HAL
open science

Interaction argiles-polluants métalliques dans le cadre des centres de stockage de déchets: Expériences d'infiltration sous pression et en batch d'une smectite de référence SWy-2 avec des solutions de zinc

Mariem Ghayaza, Lydie Le Forestier, Fabrice Muller, Fabien Veillon

To cite this version:

Mariem Ghayaza, Lydie Le Forestier, Fabrice Muller, Fabien Veillon. Interaction argiles-polluants métalliques dans le cadre des centres de stockage de déchets: Expériences d'infiltration sous pression et en batch d'une smectite de référence SWy-2 avec des solutions de zinc. Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, Mar 2010, Alexandrie, Egypt. 8 p. insu-00591919

HAL Id: insu-00591919

https://insu.hal.science/insu-00591919v1

Submitted on 10 May 2011

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.

Interaction argiles-polluants métalliques dans le cadre des centres de stockage de déchets: Expériences d'infiltration sous pression et en batch d'une smectite de référence SWy-2 avec des solutions de zinc

GHAYAZA Mariem[14], LE FORESTIER Lydie, MULLER Fabrice, VEILLON Fabien
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), Université d'Orléans, CNRS-INSU, Université François Rabelais de Tours, 1A rue de la Férollerie, Orléans Cedex 2, 45071, France

Résumé

Le stockage des déchets ménagers et assimilés est devenu un enjeu important pour l'environnement. La réglementation exige la présence d'une barrière de sécurité avec une étanchéité optimale afin d'éviter la contamination du sous-sol. Les smectites, ayant une faible perméabilité et une forte capacité à retenir les polluants, sont donc fréquemment utilisées comme barrière de sécurité passive au fond des alvéoles de stockage. Cependant ces argiles doivent assurer la pérennité de ces barrières en contact avec le lixiviat et particulièrement avec les polluants métalliques qu'il contient.

Ce travail consiste à simuler au laboratoire l'infiltration des solutions de polluants métalliques dans les argiles, d'analyser les mécanismes d'interaction et donc de prévoir le comportement hydraulique et physico-chimique de ces argiles. Pour cela, nous utilisons la smectite naturelle de référence SWy2 échangée avec Na^+ ou Ca^{2+} notée Na-SWy2 ou Ca-SWy2.

Les échantillons d'argile Na-SWy2 et Ca-SWy2 ont été compactés dans des cellules œdométriques jusqu'à 0,5 MPa, puis infiltrés à une pression constante de 0,3 MPa avec de l'eau pure. La conductivité hydraulique, calculée à partir des volumes injectés et de la loi de Darcy, est très faible, de l'ordre de 10^{-13} m/s pour les deux types d'argiles, preuve de l'importante étanchéité de cette argile. En complément de ces expériences œdométriques de longue durée (plusieurs mois), des expériences en batch où l'équilibre est atteint rapidement permettent de tester les principaux paramètres qui influent sur les mécanismes d'adsorption. Des essais ont été menés sur Na-SWy2 avec des solutions de $Zn(NO_3)_2$ tamponnées à pH=5 avec un rapport solide/liquide de 10 g/L et à force ionique contrôlée mais à différentes concentrations initiales de $Zn(NO_3)_2$. La variation du taux de Zn adsorbé en fonction de sa concentration à l'équilibre dans la solution montre que l'adsorption du zinc varie avec la concentration initiale de la solution mère. 80% du zinc initialement mis en solution est adsorbé par l'argile Na-SWy2 à une concentration initiale de 10^{-5} mol.L^{-1}, représentative des teneurs moyennes dans les lixiviats des centres de stockage. Plus on augmente la concentration initiale de Zn, plus le taux d'adsorption diminue jusqu'à atteindre une valeur de 15% pour la plus forte concentration initiale de 10^{-2} mol.L^{-1}.

