HAL open science

Réactivité et mobilité des contaminants métalliques dans les argiles et les sols : apport de la minéralogie environnementale

Lydie Le Forestier

To cite this version:

Lydie Le Forestier. Réactivité et mobilité des contaminants métalliques dans les argiles et les sols : apport de la minéralogie environnementale. Géochimie. Université d'Orléans, 2018. tel-02167874

HAL Id: tel-02167874

https://insu.hal.science/tel-02167874

Submitted on 28 Jun 2019

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLEANS

HDR présentée par :

Lydie LE FORESTIER

soutenue le : 17 mai 2018

Spécialité : Sciences de l'univers

Réactivité et mobilité des contaminants métalliques dans les argiles et les sols : apport de la minéralogie environnementale

RAPPORTEURS :

Philippe CAMBIER	Directeur de Recherche INRA, AgroParisTech
Vojtěch ETTLER	Professeur, Université Charles de Prague
Eric FERRAGE	Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitiers

---

JURY

Fabienne BATTAGLIA-BRUNET	Chercheur HDR, BRGM Orléans
Philippe CAMBIER	Directeur de Recherche INRA, AgroParisTech
Yves COQUET	Professeur, Université d'Orléans
Alexandra COURTIN-NOMADE	Professeur, Université de Limoges
Vojtěch ETTLER	Professeur, Université Charles de Prague
Eric FERRAGE	Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitiers

Table des matières

Avant-propos 7

Chapitre I - Notice individuelle 9

Curriculum Vitae 10

Etat civil 10

Formation académique 10

Parcours professionnel 10

Activités pédagogiques 11

Enseignement 11

Responsabilités pédagogiques 12

Activités de recherche 14

Encadrement 14

Contrats de recherche 17

Evaluation/expertise de la recherche 18

Animation de la recherche 20

Publications 20

Chapitre II - Synthèse des travaux de recherche 29

1. Les résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) : des émetteurs de polluants métalliques d'origine anthropique 30

1.1. Caractérisation chimique et minéralogique 30

1.2. Devenir des polluants à haute température 37

1.3. Traçabilité des polluants métalliques : cas du plomb 42

2. Le sol : un récepteur sensible aux pressions anthropiques 44

2.1. Impact des activités anthropiques sur l'évolution des sols : cas du drainage 44

2.2. Impact des activités anthropiques sur la dynamique des contaminants métalliques dans les sols : cas du brûlage des armes chimiques 46

3. Les argiles : barrières efficaces aux contaminations ? 51

3.1. Les smectites naturelles purifiées et de synthèse 51

3.1.1. Des matériaux d'étude bien contraints 51

3.1.2. Compréhension des mécanismes d'interaction avec la matière organique naturelle 58

3.2. Interactions smectites – contaminants métalliques 59

3.3. Interactions smectites – composés organiques 68

3.3.1. Cas des molécules organiques de lixiviats de déchets 68

3.3.2. Cas des produits pharmaceutiques 74

3.4. Interactions smectites – contaminants en contexte dynamique 76
3.4.1. Propriétés hydro-mécaniques..... 76
3.4.2. Simulation des barrières argileuses de stockage de déchets 83
3.4.3. Simulation de filtres argilo-sableux pour dépolluer les effluents..... 89
Chapitre III - Travaux en cours et projet de recherche : Réactivité et mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes (CMM) en contexte fortement anthropisé 91
1. Remobilisation des métaux dans les sédiments : influence du changement du potentiel d'oxydo-réduction et vers une meilleure compréhension des mécanismes aux interfaces eaux/sédiments 93
2. Mobilité et réactivité des CMM dans le continuum sol-eau-rhizosphère : application à la phytostabilisation 95
2.1. Contexte 95
2.2. Objectif et approche méthodologique 97
2.3. Impact des amendements sur la réactivité et la mobilité des CMM..... 98
2.4. Impact de la rhizosphère sur la réactivité et la mobilité des CMM..... 100
2.5. Impact de la pédogenèse sur la réactivité et le transfert des CMM : approche par un diagnostic 4D d'un Technosol minier 100
Références 103

Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'une usine d'incinération de déchets ménagers 30
Figure 2 : Protocole expérimental utilisé pour déterminer la minéralogie des REFIOM 32
Figure 3 : Diffractogrammes des rayons X d'une cendre d'électrofiltration 32
Figure 4 : Clichés MEB en électrons secondaires de cendres d'électrofiltration 34
Figure 5 : Proportions des phases minérales dans les REFIOM 35
Figure 6 : Distribution des éléments entre les cendres d'électrofiltration (ESP ash) et les gâteaux de filtration (FC) 36
Figure 7 : Surface du liquidus à 1400°C, équilibres de phases et localisation des REFIOM étudiés dans le système ternaire $CaO-SiO_2-Al_2O$ 38
Figure 8 : Diffractogrammes des rayons X de la cendre d'électrofiltration sélectionnée (ESP 261), et des produits obtenus après analyse thermogravimétrique, respectivement à 150°C (TGA 150), 400°C (TGA 400), 650°C (TGA 650) et 1000°C (TGA 1000) 39
Figure 9 : Taux d'évaporation en fonction de la température 41
Figure 10 : Données isotopiques du Pb 43
Figure 11 : Comparaison de la composition isotopique du Pb de nos échantillons de REFIOM avec celle des aérosols collectés dans différentes villes françaises, de l'essence française et des aérosols collectés près d'autoroutes 43
Figure 12 : Partie de la tranchée de 7 mètres de long, creusée perpendiculairement au côté droit d'un drain, dans un Luvisol Dégradé de l'Yonne drainé depuis 1988, et vue d'un monolithe de sol 45
Figure 13 : Méthode d'analyse d'images par coupes sériées pour la quantification des volumes de sols et quantité relative de chaque volume pédologique 46
Figure 14 : (a-1) Vue d'ensemble de la Place-à-Gaz ; (a-2) vue en surface des résidus de brûlage ; (a-3) profil de sol avec la couche noire des résidus recouvrant la formation argileuse de la Woëvre ; (b) topographie du site ; (c) implantation de la végétation ; (d-e-f) cartes des concentrations en As, Zn et Cu à la surface du technosol, mesurées par microfluorescence X 48
Figure 15 : Représentation schématique du mésocosme instrumenté LABBIO de la plateforme PRIME 49
Figure 16 : Représentation schématique de l'évolution de la mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes aux interfaces des compartiments minéraux/matière organique/micro-organismes/solution 50
Figure 17 : Autoclaves verticaux à pression et température contrôlées séparément 52
Figure 18 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de synthèse NA-S-MMT et naturel Na-SWy2 53
Figure 19 : Clichés au MEB en électrons secondaires de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT et de la montmorillonite du Wyoming échangée sodique Na-SWy2 54
Figure 20 : Clichés au MET de particules de montmorillonite de synthèse Na-S-MMT et de montmorillonite du Wyoming échangée sodique Na-SWy2 54
Figure 21 : Distributions d'adsorption en énergie obtenues par adsorption d'argon à basse pression et 77K de Na-S-MMT et Na-SWy2 55
Figure 22 : Spectres RMN du ^{29}Si pour la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT et naturelle Na-SWy2 et spectres RMN ^{1}H de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT 57
Figure 23 : Principaux composés lipidiques adsorbés sur les montmorillonites immergées dans les zones photique (PH), de transition (TR) et anoxique (AN) de la colonne d'eau lacustre durant 48 heures 59
Figure 24 : Proportion de zinc adsorbé sur l'argile en fonction de la concentration à l'équilibre dans la solution, à pH égal à 5 62
Figure 25 : Isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite sodique à pH 5, avec force ionique constante (0,04 M NaCl), et concentration élevée en tampon 65

Figure 26 : Isotherme d'adsorption du zinc et contribution des différents sites d'échange de surface pour l'adsorption du zinc sur une montmorillonite sodique à pH 5, avec force ionique constante (0,04 M NaCl) et concentration faible en tampon 65
Figure 27 : Isotherme d'adsorption du plomb et contribution des différents sites d'échange de surface pour l'adsorption du plomb sur une montmorillonite sodique à pH 5, avec force ionique constante (0,04 M NaCl) et concentration faible en tampon 66
Figure 28 : Zoom sur la région 1200-2000 cm^{-1} des spectres infra-rouge de NH_4–SWy2 après interaction avec (a) l'acide chloroacétique 1M, (b) l'acide oxalique 1M, (c) spectre FTIR de NH_4-SWy2 après interaction avec l'acide oxalique 1M puis rinçage à l'eau pendant une heure..... 71
Figure 29 : Evolution du taux d'échange en fonction du pH de la solution dans NH_4-SWy2 après 7 jours d'interaction 72
Figure 30 : Configurations possibles impliquant une liaison hydrogène entre l'aniline et la molécule d'eau interfoliaire de la smectite 74
Figure 31 : Isothermes d'adsorption (a) de l'ibuprofène et (b) du diclofénac sur la smectite SWy-2 avec des concentrations initiales de 0,1 $mg.L^{-1}$, 0,5 $mg.L^{-1}$ et 1 $mg.L^{-1}$ 75
Figure 32 : Schéma des mécanismes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur la smectite du Wyoming en fonction de leur charge..... 76
Figure 33 : Cellule œdométrique munie d'un système d'injection sous pression 78
Figure 34 : Expériences d'infiltration d'eau sous pression dans différentes argiles compactées..... 78
Figure 35 : Schéma illustrant la démixtion du calcium et du sodium et la rupture préférentielle des espaces interfoliaires occupés majoritairement par le sodium 80
Figure 36 : Mini-œdomètre couplé à un injecteur à pression contrôlée 81
Figure 37 : Gravimétrie dynamique : a) dispositif expérimental de dessiccation des boues, b) évolution de la teneur en eau instantanée en fonction du temps pour une boue argileuse 82
Figure 38 : Evolution des concentrations cumulées en zinc, sodium et calcium dans la solution en entrée et dans le lixiviat 85
Figure 39 : Proportion de plomb retenu par la montmorillonite échangée calcique Ca-SWy2 et de la CEC occupée par le plomb en fonction de la durée totale d'infiltration..... 85
Figure 40 : Centre de la galette d'argile Ca-SWy2 après compaction et percolation pendant 300 jours avec une solution métallique de Zn 86
Figure 41 : Transformée de Fourier, données EXAFS au seuil K du zinc, représentation schématique d'un phyllosilicate dioctaédrique (cis vacant) avec les distances caractéristiques trouvées à l'issue de l'analyse des données EXAFS au seuil du zinc 86
Figure 42 : Schéma de la colonne où la solution est infiltrée dans une galette d'argile subdivisée en cellules et expérience d'infiltration avec un traceur inerte sans retard (ion chlorure) 88
Figure 43 : Concentration du zinc en sortie (mol/L) en fonction de la durée d'infiltration (jours) dans l'argile Ca-SWy2. Points expérimentaux et courbe modélisée 89
Figure 44 : Evolution du nombre de publications comportant le mot-clé Technosol selon Web of Science 93
Figure 45 : Représentation schématique des stratégies de phytoremédiation..... 96
Figure 46 : Représentation schématique de ma démarche scientifique 97
Figure 47 : Représentation schématique de ma démarche expérimentale..... 98

