une diminution de l'effet toxique du zinc sur les poissons. Par contre l'addition du sel de cuivre provoque l'addition de l'effet toxique, mais la présence du cadmium à côté du zinc fait multiplier la toxicité.

II-3-2-2 Sur les végétaux : Les sels de zinc provoquent chez les végétaux une détérioration de l'appareil chlorophyllien et par suite, compromettent l'activité d'assimilation. Une quantité de 2,0 à 3,3 mg/l de zinc influe défavorablement sur la croissance en longueur, et 5,0 mg/l représente la limite de toxicité sans exception.

I-3-2-3 Sur les organismes inférieurs : des quantités de 1 mg/l ont une action stimulante sur la nitrification, des teneurs dépassant 10 mg/l provoquent des détériorations graves. Des phénomènes d'intoxication apparaissent par des quantités supérieures à 20 mg/l. Il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau se traduisant par une diminution de la respiration aérobie, et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote.

Concentrations limites (en mg/l)

Plomb (en Pb)	}	0,1
Chrome hexavalent		}
Cyanures		
Cuivre (en Cu)	}	1,0
Fer (en Fe)		}
Manganèse (en Mn)		
Zinc (en Zn)		5,0

Substances	Concentration maximale souhaitable (mg/l)	Concentration maximale admissible (mg/l)
Fer (Fe) -----	0,1	1,0
Manganèse (Mn) -----	0,05	0,5
Cuivre (Cu) -----	0,05	1,5
Zinc (Zn) -----	5	15
Calcium (Ca) -----	75	200
Sulfates (SO ₄) -----	200	400
Chlorures (Cl) -----	200	600

II-4 Notions fondamentales sur les argiles (1)

II-4-1 INTRODUCTION

Les argiles présentent comme de nombreuses autres substances (charbon de bois, nori animal, résines, gels colloïdaux...) des propriétés de sorption.

C'est ainsi que, dans différents domaines de l'industrie, les sorbants d'origine végétale, animale, synthétique de prix de revient élevé, sont délaissés pour les sorbants d'origine minérale, qui sont moins coûteux, généralement plus efficaces et de technologie plus simple.

II-4-2 GÉNÉRALITÉS SUR LES ARGILES

Les roches argileuses sont formées de mélange de minéraux argileux auxquels viennent s'ajouter des minéraux alloènes (quartz, feldspath, micas, minéraux lourds, oxyde de baryum...). Il existe une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile. Les céramistes nomment argiles, des roches dont la propriété essentielle est la plasticité. Celle-ci est d'autant plus élevée que la finesse des grains est plus grande, cette finesse confère aux argiles leurs propriétés colloïdales. Du point de vue chimique, les argiles sont des silicates d'aluminium contenant en outre des cations alcalins et du fer...

Actuellement, par les progrès techniques des méthodes physiques d'analyse (analyse thermique, radio cristallographie), on s'accorde à considérer les argiles comme des silicates de structure cristalline bidimensionnelle (phylliteux: en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse) existant à l'état extrêmement divisé et ayant des propriétés colloïdales (1)

II-4-3 Principaux minéraux argileux

II-4-3-1 Minéraux non gonflants (illites, micas, kaolinites...)

Leur surface spécifique est faible, l'eau s'adsorbe au niveau des surfaces des cristallites et dans les espaces délimités par l'association des particules comme pour les autres minéraux du sol. C'est le diamètre et surtout l'épaisseur des particules qui commandent leur surface spécifique et de la teneur en eau. Ainsi la surface externe d'une kaolinite de 1μ de diamètre varie de 10 à 110 m^2 par gramme lorsque l'épaisseur des particules passe de 1000 Å à 70 Å . La teneur en eau à fortes hydratations (pF 1,0) atteint 100% du poids sec pour l'illite et 200% pour la kaolinite

II-4-3-2 Minéraux gonflants (montmorillonites, hectorites, vermiculites...)

Ils se différencient des précédents par l'accessibilité de l'eau

aux surfaces internes. Pour ces minéraux, c'est la nature des cations compensateurs (cations qui compensent les charges négatives de l'édifice cristallin) qui détermine le processus de gonflement et par suite la distribution de l'eau au niveau des surfaces des minéraux argileux, ainsi que son énergie uniforme de 2μ . Une montmorillonite saturée par différents cations subit une variation de surface externe de 74 à 400, 544 et 800 m^2 par gramme lorsque ces cations sont respectivement Ca^{++} , K^+ , Na^+ et Li .

La présence des molécules organiques au niveau des surfaces des argiles modifie leur comportement à l'égard de l'eau facilitant ou entravant sa fixation selon leur taille et leur nature.

La répartition de l'eau entre les surfaces externes et internes peut être établie par spectroscopie infrarouge ou par conductivité électrique.

II-4-4 CLASSIFICATION DES MINÉRAUX ARGILEUX

Les critères de classification des minéraux argileux sont basés essentiellement sur des notions structurales. La classification actuellement retenue est celle adoptée successivement par

BRADLEY (7), BROWN (8), CAILLÈRE et HÉNIN (9) et MILLOT (10).

Les silicates sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact d'oxygène faisant apparaître :

- Des sites tétraédriques dont le centre est occupé par Si.
- Des sites octaédriques généralement occupés par Al ou Mg.

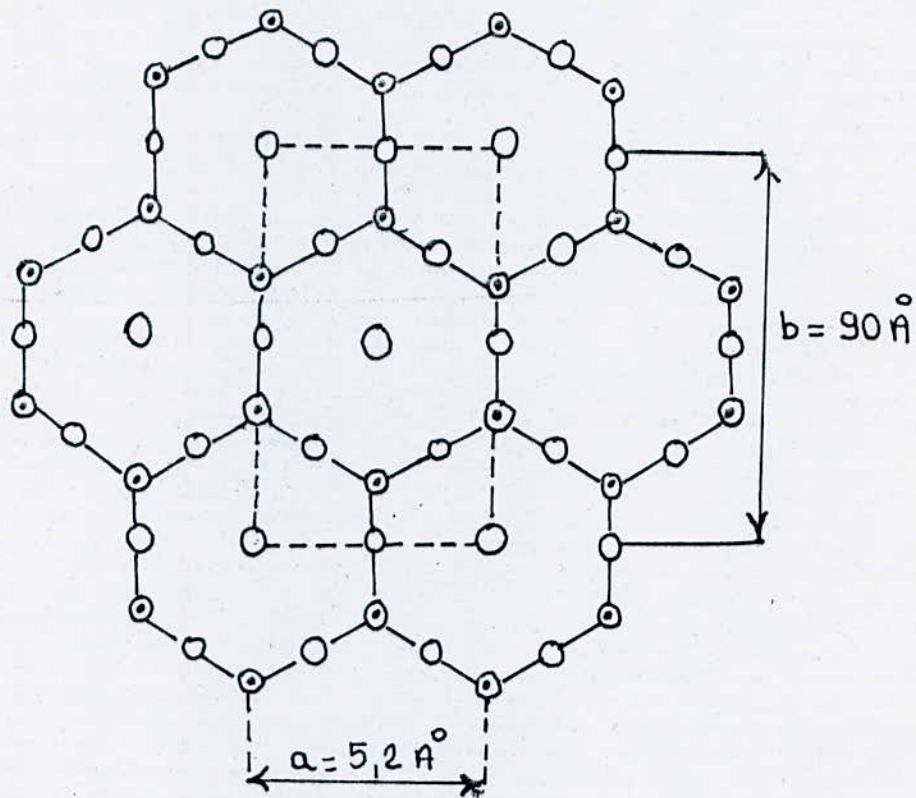
Dans le cas des minéraux argileux, les tétraèdres sont reliés à trois autres tétraèdres voisins par trois atomes d'oxygène faisant ainsi des feuilletts à assemblage bidimensionnel (Fig N°1).

Deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution des feuilletts :

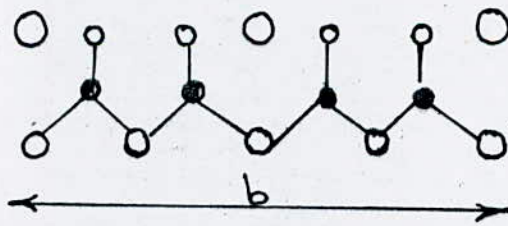
- Le premier feuillet constitué de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ est désigné par "couche tétraédrique"; la projection sur le plan XOY de cette couche fait apparaître les motifs hexagonaux de l'empilement des oxygènes dont les centres sont occupés par des ions OH^- .

Le second feuillet ou "couche octaédrique" (Fig N° 2) est constitué d'octaèdres formés par deux ions O^{2-} et quatre ions OH^- . Leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al ou Fe), divalent (Mg, Fe^{2+} , Zn ...) ou même monovalent (Li ...).

Les phyllosilicates résulteraient de la mise en commun des couches octaédriques et tétraédriques ayant en commun le.



Projection sur le plan xoy .



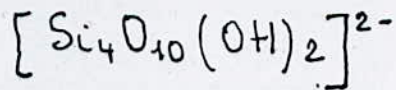
40, 2OH
4Si
60

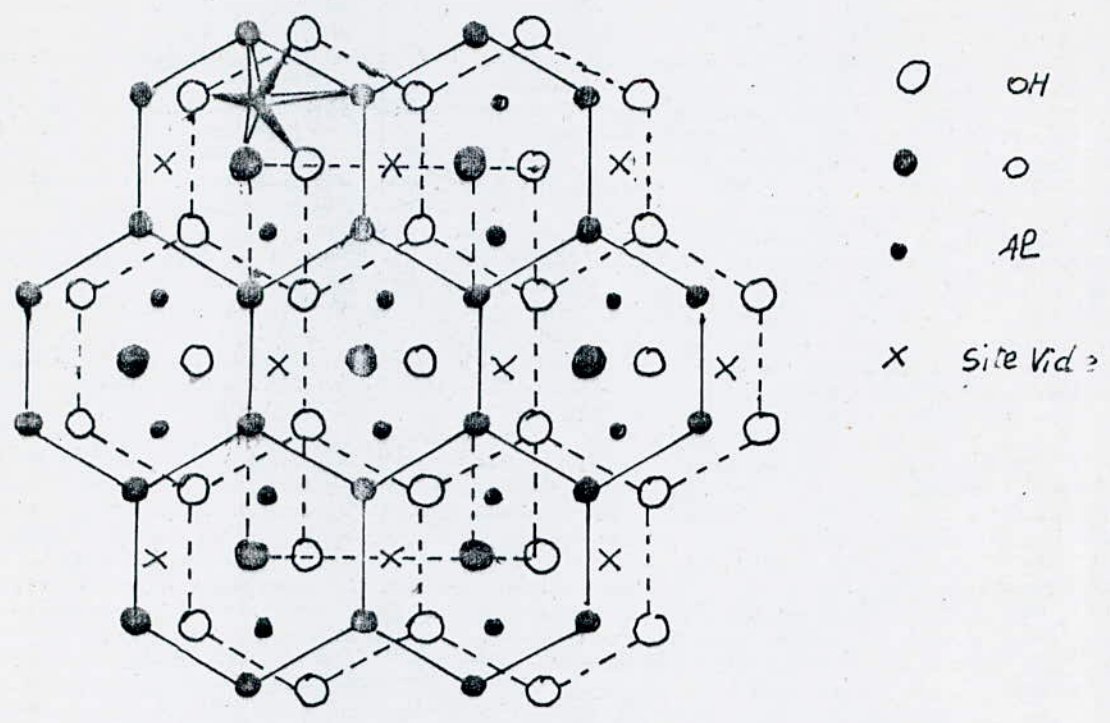
Projection sur le plan yoz

● Si
○ oxygène
○ OH⁻

Figure N1

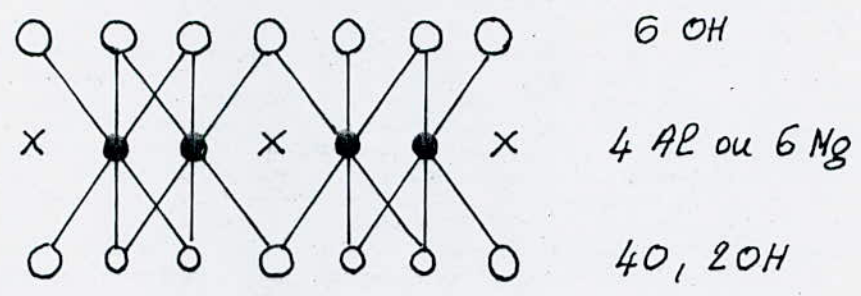
Représentation de la couche tétraédrique