Mots-clés : smectite, polluant métallique, zinc, infiltration, œdométrie, adsorption

1. Introduction

Avec l'augmentation de la population et des nouveaux modes de consommation, le secteur des déchets et de leur traitement s'affirme aujourd'hui comme une priorité majeure de notre société. D'après l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 868 millions de tonnes de déchets ont été produits en France en 2008. Parmi ceux-ci, la production de déchets ménagers s'élève annuellement à 31 millions de tonnes, soit 396 kg par habitant, et a doublé en 40 ans. Malgré l'essor du recyclage, la part des déchets destinés au stockage représente encore 36 % de ces déchets ménagers (Ademe, 2007). Leur confinement doit être efficace sur plusieurs dizaines d'années, afin d'empêcher la contamination des nappes phréatiques et du sol environnant par les lixiviats produits lors de la lente dégradation des déchets. Ainsi, les installations de stockage actuelles doivent

[14] mariem.ghayaza@etu.univ-orleans.fr

répondre aux exigences techniques des arrêtés ministériels des 18 décembre 1992 et 9 septembre 1997, modifié le 31 décembre 2001, qui imposent l'existence d'une double barrière de sécurité :

- Une barrière de sécurité active associant des géosynthétiques (géomembranes et géotextiles) et des matériaux naturels pour assurer le drainage et la collecte des lixiviats.
- Une barrière de sécurité passive avec une étanchéité optimale, constituée généralement par le sous-sol naturel avec une perméabilité inférieure à 10^{-9} m/s sur au moins 1 m d'épaisseur et inférieure à 10^{-6} m/s sur au moins 5 m.

Afin d'optimiser l'étanchéité, l'argile est compactée lors de sa mise en place. Les argiles se caractérisent par un pouvoir de rétention important par rapport à de nombreux polluants compte tenu de leur structure et leur capacité d'échange cationique. Cette rétention peut se faire par adsorption ou par échange cationique qui dépendent à la fois de l'argile et de la nature du polluant. Il est donc important de connaitre la composition du lixiviat qui est fonction essentiellement de la solubilité des éléments et du pH. La composition des lixiviats dépend fondamentalement de l'âge de l'alvéole de stockage et donc de la phase de biodégradation de la matière organique. Ainsi, trois types de lixiviats ont été distingués (Millot, 1986) : les lixiviats jeunes (âge inferieur à 5 ans), intermédiaires et âgés ou stabilisés. Notre étude est consacrée aux lixiviats jeunes qui se caractérisent par un pH inférieur à 6,5 (Amokrane, 1994). Les métaux lourds contenus dans les lixiviats sont apportés par la lixiviation de la matière plastique (Cd), les piles et les batteries (Hg, Zn, Mn, Ni, Pb), le caoutchouc (Zn), le cuir (Cr), les papiers et les cartons (Pb, Cu, Cr)… Les substances organiques proviennent de la dégradation de la matière organique des déchets mais aussi des peintures, et des solvants.

La question qui se pose alors est de savoir si le contact prolongé avec les lixiviats influence les propriétés des argiles de la barrière passive. Or, une fois enfouie sous plusieurs mètres de déchets, il devient difficile de suivre l'évolution de cette dernière. Cette étude a donc pour objectif de suivre et analyser le comportement d'un matériau argileux en interaction avec des métaux lourds à pH=5 afin de reproduire les conditions d'un site de stockage jeune. Afin d'appréhender les principaux mécanismes d'interaction entre les argiles et les polluants métalliques, il est indispensable de contraindre les paramètres de l'étude et donc de choisir des argiles de références de composition chimique et minéralogique connue ainsi que des solutions métalliques de composition fixée. Ainsi, ce travail consiste à simuler au laboratoire l'infiltration respective de solutions d'eau et de polluants métalliques (plomb et de zinc) dans les argiles de références.

2. Matériel et méthodes

2.1. Choix des matériaux d'étude

2.1.1. Les argiles

Le choix se porte sur les smectites, famille d'argiles dont les bonnes propriétés d'échange cationique et leur faible perméabilité sont primordiales pour l'utilisation de barrière de stockage de déchets. L'argile de référence choisie pour cette étude est la montmorillonite du Wyoming, USA, notée SWy2. Sa formule structurale est la suivante (Gautier, 2008) :

$$(Na_{0,46}Ca_{0,08})\ (Si_{7,97}Al_{0,03})\ (Al_{3,24}Mg_{0,47}Fe^{III}_{0,29})\ O_{20}(OH)_4$$

Cependant elle possède quelques phases minérales annexes et doit donc être purifiée avant toute utilisation. Après une séparation granulométrique à 2 μm, deux échanges homoioniques sont réalisés respectivement avec NaCl et CaCl2 afin d'avoir un seul type de cation dans l'espace interfoliaire de l'argile. Deux argiles de référence purifiées sont ainsi obtenues, la montmorillonite sodique Na-SWy2 et la montmorillonite calcique Ca-SWy2.