Liste des tableaux

Tableau 1 : Bilan de la charge pédagogique sur la période 2009-2017 11
Tableau 2 : Résumé de l'ensemble de mes enseignements actuels 12
Tableau 3 : Caractéristiques géométriques des particules sèches de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT, comparées à celles de trois smectites naturelles échangées sodiques, respectivement Na-SWy2, MX-80 et Prassa..... 56
Tableau 4 : Résumé des types de sites, des capacités des sites et des constantes de protolyse K_{int} des smectites Na-SWy2 et Ca-SWy2 63
Tableau 5 : Résumé des réactions, des coefficients de sélectivité K_c, et des constantes de complexation de surface K_{int} pour Zn et Pb 64
Tableau 6 : Concentration molaire des solutions initiales, et valeurs des paramètres après interaction : pH, d_{001}, teneurs en carbone et azote dans l'argile, concentrations en ammonium dans la solution.. 70
Tableau 7 : Concentration molaire et pH des solutions initiales, teneurs en carbone et azote dans l'argile après interaction 73
Tableau 8 : Valeurs de conductivité hydraulique k ($m.s^{-1}$) et de déformation axiale ε_1 (%) obtenues pour différentes argiles compactées et infiltrées à l'eau 79

Avant-propos

Ingénieur géologue de formation (ENS Géologie de Nancy, « Géol » pour les connaisseurs) avec une spécialisation en environnement et aménagement des eaux, j'ai découvert le plaisir de la recherche lors d'un projet ingénieur au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (**LEM** devenu une partie du LIEC) grâce à mon encadrant de l'époque, Frédéric Villiéras. J'ai donc décidé de poursuivre en thèse, ce qui n'est pas la voie consacrée pour un ingénieur. J'ai eu l'opportunité d'effectuer mon doctorat au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (**CRPG-CNRS, Nancy**) d'octobre 1992 à mars 1996 sous la direction de William Brown et surtout de Guy Libourel qui m'a encadrée au quotidien. Ma thèse s'est réalisée dans le cadre du Programme de Recherche « Analyse et inertage des déchets ultimes » entre le CNRS et l'entreprise SITA (Suez Environnement) coordonné par Jean-Yves Bottero. J'ai ainsi découvert le monde des déchets, en particulier des résidus ultimes de l'incinération de déchets ménagers (REFIOM), avec un volet sur leur caractérisation chimique et minéralogique, et un autre sur leur stabilisation par vitrification et le comportement des verres obtenus à la lixiviation. Ce travail a permis de montrer en quoi la minéralogie doit être prise en compte dans des applications comme celles liées aux déchets ! La chimie seule ne permet pas de prédire la mobilité des métaux.

A la suite du doctorat, j'ai occupé pendant deux années les fonctions d'ATER à temps plein, en enseignant tout d'abord en Sciences de la Terre à l'Université Henri Poincaré (Nancy 1) puis à l'ENSG. Il me tenait à cœur de pouvoir enseigner, ce que je n'avais pu faire en thèse car j'avais une bourse BDI (Bourse Docteur-Ingénieur) avec un industriel. En parallèle, j'ai poursuivi mes recherches au CRPG, notamment sur l'étude de la durabilité des déchets vitrifiés dans le cadre du programme européen INCIPRO. Puis j'ai occupé pendant un an (1998-1999) les fonctions de chercheur contractuel au LEM, de nouveau sous la direction de Frédéric Villiéras : il s'agissait d'un contrat CNRS avec l'entreprise RHODIA sur l'étude de sols pollués aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Je tiens à préciser que ***ma thèse a été confidentielle pendant 5 années, et que les résultats obtenus en thèse et lors des contrats post-doctoraux n'ont pu être que partiellement publiés, ce qui constitue un handicap pour constituer un dossier de recherche...***

J'ai été recrutée en 1999 à l'**Université d'Orléans** en qualité de **maître de conférences** pour mener mes recherches à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans nouvellement créé (**ISTO**, UMR 7327) et réaliser mon enseignement à l'Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux (ESEM) devenue **Polytech'Orléans** en 2002. Mes activités d'enseignement s'inscrivent en quasi-totalité dans la spécialité « Génie civil, Géosciences et Environnement » de Polytech soit en cycle ingénieur.