- OH
- O
- AL
- x Site Vide

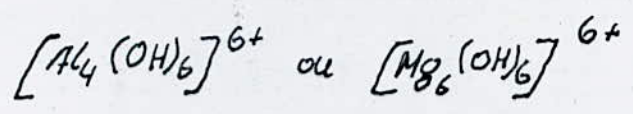
Projection sur le plan xoy



Projection sur le plan yoz

Figure N°2

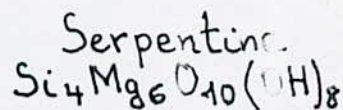
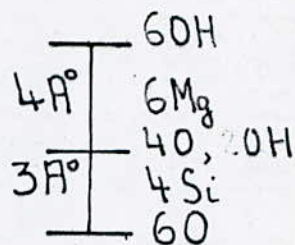
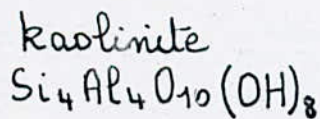
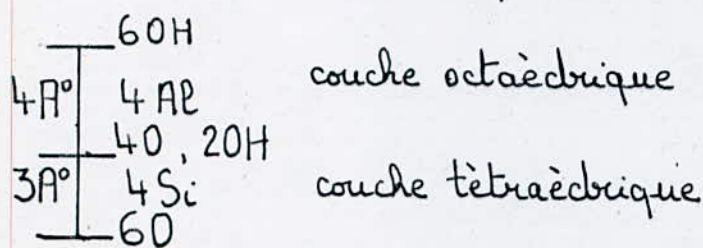
Représentation de la couche octaédrique



plan ($4O^{2-} + 2OH^-$). Les positions respectives de ces couches et leur nombre permettent de distinguer essentiellement trois grandes familles de minéraux phyllosilicés auxquels viennent s'ajouter les minéraux fibreux.

4-1 La famille des minéraux à 7A° ou famille de la bentonite

Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. Pour la kaolinite et la serpentine, en adoptant une écriture verticale correspondant à l'axe Z, nous aurons la disposition suivante dans une maille.



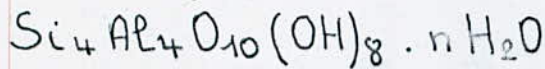
La serpentine est trioctaédrique. Tous les sites octaédriques sont occupés (6Mg par maille).

La kaolinite est dioctaédrique, les deux tiers des sites tétraédriques sont occupés par l'aluminium.

Des substitutions peuvent avoir lieu dans les sites tétraédriques et octaédriques, plusieurs variétés d'espèces minérales peuvent exister dans cette famille.

- La Dombassite $(Si_{4-x}Al_x)(Al_{4+x/3})O_{10}(OH)_8$

- L'Halloysite est une variété hydratée de la kaolinite. Elle a pour formule :



4-2 La famille des minéraux à 10A°

Ici, chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques

L'écriture verticale nous donnerait pour la pyrophyllite :

— 60

Te 4Si

— 40, 20H

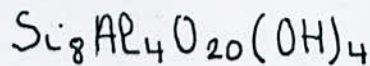
Oc 4Al

— 40, 20H

Te 4Si

— 60

Formule :

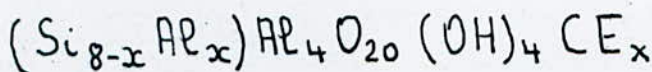


Dans cette famille, nous pouvons rencontrer un grand nombre de minéraux qui se distinguent par le type de substitution et la nature du métal substitué en site octaédrique ou tétraédrique, ainsi que par la variation ou la stabilité de l'équidistant entre les feuillets. Lorsque, en site tétraédrique, le silicium est substitué par de l'aluminium, l'équilibre des charges n'est pas atteint, la neutralité électrique sera alors assurée par la présence dans les cavités hexagonales

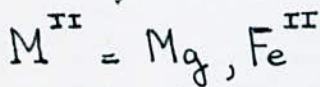
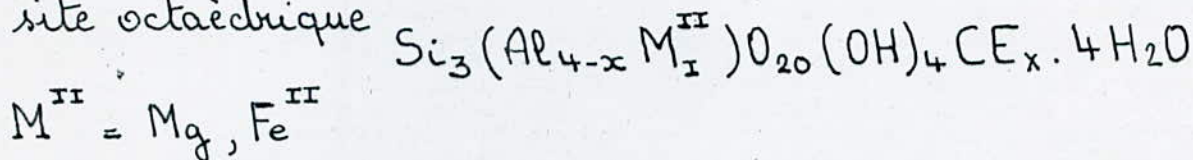
vides formées par les oxygènes de la base des tétraèdres, de cations de compensation qui servent de lien entre les feuillets. Ces cations compensateurs peuvent être des cations échangeables. Par suite de l'augmentation de l'équidistance, les liaisons entre les feuillets deviennent faibles. Les molécules d'eau accompagnant ces cations peuvent également se glisser entre les feuillets. Leur nombre est fonction de la coordinance du cation échangeable. A chaque fois, qu'une couche monomoléculaire d'eau est absorbée, on assiste à une augmentation de la distance interfilaire de l'ordre de 3 \AA .

On peut citer comme minéraux appartenant à cette famille :

- La Beidellite : dioctaédrique avec remplacement en couche tétraédrique.



- La Montmorillonite : dioctaédrique avec remplacement en site octaédrique

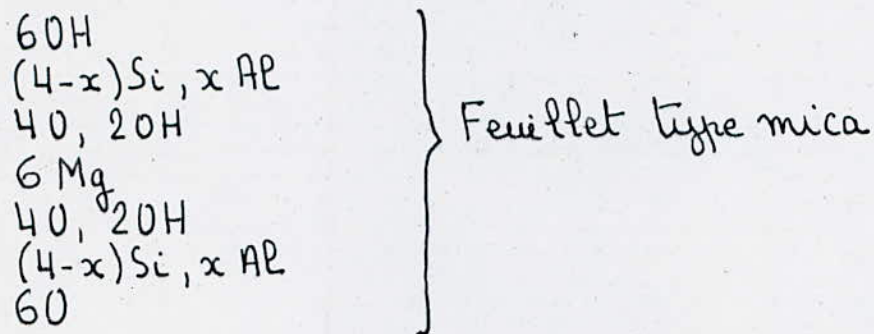
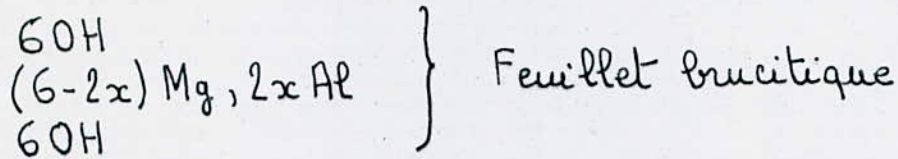


CE = cations échangeables

4.4.3 LA FAMILLE des minéraux à 14 \AA ou famille des chlorites.

Leur structure consiste en couches de mica liées entre-elles par des couches de type brucite. L'écriture verticale

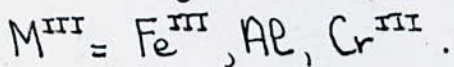
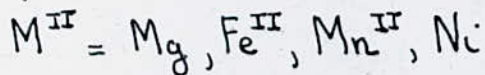
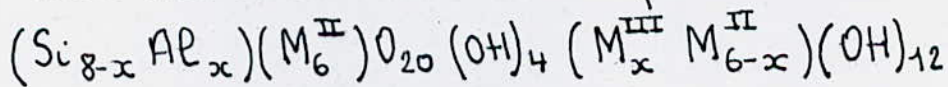
suivant l'axe Z donne la succession suivante :



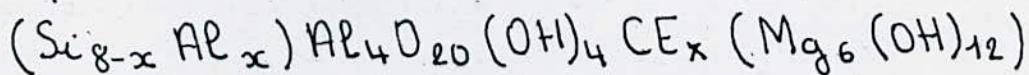
Lorsque ces minéraux présentent un déficit de charges, celui-ci est compensé par la présence des cations échangeables H_2O situés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflantes.

On distinguera deux types

- Celui des chlorites vraies à équidistance stable.



- Celui des chlorites gonflantes ou pseudo-chlorites à équidistance variable.



II-4-5 Rôle des argiles (11)

II-4-5 Remplacement des argiles

D'après de nombreux auteurs l'adsorption des anions se fait également et même essentiellement par remplacement des hydroxyles des argiles ; la grandeur de la réaction dépendrait de leur accessibilité et d'après GRIM (1953), le seul facteur empêchant une substitution complète est le fait que beaucoup de ces derniers sont situés entre les feuillets donc difficilement accessibles pour certaines argiles (kaolinite)

Ce sont des hydroxyles situés en bordure de feuillets qui seraient échangeables. En effet, la capacité d'échange en anions croît quand la concentration en argile croît et quand la surface par unité de volume croît. D'autre part, DEAN et RUBINS (1947) montrèrent que pour les argiles dont la capacité d'échange en cations est due aux liaisons de bordure (kaolinite). Les capacités d'échange en anions et cations sont comparables ; par contre, pour la montmorillonite et la vermiculite, la capacité d'échange en anions est beaucoup plus faible que celle en cations. Pour les illite, chlorites et minéraux fibreux, la capacité en anions est légèrement moindre que celle en cations.

COLEMAN et MEHLICH (1948) en déduisent une méthode pour reconnaître le type d'argile contenu pour les sols. Pour les minéraux phylliteux à 7Å , la capacité d'échange en anions varie avec le degré de cristallisation; les kaolinites mal cristallisées dans lesquelles la superposition des feuillets est défectueuse, quelconque, ont beaucoup d'hydroxyles exposés, d'où une plus grande capacité d'échange en anions.

II-4-6 Importance des argiles dans le sol (12)

La fraction argileuse est la partie minérale la plus dynamique du sol. Elle est d'une grande importance parcequ'elle joue un grand rôle dans la génèse, les propriétés physiques, chimiques et les aptitudes agronomiques des sols. Sur le plan biologique, c'est la fraction argileuse qui joue le rôle essentiel en raison de sa surface spécifique élevée.

II-4-7 Propriétés adsorbantes des argiles (12)

La propriété qu'ont les particules argileuses d'attirer à leur surface les cations minéraux ou de repousser les anions minéraux : dans le premier cas, on dit qu'il y'a adsorption positive (ou plus simplement adsorption), dans le deuxieme cas on dit qu'il y'a adsorption négative. A côté de l'adsorption d'ions minéraux, il peut y avoir adsorption d'ions ou de molécules organiques.

- L'adsorption fait intervenir soit les forces de Van der Waal (adsorption physique), soit des forces ioniques (adsorption chimique). L'adsorption et la désorption des ions et molécules organiques sont très sensibles à l'influence de facteurs divers.

- En dehors de la nature et la concentration relative de

substance adsorbante (argile) et de la substance adsorbée, ces facteurs sont, le PH du sol (en ce qui concerne les protéines, l'adsorption est maximale au voisinage du point isoélectrique), la nature des cations adsorbés, l'humidité et la température du sol.

Sur le plan biologique, le fait que les argiles soient douées de propriétés adsorbantes, présentent une importance considérable car ce sont précisément ces propriétés qui sont directement ou indirectement à l'origine de certaines particularités de l'activité biologique du sol.

II-4-8 ANALYSE DES ARGILES

II-4-8-1 Methodes préliminaires

Certaines méthodes relativement simples peuvent souvent apporter une aide pour l'identification du type d'argile et la détermination des propriétés qui le caractérisent. Nous apportons ici une de ces méthodes (1)

II-4-8-2 Tests de Coloration

Il existe certains tests de coloration qui permettent de détecter la présence d'argile.

En effet, l'adsorption de substances organiques telles la Benzidine ou diverses Amines aromatiques, peuvent provoquer des changements de coloration (correspondant à des réactions de type acide-base ou oxydo-réduction) témoignant de la présence d'une variété d'argile bien définie.

Ainsi l'addition de Benzidine à une argile à base de montmorillonite provoque après léger chauffage, l'apparition d'une coloration bleue plus ou moins intense.

II-4-8-3 ANALYSE THERMIQUE

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale de l'argile étudiée, c'est à dire la courbe donnant le poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle :

il est soumis depuis 20°C jusqu'à 1000°C

On peut également obtenir la courbe d'analyse thermique différentielle (A.T.D).