2.1.2. Les polluants

Dans les lixiviats, les polluants métalliques se trouvent toujours sous forme d'éléments en traces. Les plus abondamment représentés dans les lixiviats de centre d'enfouissement technique sont le plomb et le zinc, dont les concentrations peuvent varier d'un site à l'autre et en fonction de la maturation des déchets.

Pour limiter au maximum la formation de complexes minéraux dans les solutions, les métaux en solution sont introduits sous forme de nitrates $Pb(NO_3)_2$ et $Zn(NO_3)_2$. De plus, les nitrates sont représentatifs de certains milieux naturels, et a priori moins complexants que les chlorures.

Christensen et al. (2001) ont réalisé une synthèse de nombreuses études portant sur la composition des lixiviats et leur évolution dans le temps. Quatorze d'entre elles, réalisées entre 1975 et 1997, donnent les résultats suivants :

- Variation du pH comprise entre 4,5 et 9
- Teneur en plomb : de 4.10^{-9} à $2,4.10^{-5}$ mol.L^{-1}
- Teneur en zinc : de $4,6.10^{-7}$ à $1,5.10^{-2}$ mol.L^{-1}

Dans notre cette étude, la gamme de concentration de $Pb(NO_3)_2$ et $Zn(NO_3)_2$ varie entre 10^{-5} et 10^{-2} mol.L^{-1}.

2.1.3. Le tampon

Afin de fixer le pH de la solution à 5 pour se mettre dans les conditions d'un lixiviat jeune, un tampon organique composé d'acide acétique à 10^{-2} mol.L^{-1} et d'acétate de sodium à 3.10^{-2} mol.L^{-1} est utilisé.

2.2. Méthodes

2.2.1. Protocole des essais en œdométrie

Pour simuler l'infiltration des polluants à travers la barrière argileuse, une cellule œdométrique est utilisée, son diamètre est de 40 mm. Elle a été usinée en matériau inoxydable. Cette cellule est équipée en partie basse d'un piston pour contrôler la contrainte mécanique axiale imposée à l'échantillon. Les déplacements du piston sont lus à l'aide d'un comparateur permettant de mesurer la déformation verticale de l'échantillon. Des disques poreux en bronze surmontés d'un anneau en téflon sont disposés en haut et en bas de la cellule pour permettre le passage du liquide et de l'air au travers de l'échantillon. Ces disques poreux sont de plus protégés par des filtres en papier pour éviter l'obstruction des pores par l'argile. La cellule est équipée d'un système appelé seringue permettant d'injecter sous pression contrôlée la solution dans l'argile compactée (Jullien et Lecomte, 2000) et de mesurer le volume injecté par lecture directe sur un comparateur. La cellule œdométrique et la seringue sont reliées au réseau d'air comprimé et équipées de vannes d'entrée et de sortie de pression. Ainsi, la pression d'injection de la solution est contrôlée séparément de la contrainte mécanique appliquée à l'échantillon d'argile. Les conditions d'essais ont été déterminées par Pothier et al. (2003) afin de respecter au mieux les conditions de compactage in situ de la barrière argileuse. Une pression de consolidation de 0,5 MPa a été retenue pour ces essais de laboratoire. Le compactage a été effectué par palier jusqu'à 0,5 MPa et suivi d'une décharge totale. Les essais sont réalisés avec une masse initiale de 8 grammes d'argile en poudre préalablement séchée à 40°C. Pour se placer dans les conditions de stockage une fois les déchets mis en place, l'infiltration a été imposée avec une pression d'injection constante en face supérieure de la galette d'argile de 0,3 MPa, tandis que la face inférieure est soumise à une même contrainte mécanique de 0,3 MPa. La mesure du volume de solution entrant dans la galette d'argile a été effectuée régulièrement, de même que celle de la déformation axiale de l'argile au cours de la saturation en solution puis tout au long des essais par lecture des comparateurs. Le percolat (lixiviat) a été récupéré dans des tubes inertes chimiquement de façon à obtenir une quantité suffisante de celui-ci à chaque prélèvement. Puis, ces lixiviats sont analysés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) pour déterminer la concentration en cations. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme de type Z-8100 Polarized Zeeman HITACHI.