En intégrant l'équipe « Systèmes minéraux : texture et réactivité » de l'ISTO, j'ai dû effectuer une ***reconversion thématique en recherche*** **vers l'étude de la structure et de la réactivité des matériaux lamellaires et principalement des argiles**. Suite à une réorganisation des thématiques de recherche de l'ISTO en Grands Programmes (GP) lors du précédent quadriennal, j'appartiens actuellement au GP « Biogéosystèmes continentaux » qui s'intéresse au fonctionnement de ces systèmes continentaux et aux processus qui gouvernent leur variabilité spatiale et temporelle sous forçages climatiques et/ou anthropiques. La spécificité est de rassembler une diversité d'expertises et d'approches autour du vecteur « eau » et des milieux que celui-ci traverse. Au cœur des cibles de recherches figurent ainsi le sol, les sédiments et les roches, avec les organismes vivants qui s'y développent (végétation, faune et

micro-organismes) et y assurent des fonctions indispensables de régulation, de stockage, de transport et de recyclage des éléments.

De façon globale, ma thématique de recherche concerne la **minéralogie environnementale**, et porte sur le transfert et la réactivité des contaminants métalliques principalement, mais aussi métalloïdes et organiques (molécules organiques des lixiviats de stockage de déchets, produits pharmaceutiques) (i) dans des argiles utilisées comme barrière géochimique dans les sites de stockage de surface des déchets et plus récemment (ii) dans des sols pollués de friches industrielles. Ce sont les **mécanismes d'interaction aux interfaces fluides - minéraux** (adsorption, désorption, complexation de contaminants métalliques ou organiques) qui me préoccupent principalement. Dans ce cadre, j'ai coordonné de fin 2007 à début 2012 un projet de recherche **ANR-Jeune Chercheur** « Metalclay » portant sur l'étude de l'évolution des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et soumises à l'infiltration de polluants métalliques. Mes recherches s'appuient essentiellement sur **l'expérimentation au laboratoire**, telle que la synthèse hydrothermale d'argile en autoclave, les interactions argiles-solution-contaminant en batch, les infiltrations de solutions avec des contaminants sous pression dans des argiles compactées à l'aide d'œdomètres. Cette démarche se place à un niveau de compréhension plus élémentaire, qui implique une simplification souvent drastique de la complexité précédemment évoquée, permettant de tester de façon contrainte la dynamique d'évolution de systèmes à composition maîtrisée.

Plus récemment, mes activités de recherche se sont élargies vers l'étude de la spéciation et de la biodisponibilité des métaux et métalloïdes dans les sols contaminés. Les mesures de terrain sont elles-mêmes affinées par des expérimentations en laboratoire sur des compartiments isolés du milieu naturel, mais conservant leur complexité propre. Il s'agit alors d'étudier les mêmes objets que précédemment, associés à diverses contraintes (climatiques, hydrologiques) simulées. Ce sont par exemple des communautés biologiques complexes ou des litières de végétaux qui sont placées en milieu artificiel (mésocosme, phytotron) et dans lesquelles les paramètres environnementaux sont contrôlés. L'objectif est d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interaction et de transfert des contaminants métalliques le long du continuum sol-eau-rhizosphère, afin de mieux prédire leur devenir.

En conclusion, la réactivité des contaminants métalliques aux interfaces minérales et leur mobilité constituent le fil conducteur de mes recherches tout au long de ces 20 années.

Ce mémoire décrit mes activités depuis mon doctorat. La *Notice individuelle* rassemble mes activités pédagogiques, mes responsabilités diverses (pédagogiques, administratives, activités d'expertise) ainsi qu'une liste des projets de recherche, des encadrements de thèse et de master, et des publications. Ensuite, la partie *Synthèse des travaux de recherche* décrit les principaux résultats acquis depuis mon doctorat, ils sont regroupés thématiquement, en suivant cette trame : nous allons suivre les contaminants métalliques depuis leur source d'émission (cas des résidus thermiques de déchets) jusqu'à leur récepteur (cas des sols) puis nous nous attarderons sur les barrières face aux pollutions (cas des argiles). Pour terminer, dans la partie *Travaux en cours et projet de recherche*, je dresse un bilan des activités actuelles et surtout une projection de quelques perspectives de recherches pour les années à venir.