L'intérêt de celle-ci réside dans le fait suivant :

Lorsqu'on chauffe une argile jusqu'à 1000°C , elle subit un certain nombre de transformations par suite des pertes en eau hygroscopique, eau d'adsorption et eau de constitution et par suite de recristallisation aux hautes températures.

L'A.T.D permet de suivre facilement ces évolutions. Son principe dû à (LECHATÉLIER) consiste à mesurer au cours du chauffage, la différence de température entre l'argile étudiée et une substance étalon (Alumine calcinée en général) qui ne doit pas présenter d'anomalies thermiques. On enregistre les écarts de température en fonction de la température. L'examen de telle analyse permet de caractériser certaines argiles bien définies par comparaison avec des courbes types (1).

II-5 Le phénomène d'échange

II-5-1 Les causes de la capacité d'échange des argiles

Ces causes sont multiples. L'origine de la charge électrique est principalement due aux :

II-5-1.1 La Substitution interne

Des substitutions peuvent avoir lieu à l'intérieur des feuillets d'argile : c'est surtout le cas des argiles 2/1.

Ces substitutions peuvent se produire dans la couche octaédrique : remplacement de Al^{3+} des minéraux dioctaédriques par des cations tels que Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , ou Fe^{2+} (c'est le cas des montmorillonites), ou remplacement de Mg^{2+} des minéraux trioctaédriques par Li au départ de Mg^{2+} sans remplacement.

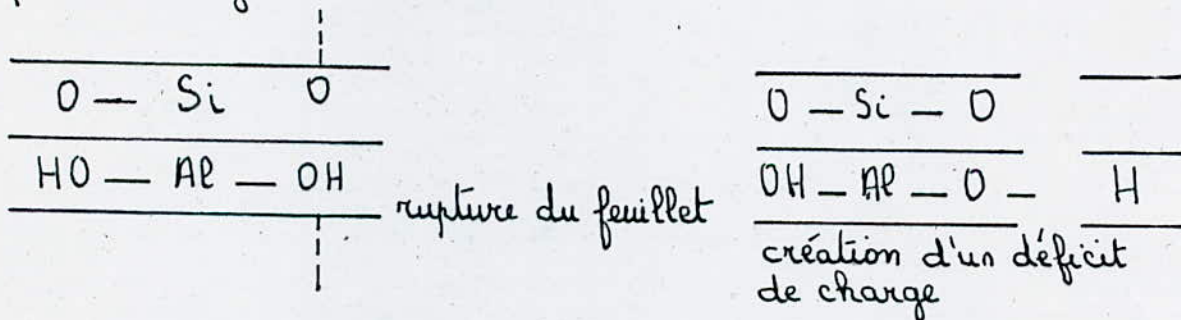
Ces substitutions peuvent également se produire dans la couche tétraédrique : remplacement du Si^{4+} par Al^{3+} (c'est le cas des illites, vermiculites) ou par Fe^{3+} (cas des vermiculites).

Ces remplacements créent des déficits de charges positives qui sont dues aux substitutions de cations trivalents (Al^{3+}) ou tétravalents (Si^{4+}) par des bivalents (Mg , Ni , Zn , Fe , $Pb...$) ou monovalents (Li).

Ces déficits de charges sont compensés en surface des feuillets par des cations échangeables. En plus, ces déficits peuvent être compensés par d'autres phénomènes :

Substitutions des O^{2-} par OH^- ou autres substitutions identiques à celles précitées. Ces substitutions existent pour les argiles $1/1$, mais les feuillets de charges créés sont compensés à l'intérieur même des feuilles par d'autres substitutions. Ces substitutions internes caractérisent des argiles $2/1$ qui ont de fortes capacités d'échanges (13).

II-5-1-2 Les liaisons de bordure : cette cause est surtout importante pour les argiles $1/1$ et $2/1$



II-5-1-3 La dissociation des hydroxyles.

Les hydroxyles liés aux Al^{3+} ou aux autres cations de substitutions peuvent se dissocier et les ions H^+ deviennent

remplaçables par d'autres cations. La dissociation des hydroxydes se fait dans des conditions acides.

Cette cause de la capacité d'échange des argiles ne joue que pour les argiles $1 \ 1$. Elle ne provoque qu'une faible capacité d'échange par exemple :

Kaolinite : 5 à 10 meq 100 g d'argile .

Cette cause ne joue pas pour les argiles $2 \ 1$ qui ne présentent pas de groupes hydroxydes à la surface des feuilles parce que la couche octaédrique est enfermée entre deux couches tétraédriques. (Rappel : les sommets des tétraèdres sont occupés par des oxygènes tandis ceux des octaèdres par des hydroxydes).

II-5-1-4 Les liaisons de Van der waals

Deux éléments placés à faible distance tendent à s'attirer, les forces expliquent surtout la rétention de certaines molécules organiques. (13)

II-5-2 Facteurs agissants sur l'échangeabilité des cations

Les facteurs qui entrent en jeu sont nombreux, cependant les plus importants sont les suivants :

II-5-2-1 - La nature de l'ion : Elle influence l'énergie de rétention de l'ion, donc son échangeabilité (plus l'énergie de rétention est élevée, plus l'échangeabilité de l'ion est faible donc plus l'ion est difficile à dissocier ou à déplacer du complexe adsorbant) est influencé par :

II-5-2-1-1 * La valence : plus la valence d'un cation est grande, plus son pouvoir de remplacement est élevé, donc un monovalent est moins énergiquement retenu qu'un bivalent, par conséquent un bivalent déplacera plus facilement un monovalent du complexe adsorbant sauf pour H^+ et NH_4^+ qui constituent des exceptions.

II-5-2-1-2 * La taille du cation : plus elle est petite, plus le cation est échangeable, donc plus son pouvoir de remplacement est faible.

II-5-2-1-3 * La taille du cation hydraté : plus la taille de l'ion est grande, plus il est échangeable.

II-5-2-2 - La nature de l'adsorbant.

La nature minéralogique de l'argile joue un rôle essentiel sur

l'énergie de rétention des cations. Ainsi SCHACHTSCHABEL (1940) montre que :

- sur une montmorillonite NH_4 (saturée donc en ammonium, toutes les charges négatives ont été neutralisées par l' NH_4^+): les ions H^+ et K^+ ont le même pouvoir de remplacement du NH_4 . Les monovalents ont un pouvoir de remplacement plus faible que les divalents
- Une kaolinite retient plus énergiquement NH_4^+ que la montmorillonite
- Sur une muscovite : H^+ et K^+ sont les cations les plus énergiquement retenus. Leur échangeabilité est plus faible que celle des monovalents et des bivalents.
- L'illite a une plus grande affinité pour le K^+ : problème de rétrogradation.

II-5-2-3 La concentration

Une augmentation de la concentration provoque une élévation du pouvoir de déplacement d'un cation, mais la valeur de cet accroissement dépend du cation à remplacer, du cation remplaçant et des valences des deux cations ; les résultats sont concordants, en présence d'une argile, les mêmes quantités des deux ions

de même valence ont le même pouvoir de remplacement (exemple : K^+ et NH_4^+ , Ca^{++} et Ba^{++}), par contre dans les cas de paires d'ions de valences différentes, une diminution de la concentration provoque une augmentation de la sorption du cation polyvalent et diminution de celle du cation monovalent.

... Les cations préexistants sur le sorbant

D'après Geroiz (14) le pouvoir de remplacement des cations varie avec les cations préexistants sur l'argile. Certaines différences existent, lorsqu'il s'agit de remplacer les ions Ca^{++} ou Mg^{++} .

Le degré de saturation et la nature de l'ion complémentaire

Pour WIKLANDER (14) l'échangeabilité ou le pourcentage de remplacement d'un ion quelconque après addition d'une petite quantité d'un électrolyte est déterminé par :

* La facilité avec laquelle l'ion est libéré : elle s'exprime par le coefficient d'activité de l'ion. Ce coefficient est faible par rapport à celui des ions complémentaires et cet ion sera difficile.

* capacité d'échange cationique

* La quantité d'ions remplacés.

II-5-2-4 Température

Son influence a intéressé de nombreux auteurs, car son étude permet d'apporter quelques précisions sur le comportement des cations, mais les résultats sont assez contradictoires. Cependant, d'après KELLY et BROWN (14) les réactions d'échange sont un peu accélérées par une augmentation de la température.

II-5-3 Facteurs influençant la capacité d'échange. (13)

II-5-3-1 La taille des particules.

Quand la taille des particules d'argiles décroît, la capacité d'échange augmente. Ceci est dû à :

- une augmentation du nombre de liaisons de bordure.
- une plus grande accessibilité des surfaces inter-lamellaires, cette cause étant beaucoup moins importante.

Il en résulte que la capacité d'échange d'argiles kaolinistes et illites sera très affectée par la taille des particules, mais non celle de montmorillonites et vermiculites.

II-5-3-2 Le PH

DAOUD

La capacité d'échange croît d'un minimum à pH 5 à un maximum à pH 9 et décroît ensuite rapidement.

Le taux de croissance par unité p_H varie de 0,5 à 3 mé/100g ; cette variation d'après CHAMINADE (1941) est indépendante du type d'argile, du type de sol et de l'importance de l'échange.

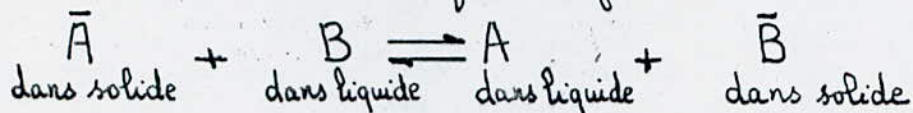
Des travaux de RHODES (1957) ont mis également en évidence l'influence du p_H sur la capacité d'échange. Donc la capacité d'échange d'une argile ou d'un sol est étroitement liée au p_H.

II-5-4 Processus d'échange

Considérons [la réaction d'échange entre une phase solide] $R-M_2$ de cations échangeables (M^+) et groupement fixe (R^-) [et une solution contenant par exemple des cations Pb^{2+} introduite par $Pb(NO_3)_2$ en solution aqueuse] : et Zn^{2+} introduite par $ZnSO_4$ en solution aqueuse.



Soit encore sous la forme générale :



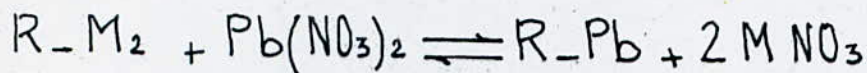
Pour que l'équilibre se déclenche, le cation Pb^{2+} ou Zn^{2+} en solution doit faire le trajet à travers la masse de la solution, le film entourant la particule solide et les espaces de pores de la particule de l'échangeur ; de même le cation échangeable (M^+) est soumis au processus inverse (15).

II-5-5 Equilibre Statique

Si l'échangeur est plongé dans une solution contenant par exemple des cations Pb^{2+} , Zn^{2+} introduits respectivement par $Pb(NO_3)_2$ et $ZnSO_4$, les ions mobiles de l'échangeur et de la solution diffusent en sens inverse un certain nombre

d'ions M^+ quittant l'échangeur pour la phase liquide et le même nombre d'ions Pb^{++} pénétrant dans l'échangeur :

la relation d'équilibre s'écrit comme suite :



Une fois l'équilibre de diffusion établi, on constate que les concentrations relatives des ions M_e Zn_e dans l'échangeur et quels que soient les ions considérés, le rapport entre les deux concentrations est :

$$K_{Zn}^M = \frac{[M]_L / [Zn]_L}{[M]_e / [Zn]_e} = \frac{[M]_L \times [Zn]_e}{[Zn]_L \times [M]_e}$$

K_{Zn}^M est nommé diversement suivant les auteurs, le coefficient de sélectivité, de partage ou de séparation. Ce coefficient varie en fonction de divers facteurs dont notamment la quantité d'ions déjà fixé.

II-5-6 Stoechiométrie des échanges

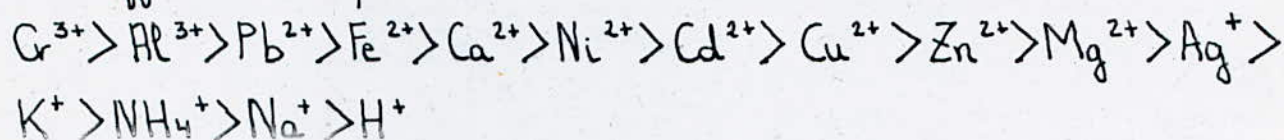
Les échanges sont stoechiométriques, c'est à dire que les ions s'échangent équivalent par équivalent. En effet, chaque élément d'échangeur doit rester électriquement neutre.