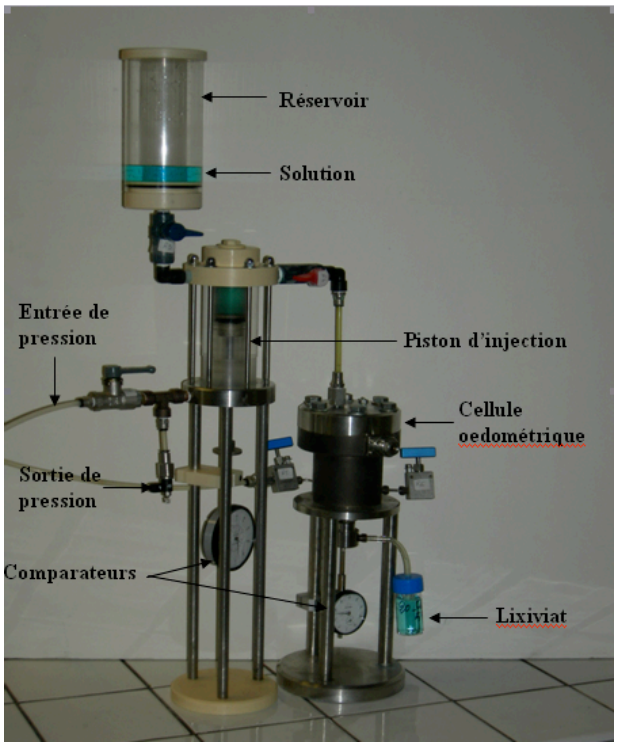

Figure 1. Photographie de la cellule œdométrique équipée du système d'injection sous pression (Jullien et Lecomte, 2000)

Pour compléter cette approche, à la fin des essais, les galettes saturées en eau ou en solution de polluants métalliques ont été récupérées et analysées par analyse chimique et diffraction des rayons X.

Les données récupérées avec les comparateurs permettent le calcul les volumes infiltrés en fonction du temps et par la suite de calculer le gradient hydraulique, et la conductivité hydraulique à saturation à partir de la loi de Darcy :

$$K = \frac{Q}{iS}$$

où K est la conductivité hydraulique (m/s), Q le débit (m^3/s), i le gradient hydraulique, S la section de la cellule (m^2). Le gradient hydraulique i est obtenu par la formule

$$i = \frac{h}{e}$$

où h est la hauteur d'eau (30 m qui correspond à 0,3 MPa), et e l'épaisseur finale de la galette d'argile en m.

Dans cette étude, on va infiltrer de l'eau pure à travers une argile calcique Ca-SWy2 et une argile sodique Na-SWy2 afin de comparer les deux argiles entre elles et étudier leur comportement hydraulique et mécanique.

2.2.2. Expériences en batch de mélanges argile-solutions métalliques

De nombreux travaux (Auboiroux et al., 1996 ; Abollino et al., 2002 ; Jozja et al., 2003 ; …) ont étudié l'interaction entre différentes argiles et des métaux lourds, mais ces études diffèrent selon les matériaux argileux (bentonite, montmorillonite,…), les métaux adsorbés (Cd, Pb, Zn, Cu,…), les conditions de réalisation des échanges (pH, température, force ionique,…) et les protocoles expérimentaux (batch, colonne en continue). Dans notre cas, les argiles vont interagir avec des solutions non renouvelées de zinc, à température ambiante (25°C), et à pH et force ionique contrôlés. Un volume de 19,5 mL composé d'une solution saline (NaCl à 4.10^{-2} mol.L^{-1} ou $CaCl_2$ à 2.10^{-2} mol.L^{-1}) et du tampon de pH égal à 5 est ajouté à 200 mg d'argile (Na-SWy2 ou Ca-SWy2). Ce mélange est agité sur un agitateur à rouleaux de marque Roller Mixer SRT1 pendant 16 heures. Les