Chapitre I

Notice individuelle

Curriculum Vitae

Etat civil

Lydie LE FORESTIER (née AUTUGELLE)

Date et lieu de naissance :	11 avril 1969 à Verdun (55)
Situation de famille :	Mariée, deux enfants
Fonction actuelle :	Maître de Conférences Hors Classe à l'Université d'Orléans
Section CNU :	35
Section CNRS :	30 - Surface continentale et interfaces (INSU-INEE)
Recherche :	ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans), UMR 7327, Université d'Orléans-CNRS-BRGM, Campus Géosciences, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2
Enseignement :	Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans
Téléphone :	02 38 49 40 14 (ISTO) / 02 38 49 48 36 (Polytech)
E-mail :	lydie.leforestier@univ-orleans.fr

Formation académique

Mars 1996	**Doctorat INPL** - Institut National Polytechnique de Lorraine - spécialité Géosciences, Matières Premières et Environnement *Résidus ultimes de l'incinération de déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement des verres à la lixiviation*. Direction : W.L. Brown et G. Libourel
Sept. 1992	Diplôme d'**Ingénieur ENSG** - Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy - Options : aménagement des eaux et environnement DEA Géosciences de l'Environnement - INPL - Nancy

Parcours professionnel

Sept. 2017	Maître de Conférences Hors Classe
Depuis 1999	**Maître de Conférences** à l'Université d'Orléans Recherche à l'ISTO, enseignement à Polytech'Orléans
1998 - 1999	Chercheur sous contrat au LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie) à Nancy, Contrat CNRS-RHODIA : *Etude de sols pollués aux hydrocarbures aromatiques polycycliques* - Vacataire à l'ENSG
1997 –1998	ATER à l'ENSG, recherche au CRPG-CNRS, Nancy
1996 –1997	ATER en Sciences de la Terre à l'Université H. Poincaré, Nancy 1. Responsable scientifique au CRPG-CNRS : *Etude de la durabilité des déchets vitrifiés* dans le cadre du programme européen INCIPRO
1992 –1996	Chercheur contractuel au CRPG-CNRS (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) à Nancy. Thèse confidentielle dans le cadre du Programme de Recherche entre le CNRS et l'entreprise SITA : *Analyse et inertage des déchets ultimes*

Activités pédagogiques

Enseignement

Depuis ma prise de fonction en septembre 1999, j'enseigne à l'**Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans** dite **Polytech'Orléans**. Cette école d'ingénieurs généraliste appartient au réseau Polytech rassemblant 14 écoles d'ingénieurs universitaires. La grande majorité de mes enseignements est dispensée dans la **spécialité « Génie Civil et Géo-Environnement »** (GCGE) de Polytech'Orléans, qui correspond au cycle ingénieur, soit de Bac+3 à Bac+5 (3A-GC à 5A-GC). Une part plus restreinte de mon enseignement est délivrée dans la formation ingénieur par alternance « Smart Building » (anciennement Intelligence du Bâtiment) sur la gestion des déchets urbains (15h). L'ensemble de mes enseignements est résumé dans le tableau 2. Pendant plusieurs années, je suis également intervenue dans le cycle préparatoire (PEIP) de Polytech (Bac+1) pour assurer les TD de chimie des solutions.

En 3A-GC, j'enseigne tout d'abord les **bases de la géologie** : l'objectif n'est pas de former des géologues mais de donner les connaissances indispensables à tout futur ingénieur en génie civil et environnement. Ainsi, j'assure des cours généralistes en amphithéâtre de géologie sédimentaire, tectonique et métamorphisme, complétés par des travaux pratiques de cartographie géologique, cristallographie, minéralogie et pétrographie. Après l'acquisition de ces connaissances de base, je dispense un enseignement sur les matériaux minéraux en axant sur leur structure, leur contexte géologique, leurs propriétés et leurs applications industrielles. En outre, pendant 10 ans, j'ai encadré des camps de terrain en géologie d'une semaine pour les étudiants de l'option GEN (ingénierie du Géo-Environnement), d'une part pour de la cartographie en contexte sédimentaire (Jura), d'autre part pour des traçages hydrogéologiques en contexte karstique (Bauges, causse de Sauveterre).

A mon arrivée, j'ai **construit une unité d'enseignement** (UE de 2 ECTS) portant sur la **gestion des déchets** pour les élèves de 5A-GC. Cet enseignement que je réalise encore aujourd'hui inclut tout le cycle de vie des déchets ménagers et industriels (collecte-tri-valorisation-stockage) avec prise en compte de la législation et des contraintes économiques, mais aussi la gestion des déchets amiantés et celle des déchets radioactifs. L'évaluation des étudiants n'est pas scolaire, elle est réalisée grâce à des mini-projets (rapport et soutenance) sur des sujets précis en gestion des déchets.

Je voudrais souligner la **charge pédagogique importante** que je dois réaliser chaque année, avec souvent 100 heures supplémentaires (tableau 1).