II-5-7 Sélectivité

Les échangeurs d'ions sont dans certaines conditions capables

de sélectivité, c'est à dire de ne fixer qu'un ion déterminé au milieu de plusieurs autres. Ceci dépend d'abord de l'affinité de l'échangeur pour l'ion considéré.

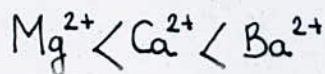
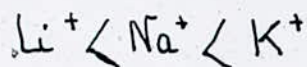
Pour les échangeurs de cations fortement acides (forme H⁺), les affinités respectives sont dans l'ordre suivant :



cité (16) :

- A des concentrations aqueuses faibles, des températures ordinaires, le potentiel d'échange croît avec la valence de l'ion qui va être échangé : $\text{Na}^{+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$

- A des concentrations aqueuses faibles, des températures ordinaires et à valence constante, le potentiel d'échange augmente avec le nombre atomique :



II-6 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES

II-6-1 Granulométrie

La méthode par sédimentation est un procédé dynamique permettant la séparation des fractions $< 50 \mu$.

Son principe est basé sur la dispersion, puis la précipitation des particules argileuses au sein d'un fluide.

La sédimentation des particules dispersées obéit à la loi de STOKES.

Les particules supposées sphériques chûtent en un mouvement uniforme si la résistance subie par ces particules au sein d'un fluide, est aussi grande que la force motrice.

$$6\pi R \eta V = \frac{4}{3}\pi R^3 (\rho_s - \rho_e) g$$

d'où la formule de STOKES

$$V = \frac{2}{9} R^2 \frac{(\rho_s - \rho_e)}{\eta} g$$

où : V = vitesse de la particule ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)

R = rayon de la particule (cm)

ρ_s = densité spécifique de la sphère qui tombe ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

ρ_e = densité du milieu (eau) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

η = viscosité du fluide (eau) ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)

g = accélération de la pesanteur.

La formule de STOKES confirme que les vitesses de chute sont fonction des dimensions des particules. C'est ainsi que les particules sont amenées à se déposer par ordre de grosseur, les particules de grandes dimensions tombent dans un liquide plus rapidement que les éléments fins.

Notre argile est dispersée par agitation, les fractions sont alors récupérées à des intervalles de temps connus.

Mode opératoire .

Dans une éprouvette (seau), on introduit une suspension de la matière humide qui a été préalablement défloculée et fortement agitée pendant un certain temps .

Après 5 mn de sédimentation, on a versé le surnageant qui contient l'argile, la fraction la plus fine et les matières organiques dans une autre éprouvette et abandonné ceci durant 4 heures. Le dépôt obtenu est séché à l'étuve à une température de 105°C jusqu'à poids constant pendant une durée de 6 heures.

Remarque :

Le temps et la profondeur de prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction .

on a $V = \frac{P}{t}$ V : vitesse de chute (cm/s)

P : profondeur (cm) ; t : le temps (s)

$P = 0,5 \text{ m}$ et $t = 4 \text{ heures}$.

$d = 10 \mu$.

donc le diamètre est compris entre 10μ et 50μ .

II-6-2 Colloïdalité

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Une bonne colloïdalité donne une suspension d'argile stable, c'est à dire que l'argile est defloculée. Dans le cas contraire, les particules d'argile s'attirent et forment des agrégats : il y'a floculation.

Mode opératoire

On part d'un échantillon de 4 g d'argile passée au tamis de 0,2 mm, séché jusqu'à poids constant qu'on met en suspension dans 100 ml d'eau avec 0,2 g d'oxyde de magnésium.

La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures.

A l'expiration de ce délai, la colloïdalité (C) est déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V$$

où : 100 = volume d'eau versée (ml)

V = volume de l'eau surnageante (ml)

Le résultat obtenu pour notre échantillon est :

$$C = 12\%$$

II-6-3 Pouvoir d'adsorption

La méthode citée ici consiste à déterminer la quantité de bleu de méthylène absorbé par gramme d'argile.

Mode Opératoire :

0,30 g d'argile tamisée à 0,1 mm et séchée à l'étuve à 105°C, est portée à ébullition dans 25 ml d'eau pendant 2 à 3 mn. Après refroidissement de la suspension, 1 ml d'acide sulfurique à 0,5 N est ajouté. Le tout est alors agité puis titré avec la solution du bleu de méthylène concentrée à 1 g l⁻¹.

Dosage :

Toutes les 20 secondes, 1 ml de bleu de méthylène est versé dans la suspension qui est alors agitée. Une goutte de la suspension obtenue est alors déposée sur du papier filtre. L'indice d'un excès de colorant libre fera ressortir autour de la tâche sombre de la goutte, une auréole bleue. Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de 2 mn.

Calcul de l'indice d'absorption

L'indice d'absorption (A) est donné par la formule suivante :

$$A = \frac{C \cdot V}{m}$$

Où : C = concentration de la solution du bleu de méthylène
en (mg l^{-1})

V = volume de la solution du bleu de méthylène
utilisé pour le titrage (ml)

m = masse d'argile utilisée (g)

La valeur obtenue est la suivante :

$$A = 153 \text{ mg/g.}$$

II-6-4 PH

Les suspensions argileuses sont préparées en considérant un rapport massique argile - eau distillée de 1/2,5.

Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre type "Tacussel" en utilisant une électrode de verre.

La valeur obtenue est : $\text{pH} = 7,2$

II-6-5 Densité apparente

Dans une éprouvette propre et sèche, nous plaçons une quantité de notre argile correspondant à un volume de 4 ml d'eau, en prenant soin de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains.

La densité apparente est calculée comme suite :

$$\rho_a = \frac{P_e}{V_e}$$

où : P_e : représente le poids de l'échantillon

V_e : représente le volume occupé par l'échantillon

La valeur obtenue : $\rho_a = 0,66$

II-6-6 Masse volumique

La masse volumique de l'échantillon argileux peut être déterminée à l'aide d'un picnomètre.

Dans ce picnomètre de volume V_T , nous mettons une masse m_a de l'argile broyée et séchée à $105-110^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules est alors comblé par un liquide que nous versons dans le picnomètre.

On a choisi comme liquide le benzène dont la densité à la température au moment de la mesure est de l'ordre de $0,88\text{ g/cm}^3$.

On a utilisé le benzène parcequ'il a la propriété de ne pas mouiller l'argile. Nous avons opéré sous vide et ce, dans le but de permettre au liquide d'occuper tout le volume offert.

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_s = \frac{m_a}{V_T - V_L} = \frac{m_a}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}}$$

où :

m_a = masse de l'argile (g)

m_L = masse de benzène utilisé (g)

ρ_L = densité du benzène (g/cm^3)

V_T = volume du picnomètre (cm^3)

Dans notre cas on a trouvé $\rho_s = 2,06\text{ g/cm}^3$

- 6.7 Analyse par spectroscopie infra-rouge

Introduction :

La spectroscopie infra-rouge peut fournir des renseignements très précieux sur les substitutions susceptibles dans l'échantillon considéré.

- Préparation de l'échantillon à analyser :

Le spectre d'absorption infra-rouge a été enregistré entre 3800 et 300 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre

PERKIN-ELMER 983.

L'échantillon préalablement séché dans l'étuve à 105°C est mélangé à du bromure de potassium anhydre et pastillé. Le spectre I-R de l'échantillon argile naturelle est donné par la figure n°

- Résultats expérimentaux

En spectroscopie infra-rouge, la calcite est caractérisée par des bandes d'absorption situées à $2980 - 2875 - 2520 - 1800 - 875$ et 730 cm^{-1} (24). Sur le spectre de notre argile naturelle fig. n° ces différentes bandes ne se manifestent pas.

L'argile peut contenir en impuretés de la silice libre, à laquelle correspondent les bandes d'absorptions

PERKIN-ELMER 983

DATE

SAMPLE

OPERATOR

SCAN MODE

NOISE FILTER

RESOLUTION

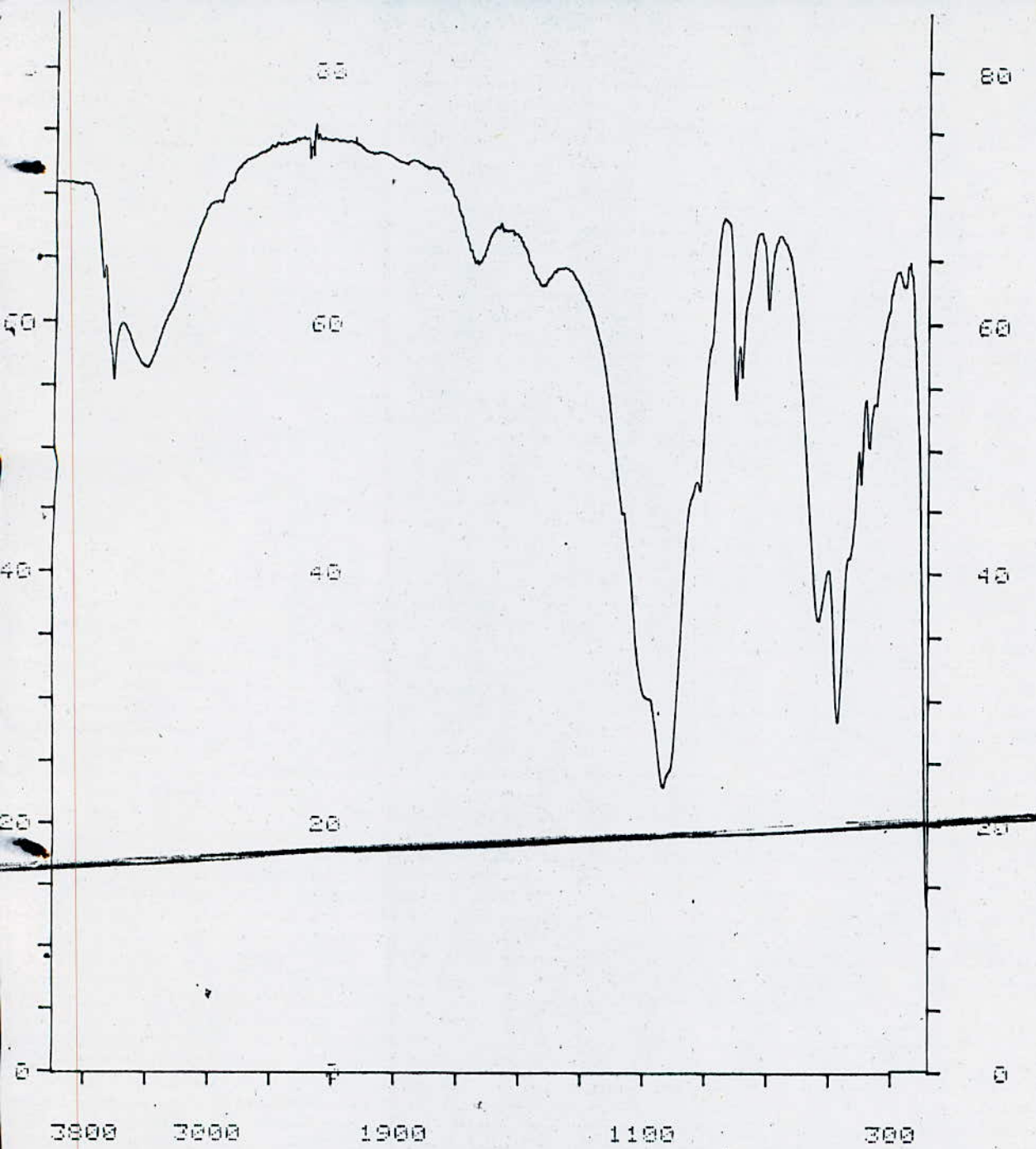
ORDINATE/MODE

RANGE 4000.0 - 100.0

ABSC. SCALE 6.25

PEAK THRESHOLD 2 %T

CM-1	%T
3624.0	55.35
3423.0	56.35
1633.0	64.49
1032.0	22.94
799.0	53.84
780.0	55.69
595.0	51.12
536.0	35.97
471.0	29.15
397.0	47.01
371.0	59.97



(1320 - 1000 - 800 - 780 - 690 cm^{-1}), sur le spectre ces bandes sont mises en évidence comme suit :

1340 - 1032 - 799 - 780 - 695 cm^{-1} .

Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Les liaisons Si-O ; Si-O-M ; M.O.H (M = Al, Mg, Fe, Li) existant entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques peuvent être éventuellement observées.

En outre ce minéral argileux contenant un grand nombre de groupements O-H et étant susceptible de s'entourer de molécules d'eau, doit faire apparaître les bandes d'absorption correspondant à ces groupements (OH)

- Région des O-H

Les bandes d'absorption de O-H apparaissent dans les domaines situés respectivement entre 3200-3800 cm^{-1} et 1600-1800 cm^{-1} , sur notre spectre nous observons ces bandes à 3423 et 1633 cm^{-1} respectivement. La deuxième correspond à la déformation H-O-H et caractérise les molécules d'eau absorbées entre les feuillets (25). Les montmorillonites par exemple, se caractérisent par un massif présentant un épaulement

à 3635 cm^{-1} (25, 26)

- Région des Si-O

Dans les montmorillonites, la bande caractéristique des silicates en feuillets, apparaît vers 1100 cm^{-1} (27)

Certains auteurs (24, 25) attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences :

- d'une part à la présence en site tétraédrique d'ions trivalents substitués en silicium
- d'autre part à la présence en site octaédrique d'ions Fe^{3+} perturbant les vibrations Si-O.

Sur le spectre d'échantillon analysé, cette bande apparaît vers des fréquences inférieures à 1100 cm^{-1} .

- Région des Si-O- M^{VI}

($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}$)

Dans les montmorillonites alumineuses, les vibrations de déformation Si-O- Al^{VI} se manifestent par un pic à 550 cm^{-1} (28).

Pour l'échantillon considéré la bande apparaissant à 536 cm^{-1} peut lui être attribuée.

- Région des M^{VI} -O-H

Dans le cas des montmorillonites ($\text{M} = \text{Al}$), les vibrations

$M^{VI}-OH$ se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . Sur le spectre de notre échantillon, nous observons un pic à 1032 cm^{-1} , On peut donc conclure la présence d'aluminium en sites octaédriques dans l'échantillon de l'argile analysé.

III-1 Etude de la fixation du plomb et du zinc sur les argiles.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la fixation du plomb et du zinc sur les argiles naturelles. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des solutions artificielles préparées au laboratoire à partir de solutions standards de nitrate de plomb et de sulfate de zinc. Dans cette étude, nous avons pris uniquement en considération les ions sous forme Pb^{++} et Zn^{++} .

La méthode que nous avons adoptée pour doser le plomb est celle par complexométrie (23), et pour le zinc celle par colorimétrie (22).

Technique de la fixation du plomb et du zinc sur les argiles

Dans une série de flacons propres et secs fermés par des bouchons, nous introduisons une masse déterminée de l'argile et de la solution à traiter. L'agitation de la suspension est assurée par un barreau magnétique. Au bout d'un temps t , l'échantillon est filtré sur filtre plissé jusqu'à l'obtention de filtrat puis analysé.

III-1-1 Etude de la fixation du zinc.

A travers cette expérience, on recherche la quantité de zinc fixée par l'argile à partir d'une variation d'une concentration de zinc qui est la suivante ; 50, 100, 150 et 200 mg/l, et d'autres paramètres :

quantite de Zn fixee / masse d'argile

15

10

5

0

Fig n° 4
fixation du zinc sur l'argile

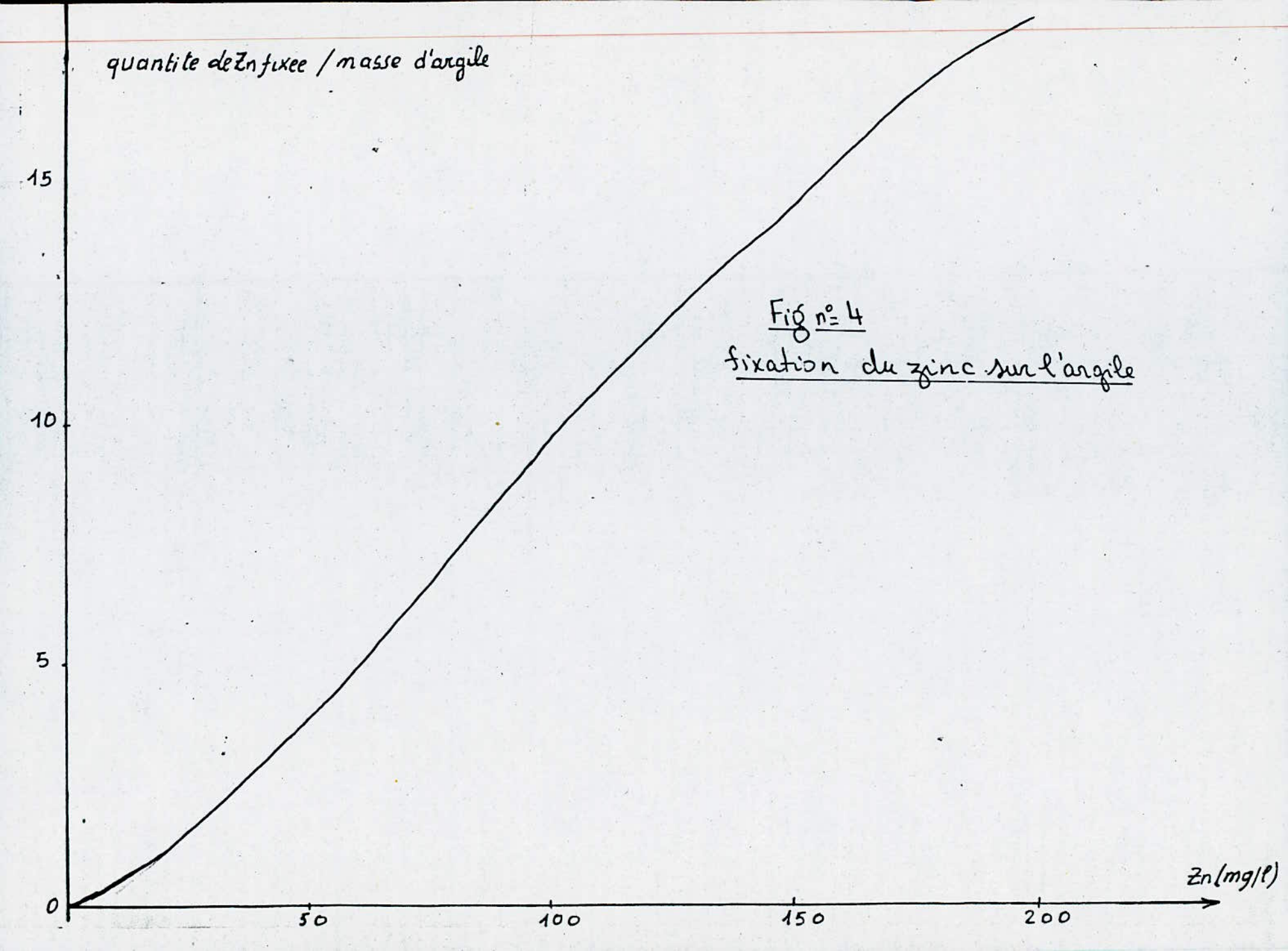
Zn (mg/l)

50

100

150

200



5g d'argile naturelle, 100 ml de la solution et 1h du temps de contact.

Discussion : La courbe n° 4 est relative à la fixation du cation Zn^{++} sur l'argile.

L'allure de cette courbe montre que la quantité de zinc fixée par l'argile à l'état naturelle varie selon les concentrations des solutions qui sont : 50 ; 100 ; 150 et 200 mg/l.

La quantité fixée est respectivement de l'ordre de : 4 ; 9,6 ; 14,6 et 18,4 mg de Zn^{++} fixée par gramme d'argile, correspondant à : 40 ; 48 ; 48,7 et 46% de zinc fixé sur l'argile.

On tenterait d'expliquer cela par le remplacement facile des cations échangeables de l'argile par le zinc ; ceci pouvant être dû au caractère de liaisons liant ces cations échangeables au réseau cristallin de l'argile (liaisons faibles).

III-1-2 Etude de la fixation du plomb

Le but de cette expérience est le même que celui du zinc cité précédemment, avec les mêmes concentrations et paramètres.

Tableau n° 1

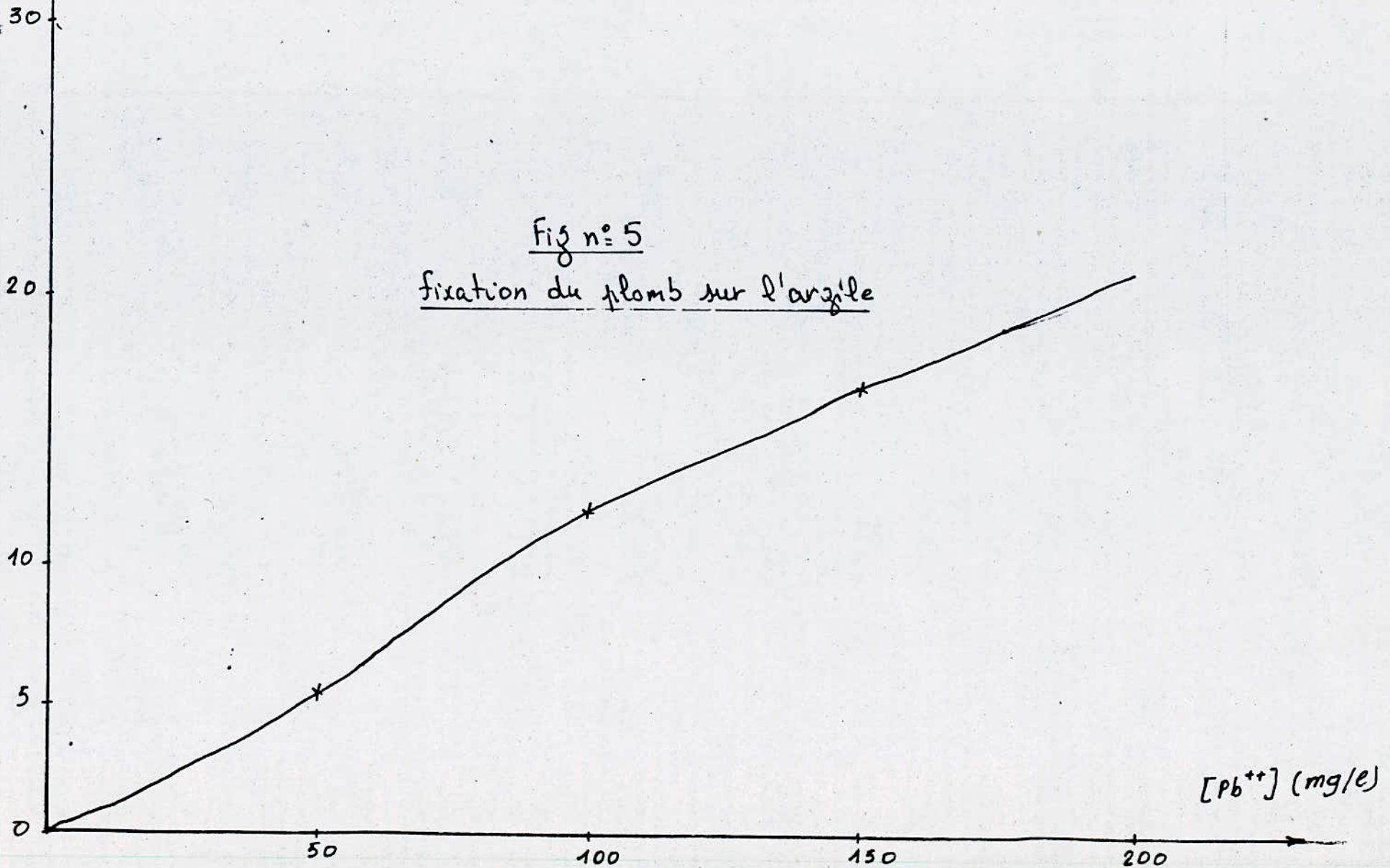
concentration Zn^{++} (mg/l)	Quantité de Zn^{++} Fixée sur l'argile (mg/g d'argile)
50	4
100	9,6
150	14,6
200	18,4

Tableau n° 2

Concentration du Pb^{++} (mg/l)	Quantité de Pb^{++} Fixée sur l'argile (mg/g d'argile)
50	5,4
100	12
150	16,4
200	23

quantite de pb fixee / masse
d'argile

Fig n° 5
fixation du plomb sur l'argile



Discussion : La courbe n° 5 est relative à la fixation du cation Pb^{++} sur l'argile.