concentrations de NaCl ou $CaCl_2$ ont été choisies de façon à mettre les cations Na^+ ou Ca^{2+} en excès dans le mélange pour assurer un échange cationique maximale avant le contact ultérieur avec le polluant métallique. Ensuite, un volume de 0,5 mL de nitrate de plomb ou de zinc est ajouté de façon à avoir finalement 20 mL de solution dans les tubes. Les concentrations finales des solutions de polluants dans les tubes varient de 10^{-5} à 10^{-2} mol.L^{-1}. Après agitation de ces mélanges argile-solutions métalliques pendant 16 heures, les tubes sont centrifugés pendant 15 min à 7000 tour/min, puis le surnageant est filtré à 0,22 µm et analysé par SAA. La quantité des métaux mesurée dans ce surnageant est ensuite soustraite à celle initialement contenue dans la solution mère, afin d'obtenir la quantité retenue par l'argile.

3. Résultats

3.1. Expériences d'infiltration sous pression

3.1.1. Infiltration d'eau pure

- **Conductivité hydraulique**

L'évolution du volume d'eau déionisée injectée en fonction du temps pour l'argile Ca-SWy2 est présentée sur la figure 2. On remarque que le débit d'infiltration de l'eau est rapide pendant les premières heures puis diminue et devient constant, ce qui correspond au régime hydraulique permanent. La même expérience d'infiltration a été réalisée avec Na-SWy2. La conductivité hydraulique calculée est de $5{,}9.10^{-13}$ m.s^{-1} pour Ca-SWy2 et $8{,}4.10^{-13}$ m.s^{-1} pour Na-SWy2. Ces résultats montrent que l'argile sodique est légèrement plus imperméable que l'argile calcique, mais du même ordre de grandeur. Il est important de préciser que ces perméabilités sont très faibles et très inferieures à la valeur imposée de 10^{-9} m.s^{-1} par la réglementation française.

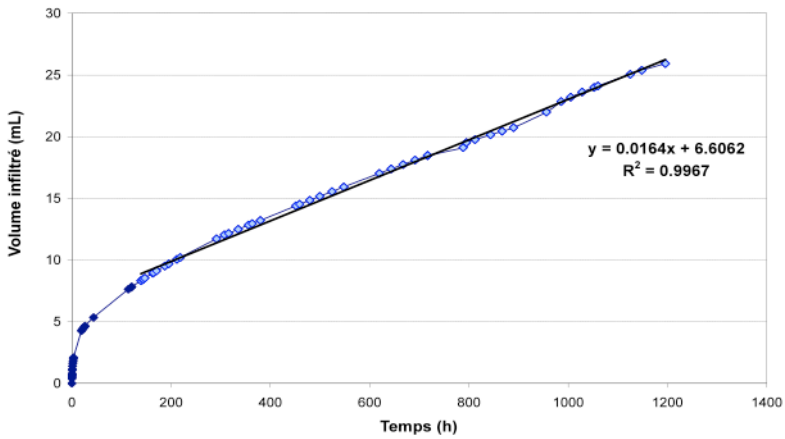

Figure 2. Evolution du volume d'eau infiltré dans l'argile Ca-SWy2 en fonction du temps

- **Gonflement**

Le gonflement est mesuré à partir du comparateur de l'oedomètre sur lequel on peut lire la hauteur de la galette. La déformation axiale notée ε est obtenue par la formule :

$$\varepsilon = 100 * \frac{\text{h mesurée - h initiale}}{\text{h initiale}}$$

où h est la hauteur en mm mesurée sur le comparateur.

La smectite Na-SWy2 gonfle très rapidement et sa déformation atteint 25% dès les 50 premières heures de l'infiltration (Figure 3) (Le Forestier et al., 2010). Cette déformation atteint une asymptote de 37% après 350 heures. Contrairement à l'argile sodique, Ca-SWy2 gonfle très peu, avec une déformation axiale de 0,5%, c'est-à-dire que la galette conserve quasiment son épaisseur initiale durant toute la durée de l'infiltration. Cette différence de gonflement entre ces deux argiles compactées et infiltrées sous pression est en accord avec les résultats obtenus par Calarge el al. (2007) sur des suspensions de montmorillonites sodiques et calciques. Dans les smectites sodiques, le cation Na^+ en s'hydratant provoque un gonflement important des particules qui se délaminent et

donc contiennent de moins en moins de feuillets. Ces feuillets se dispersent en formant des structures volumineuses ce qui conduit à l'augmentation du gonflement macroscopique représenté par l'évolution de l'épaisseur de la galette d'argile. En revanche, l'hydratation des argiles calciques se limite essentiellement à l'espace interfoliaire, et les particules restent organisées avec le même nombre de feuillets. Ainsi, il en résulte un gonflement macroscopique très limité.