Tableau 1 : Bilan de la charge pédagogique sur la période 2009-2017

Année universitaire	Heures CM	Heures CTD	Heures TD (incluant projets-stages)	Heures TP	Service total Nb d'h éqTD
2016-2017	59	12,5	134	67,5	192 + 91
2015-2016	59	12,5	125	73,5	192 + 86
2014-2015	50		92	75	192 + 50
2013-2014	63		115	100	192 + 117
2012-2013	57	6	167	60	192 + 108
2011-2012	58		166	83,5	192 + 116
2010-2011	53		169	60	192 + 94
2009-2010	54,5		122	72	192 + 60

Tableau 2 : Résumé de l'ensemble de mes enseignements actuels

Enseignement		Niveau	Cours magistraux	Travaux dirigés	Travaux pratiques	Projets / stages
Géologie	Altération, sédimentation, tectonique, métamorphisme	3A-GCGE [a]	13h			
	cartographie	3A-GCGE [a]			42,5 h	
	cristallographie, minéralogie, pétrographie	3A-GCGE [a]			15 h	
Matériaux minéraux	Matériaux argileux, matériaux siliceux, carbonates, évaporites	3A-GCGE [a]	12,5 h	15 h		
Pédologie		3A-GCGE [a]	1,25 h		10 h	
Gestion des déchets	Collecte, tri, valorisation, stockage Déchets amiantés, déchets radioactifs	5A-GCGE [c]	16,25 h	12,5 h		
Risques naturels	Gestion des risques – Risque inondation	5A-GCGE [c]	5 h			
Déchets urbains		4A IBAT [d]	10 h	5 h		
Déchets	Séminaire de présentation	PEIP 2 [e]	2,5 h			
Evaluation des enseignements		Tout niveau	8 h			
Projet	Problématique industrielle ou de recherche	4A-GCGE [b]				env 14 h
Projet de fin d'étude	Problématique industrielle ou de recherche	5A-GCGE [c]				env 21 h
Stage technicien	Suivi, rapport, soutenance	4A-GCGE [b]				env 5 tutorats/an
Stage ingénieur	Suivi, rapport, soutenance	5A-GCGE [c]				env 5 tutorats/an

[a] 3A-GCGE = 1ère année du cycle ingénieur de la spécialité GCGE (niveau L3) – environ 90 élèves
[b] 4A-GCGE = 2ème année du cycle ingénieur de la spécialité GCGE (niveau M1) – environ 75 élèves
[c] 5A-GCGE = 3ème année du cycle ingénieur de la spécialité GCGE (niveau M2) – environ 75 élèves
[d] 4A-SB = 2ème année du cycle ingénieur de la formation par alternance en Smart Building (niveau M1) - environ 15 élèves
[e] PEIP2 = 2ème année du cycle préparatoire du réseau Polytech (niveau L2) – environ 15 élèves par groupe

Responsabilités pédagogiques

Comme tout enseignant-chercheur, j'ai été et suis **responsable d'unités d'enseignement** (UE). Je voudrais mettre l'accent sur deux UE :

- l'UE **« Géosciences pour l'ingénieur »** en 3A-GCGE (7 ECTS soit 40h CM + 22,5hTD + 22,5hTP) que j'ai complètement modifiée, et que j'ai voulu **pluri-disciplinaire**. A l'issue de cette UE, les étudiants en 3A-GC auront acquis des connaissances (i) sur les critères

d'utilisation des roches dans les domaines du génie civil et des matériaux industriels, (ii) en géochimie, géobiologie et hydrogéologie, mais aussi maîtriseront les techniques de forages d'eau et les outils du géomètre et sauront utiliser les Systèmes d'Information Géographique (SIG) couplés à des outils géostatistiques.

- l'UE **« Impacts environnementaux et risques »** en 5A-GCGE pour l'option GEN (2 ECTS soit 22,5h CM et 5h TD) que j'ai mise en place il y a quelques années, en faisant intervenir en majorité des vacataires du monde professionnel. A l'issue de cette UE, les élèves ingénieurs seront capables de maîtriser la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) et le contenu d'un dossier de demande d'autorisation d'exploiter, d'appliquer la méthodologie pour la réalisation d'une étude d'impact en environnement, et de prendre en compte les risques (notamment inondation) pour l'aménagement du territoire.

Dès mon recrutement en 1999 jusqu'en 2005, j'ai pris la direction de l'année de spécialisation IGE « Ingénieur en Génie de l'Environnement ». Cette **fonction très lourde de responsabilités** pour un enseignant-chercheur nouvellement recruté était une des missions principales du poste MCF en création que j'ai obtenu. La formation IGE d'un an conduisait à un diplôme d'ingénieur reconnue par la CTI (Commission du Titre d'Ingénieur) pour les étudiants déjà ingénieurs ou un diplôme universitaire de spécialisation pour les étudiants titulaires d'un master. Chaque promotion était composée d'une vingtaine d'élèves avec des **compétences initiales variées** (en chimie, agronomie, génie civil, géologie, mécanique, …) souhaitant acquérir une double compétence dans le domaine de l'environnement. Les élèves étaient inscrits, soit en **formation première** (directement après leur diplôme à Bac+5), soit en **formation continue** (des salariés pour acquérir une compétence supplémentaire pour leur entreprise ou des chercheurs d'emploi faisant une reconversion professionnelle). La formation avait un volume total de 450h de cours, 40h d'atelier/visites, 100h de projet et 4 mois de stage en entreprise.