L'allure de cette courbe montre que la quantité de plomb fixée par l'argile à l'état naturelle varie selon les concentrations des solutions qui sont : 50; 100; 150 et 200 mg/l.

La quantité fixée est respectivement de l'ordre de : 5,4 ; 12 ; 16,4 et 23 mg de Pb^{++} fixée par gramme d'argile, correspondant à : 54 ; 60 ; 54,7 et 57,5% de plomb fixé sur l'argile.

Conclusion

D'après les résultats des tableaux n° 1 et n° 2, on constate que le plomb se fixe mieux que le zinc sur les argiles. Ceci est dû à un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions.

III 13 Fixation du zinc en présence du calcium

Dans cette partie, on étudie la fixation du zinc à partir d'une solution de chlorure de calcium dont la concentration du Ca^{++} est égale à 1g/l , et que cette dernière est ajoutée aux variations ($50, 100, 150, 200\text{mg/l}$) de la solution de sulfate de zinc.

Conditions opératoires

- 5g d'argile naturelle
- 50 ml de solution de Sulfate de zinc
- 50 ml de solution de chlorure de Calcium
- temps de contact : 1 heure.

Discussion d'après le tableau n° 3 relatif à la fixation du zinc sur l'argile en présence du calcium

L'allure de cette courbe montre que : à chaque variation de la concentration de la solution de sulfate de zinc correspond une quantité de fixation du zinc sur l'argile. Ainsi pour $50, 100, 150$ et 200mg/l , on a respectivement $2,6 ; 8,4 ; 12,6$ et 15mg par gramme d'argile, ce qui correspond à $26,42 ; 43,37,5\%$ du zinc fixé sur l'argile. En comparant ces résultats de la fixation du zinc en présence du calcium, on remarque que ce dernier

Tableau n° 3

Concentration de Zn^{++} (mg/l)	Quantité de Zn^{++} Fixée sur L'argile (mg/g d'argile)
50	2,6
100	8,4
150	12,6
200	15

Tableau n° 4

Concentration de Pb^{++} (mg/l)	Quantité de Pb^{++} Fixée sur l'argile (mg/g d'argile)
50	3,8
100	10
150	14
200	16

quantite de Zn fixee / masse d'argile
(mg/g)

15

10

5

50

100

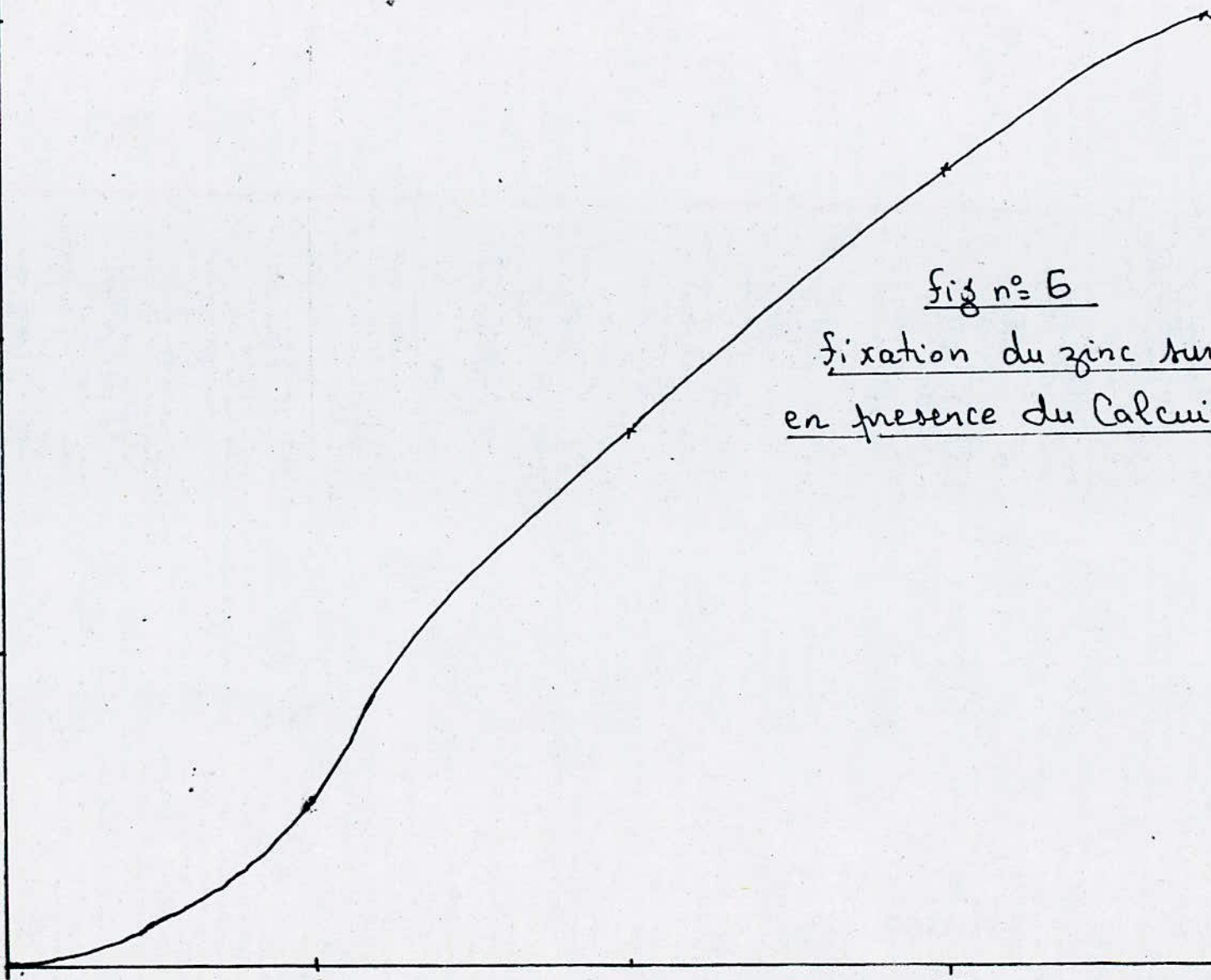
150

200

$[Zn^{++}]$ (mg/l)

fig n° 6

fixation du zinc sur l'argile
en presence du Calcium



gêne cette fixation, et que la quantité du zinc retenue par l'argile diminue.

III 1.4 Fixation du plomb en présence du calcium.

Cette fixation est la même que celle du zinc sauf que la concentration d'1g/l du Ca^{+} est ajoutée avec mêmes variations (50; 100; 150 et 200 mg/l) de la solution de nitrate de plomb.

Conditions opératoires

- 5g d'argile naturelle
- 50 ml de solution de nitrate de plomb
- 50 ml de solution de chlorure de calcium
- temps de contact : 1 heure.

Discussion d'après le tableau n° 4 relatif à la fixation du plomb sur l'argile en présence du calcium

Les quantités fixées du plomb sur l'argile pour des concentrations de 50, 100, 150 et 200 mg/l sont respectivement : 3,8; 10; 14; 16 mg par gramme d'argile, ce qui correspond à 38,50; 46,7; 40% du plomb fixé. Ces résultats nous montre que le Ca^{+} lui aussi, gêne la fixation du plomb et que la quantité retenue par l'argile diminue.

quantite de Pb fixé / masse d'argile
(mg/g)

15

10

5

50

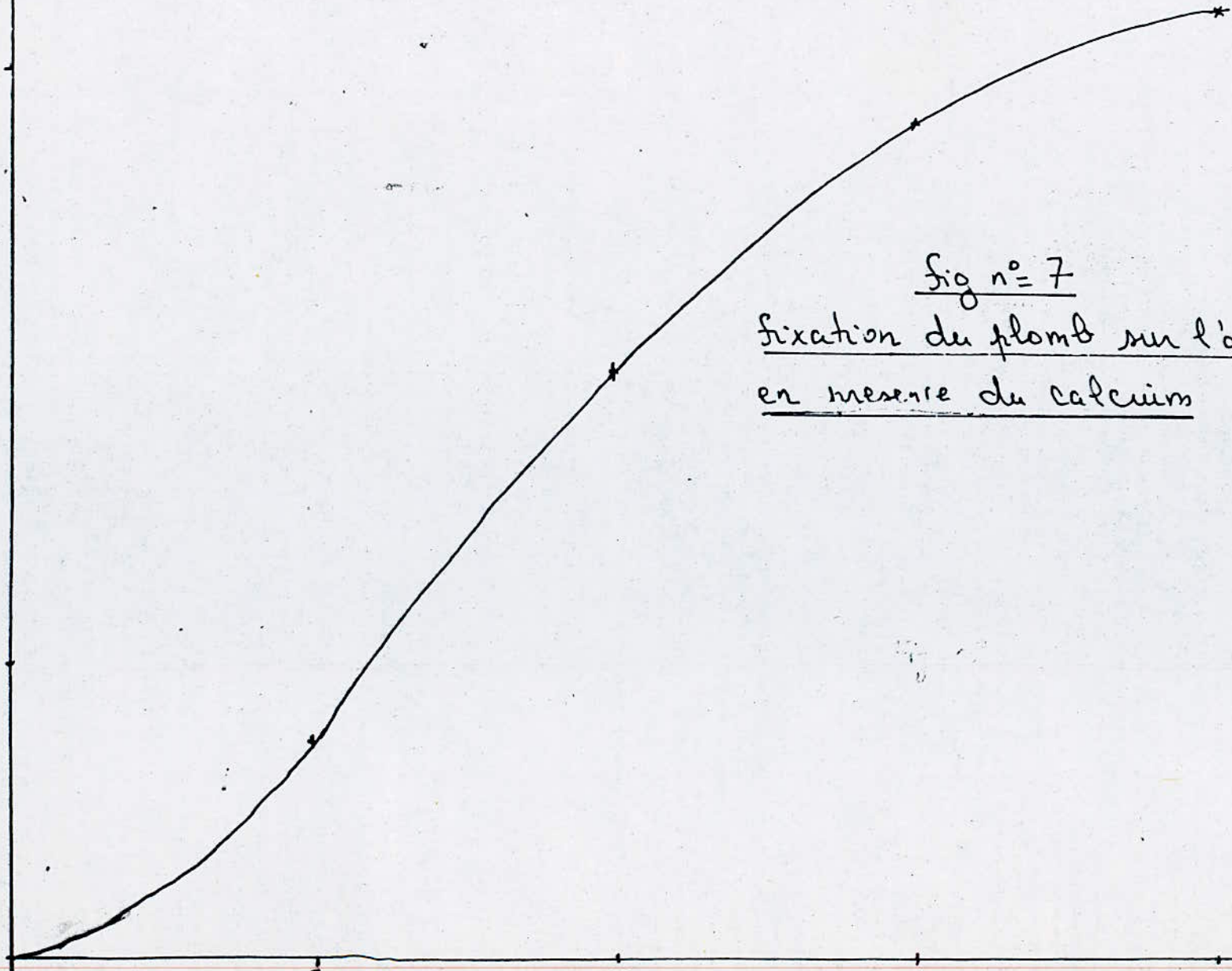
100

150

200

[Pb²⁺] (mg/l)

fig n° 7
fixation du plomb sur l'argile
en presence du calcium



III 15 Cinétique d'échange.

Pour déterminer la cinétique d'échange, on a déterminé séparément les quantités de zinc et plomb fixées par notre argile naturelle. On a réalisé les expériences pour des intervalles de temps de contact différents entre l'argile et la solution.

Conditions opératoires pour le Zinc :

concentration initiale en Zn^{++} : 50 mg/l

volume de la solution à traiter : 100 ml

masse de l'argile naturelle : 5g.

temps de contact choisis : 0,5h ; 1h ; 2,5h ; 3h ; 6h ; 8h.

Pour le plomb

concentration initiale en Pb^{++} : 50 mg/l

volume de la solution à traiter : 100 ml

masse de l'argile naturelle : 5g

temps de contact choisis : 0,5h ; 1h ; 2,5h ; 3h ; 6h ; 8h

Discussion

Les courbes n° 5 et n° 6 nous donnent les cinétiques d'échange. Pour le plomb et le zinc, l'allure des deux courbes est presque identique.