La figure 3 montre que l'argile naturelle brute SWy2 a un comportement intermédiaire, avec un gonflement de 9%, ce qui s'explique par la présence des deux cations Na^+ et Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire.

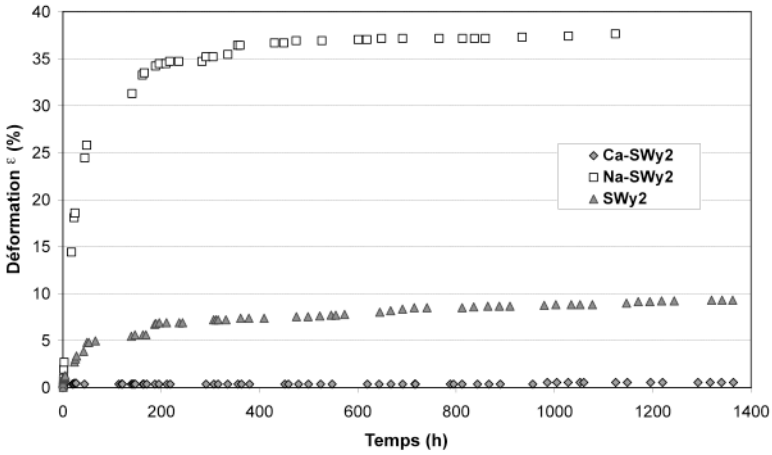

Figure 3. Evolution de la déformation axiale des différentes argiles Ca-SWy2, Na-SWy2 et SWy2 en fonction du temps

Ces expériences d'infiltration en œdométrie simulent le fonctionnement d'un site de stockage du fait que les argiles sont compactées et infiltrées sous pression par un lixiviat mais ont l'inconvénient d'être très longues. En effet, les smectites étant très imperméables, chaque expérience en œdométrie doit durer plusieurs mois.

3.2. Expériences en batch

En complément de ces expériences en œdométrie, des expériences en batch, de courte durée, sont réalisées sur ces argiles, afin de varier différents paramètres (concentration du polluant, nature de l'argile) et d'obtenir des résultats plus rapidement. Les isothermes d'adsorption sont représentées sous la forme de courbes du pourcentage de métal fixé en fonction du log de la concentration à l'équilibre du métal dans la solution filtrée. Seuls les résultats obtenus pour le zinc seront présentés ici. La quantité du zinc adsorbé par l'argile Na-Swy2 varie en fonction de la concentration initiale de la solution de $Zn(NO_3)_2$ (Figure 4). Dans nos conditions expérimentales (pH=5, S/L=10 $g.L^{-1}$, $10^{-5} < C_{Zn\ initiale} < 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$), la variation du % de Zn adsorbé en fonction de log C_{Zn} à l'équilibre dans la solution montre que près de 80% du zinc initialement mis en solution est adsorbé par l'argile Na-SWy2 à $C_{Zn\ initiale}=10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. Plus on augmente la concentration initiale de Zn, plus le taux d'adsorption diminue jusqu'à atteindre une valeur de 15% pour la plus forte concentration initiale de 10^{-2} $mol.L^{-1}$. Comme le rapport solide/liquide est fixé, l'argile présente dans toutes les expériences en batch le même nombre de sites d'adsorption, donc la même capacité d'échange cationique. Quand la concentration en zinc dans la solution initiale augmente, les sites d'adsorption se saturent progressivement jusqu'à atteindre la capacité maximale d'adsorption de l'argile. Dans ce cas, le zinc dans la solution ne peut plus être adsorbé et reste en excès dans la solution.