Les enseignements dispensés étaient **pluri-disciplinaires** :

- sciences : écologie, physico-chimie de l'atmosphère, de l'hydrosphère et des sols
- technologies : prévention et traitement des pollutions, impacts environnementaux, risques naturels et industriels
- droit et législation de l'environnement, économie et management environnemental, communication, aménagement du territoire, insertion professionnelle

Mes missions étaient les suivantes :

- gestion des recrutements des élèves : par dossier puis entretien
- gestion des 75 vacataires représentant 90% des enseignements et venant du monde industriel, des collectivités territoriales, des organismes d'Etat ou des universités
- coordination de la formation : évolution de la carte pédagogique, gestion des emplois du temps
- coordination des stages en entreprise
- organisation d'un séminaire annuel sur un thème environnemental

Depuis 2006, je suis membre du **Jury du concours G2E « Géologie-Eau-Environnement »** (4 jours/an) : interrogations orales à Paris des élèves des classes préparatoires BCPST, qui sont candidats aux écoles d'ingénieurs de G2E, pour les épreuves TIPE (Travaux d'Initiative Personnels Encadrés).

De 2007 à 2011, j'étais **membre élu du Conseil de Polytech**.

De 2011 à 2017, j'étais **responsable de l'option GEN « ingénierie du Géo-ENvironnement » de Polytech'Orléans** (option de la spécialité Génie Civil et Géo-Environnement). Mes missions étaient les suivantes :

- coordination de la carte pédagogique : évolution avec les compétences métiers, adéquation avec le tronc commun, gestion des vacataires, aide à la gestion des emplois du temps
- coordination des mobilités entrantes et sortantes (programme d'échanges d'étudiants Europe et hors-Europe) : montage de carte pédagogique, suivi, validation des crédits ECTS, échange avec universités étrangères
- organisation des projets de fin d'études en lien avec une problématique industrielle ou de recherche
- organisation des stages industriels de 4ème année et 5ème année (examen puis validation des conventions, affectation des tuteurs, organisation des soutenances)
- coordination de la formation au côté du directeur de la spécialité GCGE : réunions bimensuelles de bureau, conseil d'orientation, commissions pédagogiques
- médiation et suivi des étudiants en difficulté
- organisation événementielle de la spécialité : journée portes ouvertes, réunion de rentrée, forum

Depuis mars 2017, je suis **responsable de l'évaluation des enseignements de toutes les formations de Polytech'Orléans.** Mes principales missions consistent à :

- programmer et organiser les séances d'évaluations (59 par an),
- formaliser puis diffuser les synthèses des évaluations auprès de l'équipe enseignante et du responsable des formations
- animer les commissions pédagogiques des enseignements communs aux spécialités
- dégager des éléments quantifiables pour objectiver l'évaluation des pratiques pédagogiques
- rédiger chaque semestre une synthèse à destination de l'équipe de direction de l'école et, dans le cadre de l'amélioration continue, proposer les évolutions nécessaires en terme de procédure et de contenu

Activités de recherche

Encadrement

Thèses

J'ai co-encadré 6 thèses (Université d'Orléans) :

- David MONTAGNE « Impact de la mise en culture et du drainage sur l'évolution récente des sols : cas des Luvisols dégradés de l'Yonne » soutenue le 4 décembre 2006. Directrice de thèse : Sophie Cornu (INRA). Co-encadrante : Lydie Le Forestier (30%). David est actuellement maître de conférences à l'AgroParisTech (UMR EcoSys INRA-AgroParisTech).
- Mathieu GAUTIER « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage de déchets. Cas de molécules à courtes chaînes » soutenue le 28 avril

2008. Directeur de thèse : Fabrice Muller. Co-encadrante : Lydie Le Forestier (50%). Mathieu est actuellement maître de conférences à l'INSA de Lyon.

- Mariem GHAYAZA « Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage de déchets » soutenue le 24 février 2012. Directeur de thèse : Fabrice Muller. Co-encadrante : Lydie Le Forestier (80%). Mariem est actuellement ingénieur commercial chez Keyser & Mackay (industrie chimique) à Paris.
- Thomas THIEBAULT « L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales » soutenue le 16 décembre 2015. Directeur de thèse : Mohammed Boussafir. Co-encadrants : Lydie Le Forestier (30%) et Régis Guégan. Thomas est actuellement post-doctorant à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, UMR CNRS-UHA).
- Adoum MAHAMAT AHMAT « Rôle des interactions argilo-organiques dans la préservation de la matière organique sédimentaire. Études en contexte marin productif (Baie d'Antofagasta, Chili) et en milieu continental lacustre (Lac Pavin, Auvergne) » soutenue le 28 avril 2016. Directeur de thèse : Mohammed Boussafir. Co-encadrants : Lydie Le Forestier (30%) et Régis Guégan. Adoum est actuellement post-doctorant à l'ENSEGID à Bordeaux.
- Hugues THOUIN « Transfert de polluants inorganiques dans un technosol de brûlage d'armes organo-arséniées soumis à un apport de matière organique et à des cycles de saturation/désaturation : expérimentation en mésocosme » soutenue le 15 décembre 2016. Directrice de thèse : Fabienne Battaglia-Brunet (BRGM). Co-encadrants : Pascale Gautret et Lydie Le Forestier (30%). Hugues est actuellement post-doctorant à l'ISTO (financement Labex Voltaire).