On remarque qu'entre $t=0$ et $t=1h$ la quantité fixée

tableau n° 5 : Concentration initiale (Pb) = 50 mg/l

temps (h)	quantité fixée (mg/l)	quantité fixée (mg/g)
0,5	16,8	3,36
1	27	5,4
2,5	42	8,4
3	44	8,8
6	46,4	9,28
8	48,8	9,76

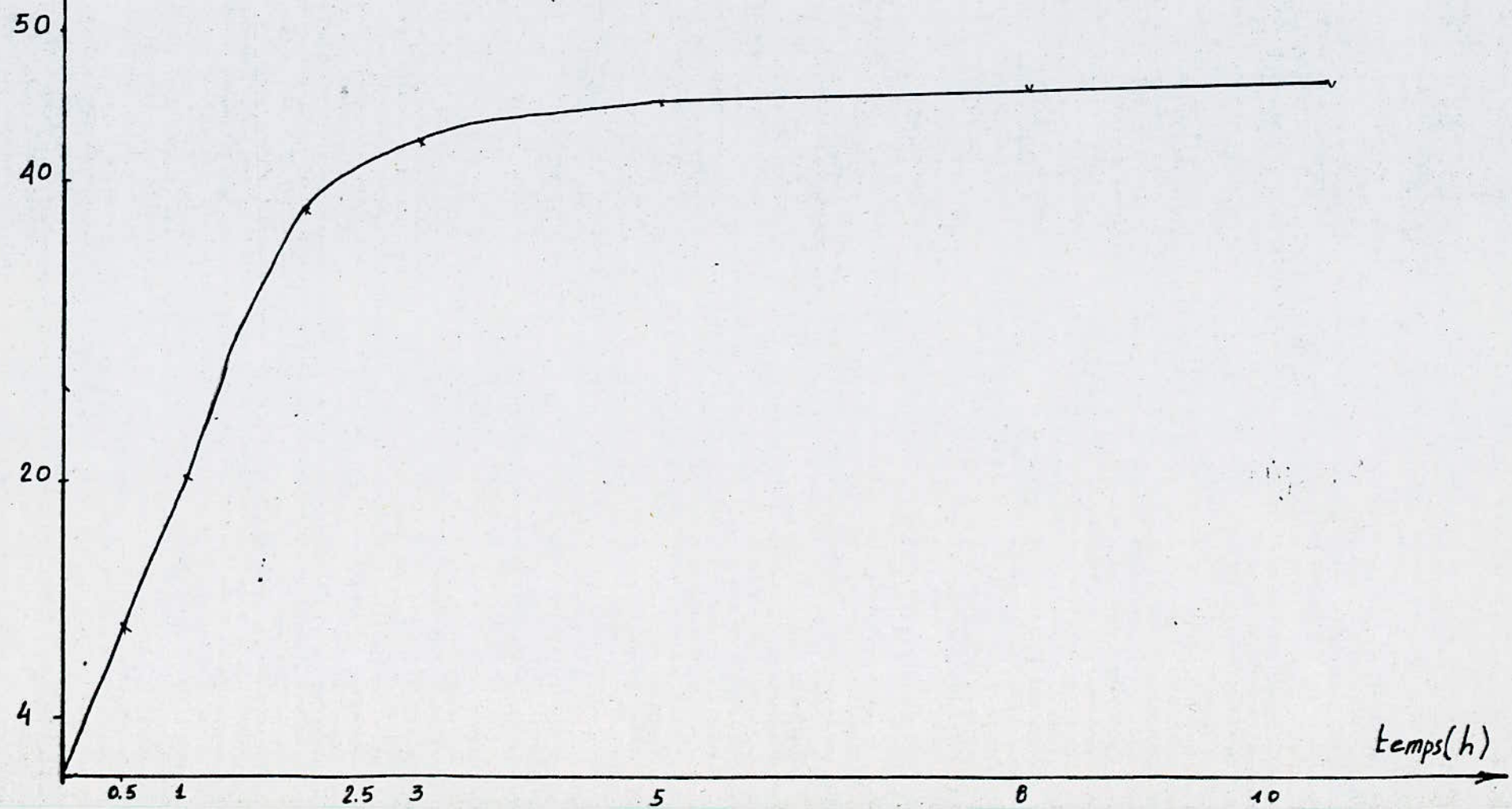
tableau n° 6 : Concentration initiale (Zn) = 50 mg/l

temps (h)	quantité fixée (mg/l)	quantité fixée (mg/g)
0,5	10	2
1	20	4
2	38	7,6
3	42,4	8,48
5	45,2	9,04
8	46	9,2
10	46,4	9,28

quantite de zn fixée
(mg) / masse d'argile

fig 8: cinétique d'échange.

Concentration initiale 50 mg/l



croît très rapidement. En effet, l'argile a fixé 40% de zinc pour concentrations 50 mg/l et 57% de plomb pour la même concentration.

L'allure de la courbe dans ce domaine nous suggère que l'échange de cations se fait selon une loi logarithmique d'expression $y = k \log(at + b)$

avec : $y =$ quantités fixées (mg/l)

$t =$ temps de contact (mn)

k, a et b étant des constantes.

Entre $t = 1h$ et $t = 3h$, la fixation devient plus lente.

Ceci est sûrement dû au fait que la plupart des sites d'échange étant déjà occupés par le métal qui met plus de temps pour rechercher son site d'échange et se fixer.

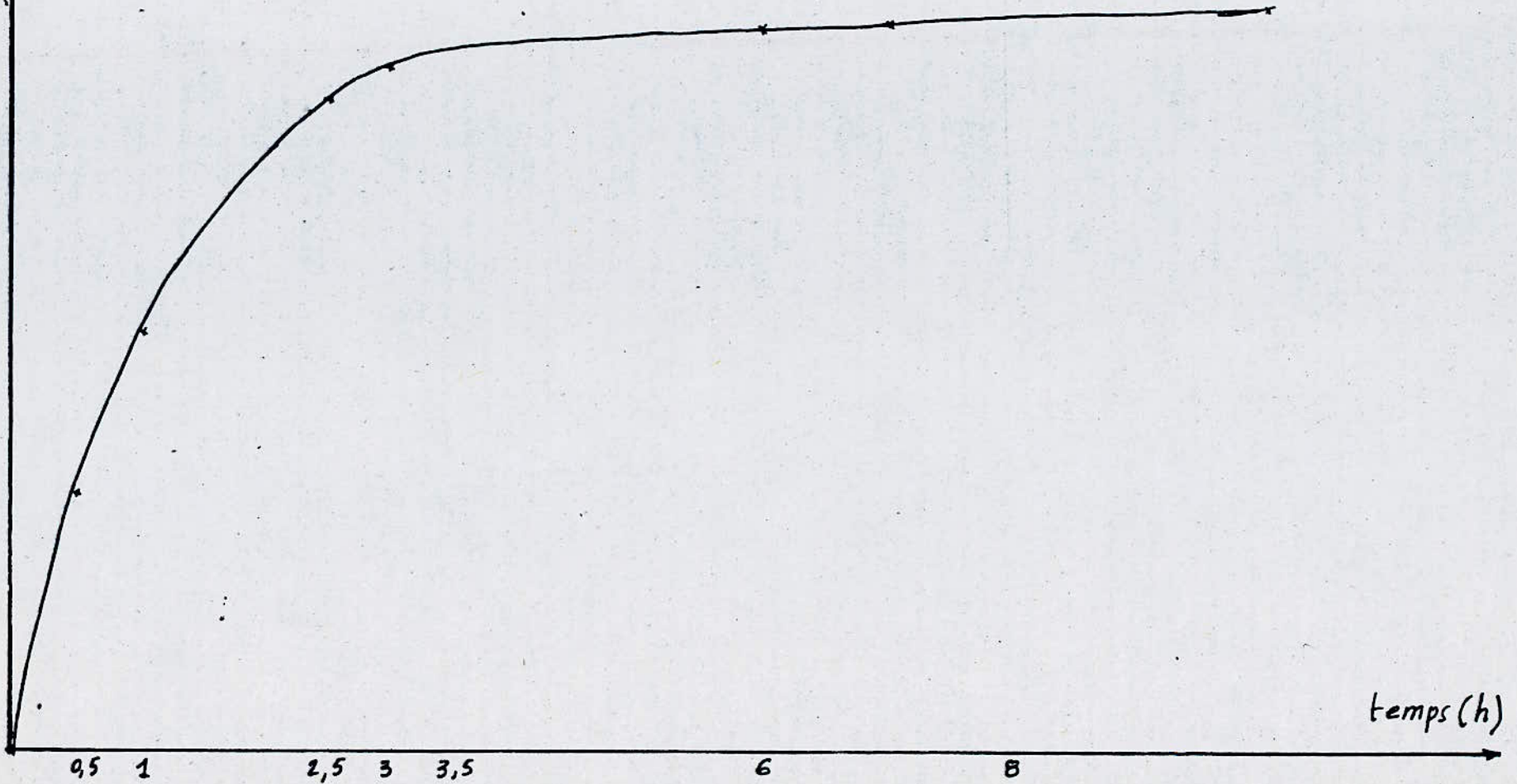
Au delà de $t = 3h$, la fixation devient presque nulle. Cela voudrait dire que l'échange ne se fait plus par la suite.

Le temps optimal de fixation du plomb à une concentration de 50 mg/l est compris entre 2,5 et 3h.

Le temps optimal de fixation du zinc à une concentration de 50 mg/l est compris entre 2 et 5h.

Fig n° 9

Concentration initiale 50 mg/l.



Determination de la loi d'échange entre $T=0$ et $T=3h$

$$y = k \log (at + b)$$

où - y = quantité fixée en mg/l

- t = temps de contact (mn)

- A = facteur qui depend du coefficient de diffusion de Zn^{++} , Pb^{++} dans l'argile.

- K et B = constantes

Pour determiner K et B , on trace la droite

$$y = f(\log t).$$

Pour Zn^{++}

$\log t$	1,477	1,78	2,08	2,25
y (mg/g)	3,36	5,4	8,4	8,8

Pour Pb^{++}

$\log t$	1,477	1,78	2,17	2,25
y (mg/g)	12,3	14	7,6	8,48

A $T=0$; $y = k \log b$

Pour le zinc

$$y = -30 \text{ mg/g}$$

$$\log b = \frac{y}{k} = \frac{-30}{k}$$

k : pente de la droite $y = f(\log t)$

(mg/l) (Z_n^{++})