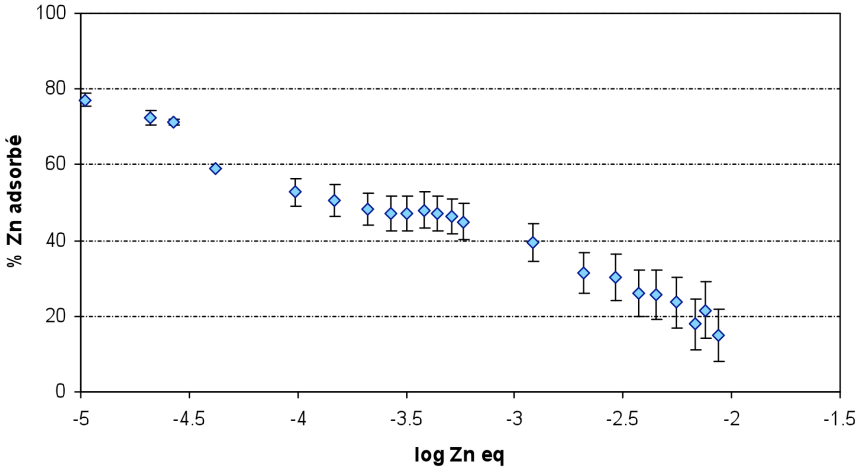

Figure 4. Evolution du pourcentage de zinc adsorbé par Na-SWy2 à pH 5 en fonction de la concentration de zinc à l'équilibre dans la solution

Il est à noter que les faibles concentrations de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L^{-1} de zinc sont représentatives des teneurs mesurées dans la majorité des lixiviats des sites de stockage. La concentration initiale de zinc de 10^{-2} mol.L^{-1} a été également choisie pour se placer dans les conditions extrêmes d'un lixiviat agressif.

4. Conclusion

Cette étude nous a permis d'évaluer, d'une part, les propriétés hydromécaniques de la smectite de référence SWy2 échangée calcique ou sodique, et d'autre part, sa capacité à retenir le zinc, choisi parmi les polluants métalliques. Les expériences d'infiltration à l'eau sous pression des smectites (SWy2, Na-SWy2, Ca-SWy2) mettent en évidence la différence de leur conductivité hydraulique et de leur gonflement. Ainsi, ces propriétés dépendent de la nature du cation interfoliaire. Les valeurs de conductivité hydraulique sont très faibles, de l'ordre de 10^{-13} m.s^{-1}, et très inferieures à la valeur imposée par la réglementation française de 10^{-9} m.s^{-1}. Ces expériences d'infiltrations sous pression simulent les conditions des centres de stockage mais elles nécessitent une longue durée d'infiltration (plusieurs mois). En complément, des expériences en batch de courte durée sont réalisées sur ces argiles afin de varier les paramètres physico-chimiques et de connaître leur influence respective sur la capacité d'adsorption des métaux. Par exemple, les isothermes d'adsorption du zinc par Na-SWy2 en milieu acide confirment une réactivité importante de cette argile. Des expériences d''infiltration sous pression de nitrate de zinc dans l'argile compactée Na-SWy2 vont permettre de préciser son comportement hydromécanique et chimique.

5. Références

Ademe, 2007, Les déchets en chiffres. Editions ADEME, Angers. 14 p.

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti, E., 2002, Water Research, 37, 1619-1627.

Amokrane A., 1994, Epuration des lixiviats de décharge. Prétraitement par coagulation-floculation. Traitement par osmose inverse. Post-traitement par incinération. Thèse INSA de Lyon (LCPAE), 254 p.

Auboiroux, M., Baillif P., Touray J.C., Bergaya F., 1996, Applied Clay Science, 11, 117-126.

Calarge L., Pantet A., Monnet P., 2007, Revue Européenne du Génie Civil, 11, 1093-1110.

Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J., Heron G., 2001, Applied Geochemistry, 16, 659-718.

Gautier M., 2008, Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets : cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 251 p.

Jozja N., Baillif P., Touray J.C., Pons C.H., Muller F., Burgevin C., 2003, C.R. Géosciences, 335, 729-736.

Jullien, A., Lecomte, P., Brevet Français N°00/07820.

Le Forestier L., Muller F., Villiéras F., Pelletier M., 2010, Applied Clay Science, in press.

Millot N., 1986, Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de doctorat, INSA Lyon.

Pothier C., Jullien A., Proust C., Lecomte P., 2003, Revue Française de Géotechnique, 103, 33-42.