40

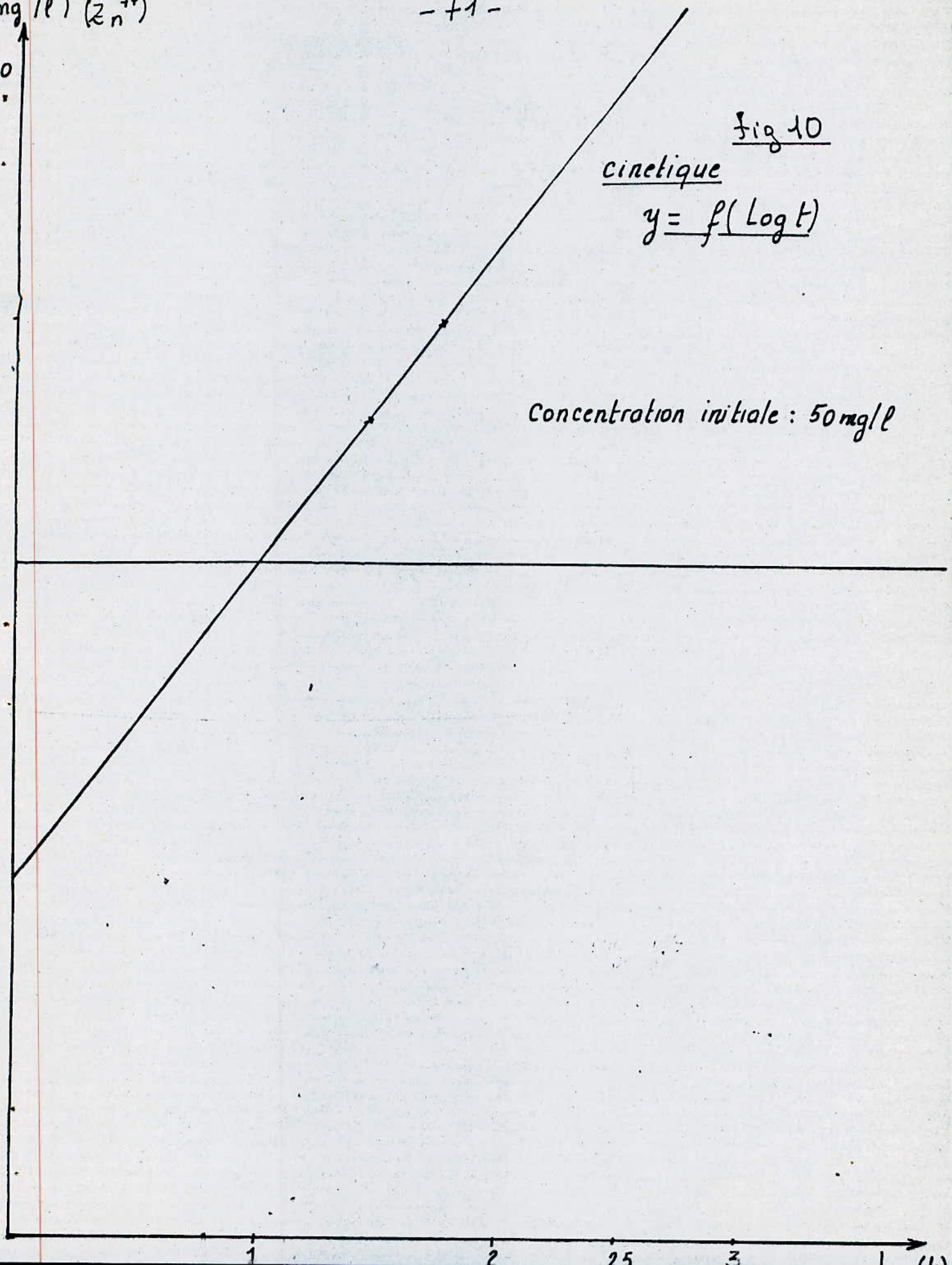
20

fig 10

cinétique

$y = f(\text{Log } t)$

Concentration initiale : 50 mg/l



$$k = 25,84$$

$$\text{donc } \log b = \frac{-30}{25,84} \quad \text{d'où } b = 0,069$$

$$A = \frac{10^{y/k} - B}{t}$$

Nous pouvons, pour chaque couple (y, t) calculer la valeur A . Nous la déterminons, en faisant la moyenne des A_i trouvées, un coefficient moyen A .

$$\text{tel que : } A = 0,167$$

$$y = 25,84 \log(0,167t + 0,069)$$

Pour le plomb

$$y = -26 \text{ mg/g}$$

$$\log b = \frac{y}{k} = \frac{-26}{k} \quad \text{pour } k = 27$$

$$b = 0,109 \quad ; \quad A = 0,194$$

$$y = 27 \log(0,194t + 0,109)$$

y (mg/l) (Pb)

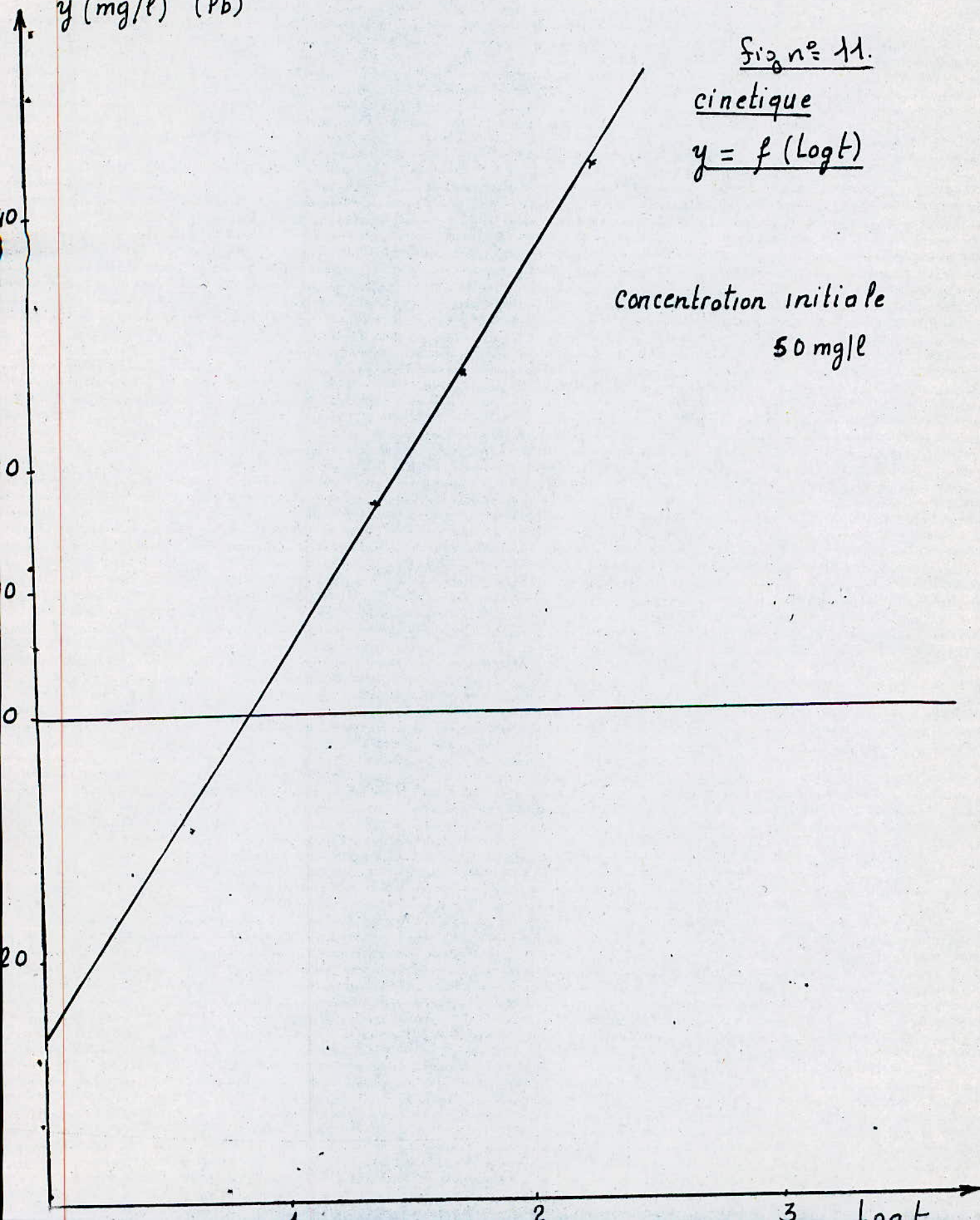


Fig n° 11.

cinétique

$y = f(\text{Log}t)$

concentration initiale

50 mg/l

III.16 Influence de la salinité sur la fixation du zinc sur l'argile.

Nous avons pris une solution dont la concentration initiale en zinc est de 50 mg/l.

On a adopté pour la variation de la salinité les valeurs suivantes : 2, 3, 5, 6 (g/l).

Conditions opératoires

5 g d'argile naturelle

50 ml de solution à 100 mg/l

50 ml de solution de CaCl_2

temps de contact : 1 heure.

Les résultats sont donnés dans le tableau n°:

Discussion : d'après la courbe relative à la fixation du zinc (50 mg/l) en présence de CaCl_2

La meilleure fixation est obtenue à $[\text{CaCl}_2]$ nulle.

En effet, le rendement de la fixation du zinc est de 50%.

Quand on augmente le chlorure de calcium, on remarque qu'il y a diminution de la fixation.

Cette décroissance de la fixation serait due à la grande sélectivité de l'argile.

Tableau n° 7

Concentration de $CaCl_2$ (g/l)	Quantité de Zn^{+2} Fixée sur l'argile (mg/g d'argile)
0	10
2	8,5
3	7,3
5	4,1
6	1,8

Tableau n° 8

Concentration de $CaCl_2$ (g/l)	Quantité de Pb^{+2} Fixée sur l'argile (mg/g d'argile)
0	12,4
1	11,7
3	9,5
5	5,9
6	4,1

(mg/g)

Fig n° 12

Influence de la salinité sur la
fixation du Zinc sur l'argile

15

10

05

1

2

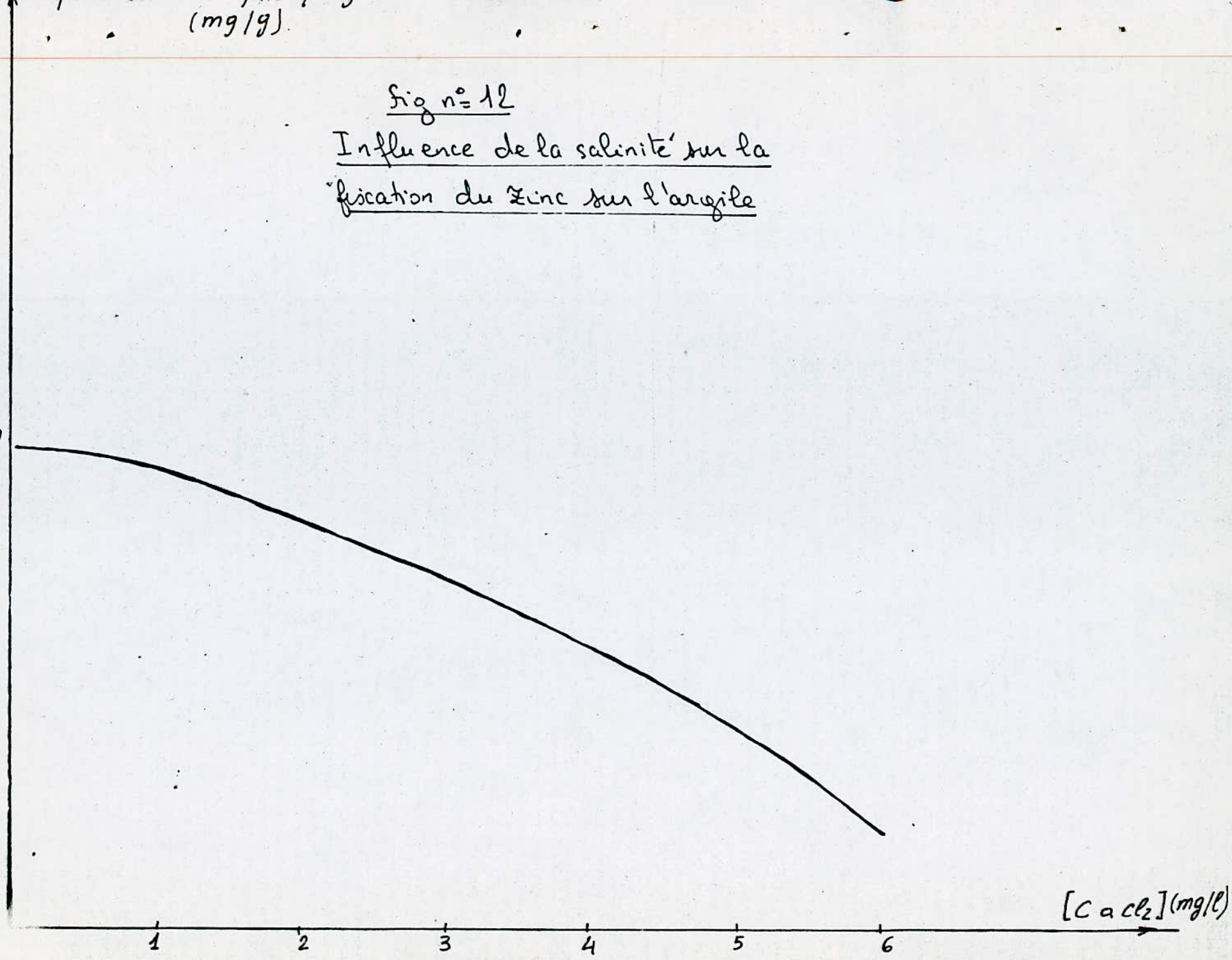
3

4

5

6

$[CaCl_2]$ (mg/l)



III-1-7 Influence de la salinité sur la fixation du plomb sur l'argile.

Même principe que sur la fixation du zinc sauf que pour les valeurs pour la variation de la salinité différent. on a adopté pour 1, 3, 5, 6 (g/l)

Discussion : d'après la courbe relative à la fixation du plomb (100 mg/l) en présence de CaCl_2 .

L'allure de la courbe montre que la quantité de plomb fixée par l'argile à l'état naturel est plus grande. Cette quantité est de l'ordre de 12,4 mg de Pb^{++} par gramme d'argile, ce qui correspond à 62% de plomb fixé sur l'argile.

Lorsqu'on augmente le chlorure de calcium, on constate une diminution de la fixation, diminution qui devient de plus en plus appréciable au fur et à mesure que la concentration du CaCl_2 augmente.