Master 2

J'ai encadré ou co-encadré 7 étudiants en stage de Master 2 de l'Université d'Orléans :

- Sybille BOULANGER (2002) Etude de la localisation de polluants dans des matériaux argileux. Co-encadrement avec Chantal Proust
- Vincent PAJOT (2003) Etude du transfert de polluants dans des géomatériaux soumis à des cycles hydriques avec caractérisation des phases solides, liquides et les interactions solide-liquide : application à l'agriculture. Co-encadrement avec Chantal Proust
- Sylvain DROUIN (2003) Processus de concentration des éléments traces dans les sols développés sur le Sinémurien (Région de Pouilly-en-Auxois, Bourgogne). Co-encadrement avec Ary Bruand et Sophie Cornu
- Mouna EL MEKKI (2006) Evolution du réseau poreux d'une argile infiltrée par des polluants métalliques : expérimentation, caractérisation, modélisation de transfert. Co-encadrement avec Chantal Proust et Stanislas Sizaret
- Ony Edith RAKOTOARISOA (2008) Interactions argiles-polluants métalliques (Zn, Pb) : comparaison entre une montmorillonite de synthèse et son analogue naturelle.
- Alicia CUVIER (2012) Atténuation de l'exposition aux éléments traces dans des sols contaminés par phytorémédiation assistée (LD-slag). Co-encadrement avec Mikaël Motelica-Heino
- Samuel MERTZ (2018) Remobilisation de métaux dans les sédiments. Co-encadrement avec Romain Millot (BRGM), Anne-Marie Desaulty (BRGM) et Anaëlle Simonneau (ISTO)

Master 1

J'ai encadré ou co-encadré 7 étudiants en stage de Master 1 de l'Université d'Orléans :

- Stéphane BRANCHUT (2003) Répartition des éléments en trace au sein d'un horizon concrétionné d'un Planosol. Co-encadrement avec Sophie Cornu (INRA)
- Aurélie CHAGNEAU (2009) Interactions d'argiles en suspension avec des polluants métalliques (Pb, Zn) : optimisation du protocole et détermination des isothermes d'adsorption
- Florian WOJCIK (2011) Etude expérimentale des interactions argiles-métaux-molécules organiques : application aux barrières argileuses de stockage de surface de déchets
- Willy BERTIN (2014) Suivi biogéochimique d'une expérience de phytoremédiation sur des sols contaminés au sulfate de cuivre au cours du temps. Co-encadrement avec Mikael Motelica-Heino
- Nicolas DUET (2015) Diagnostic de la contamination métallique d'un technosol industriel (ancienne usine de traitement d'engrais, Issoudun). Co-encadrement avec Mikaël Motelica-Heino
- Gaëtan MATONDO NKANGA (2017) Caractérisation des phases porteuses de contaminants métalliques et métalloïdes dans une friche d'ancienne mine (Piontgibaud). Co-encadrement avec Pascale Gautret
- Samuel MERTZ (2017). Etude des contaminants métalliques dans des sédiments prélevés en contexte anthropisé (cas de l'Egouttier à Orléans) : identification des phases porteuses minérales. Co-encadrement avec Anaëlle Simonneau

Projets de fin d'études Polytech

J'ai encadré ou co-encadré de nombreux projets de 3ème année du cycle ingénieur (Bac+5) de Polytech'Orléans. **Je n'ai listé ci-dessous que ceux en lien direct avec mes activités de recherche :**

- Nicolas APPERE et Christophe LABBE (2001) Caractérisation physico-chimique d'argiles naturelles
- Nathalie VEZZOSI et Alain WEISBERGER (2002) Etude de la fixation du cuivre et des échanges cationiques dans la FoCa lors de son lessivage par une solution de nitrate de cuivre
- Claire BILLY et Cécile BOUVRAIS (2003) Etude du comportement des nitrates à travers une barrière argileuse
- Olivier BOIZET, Baptiste DEBREE et Grégory MAURIN (2003) Etude du relargage des métaux (Cu, Zn, Pb) dans des sols argileux
- Vincent CADORET et Estelle LHUILLIER (2005) Etude de la CEC de la Fo-Ca polluée au nickel
- Eneric GAGET et Emilie SUTTON-SHARP (2005) Interactions entre polluants métalliques (Cu, Ni) et l'argile Fo-Ca
- Elodie EHRLER et Coralie PIERCOURT (2006) Etude du comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans un sol hydromorphe
- Guillaume CAGNON et Adrien RENAUD (2013) Remédiation de sols pollués aux sulfates de cuivre et CCA par des amendements minéraux
- Elisa CHERAMY et Julien LEFEBVRE (2016) Phytoremédiation assistée de technosols contaminés aux métaux et métalloides

- Quentin PATRY et Ludovic PHANUEL (2017) Processus biogéochimiques dans la rhizosphère de végétaux participant à la phytostabilisation de sols pollués par des métaux et métalloïdes
- Sarah DOSSING et Yanting RUAN (2017) Caractérisation d'un site post-minier contaminé aux métaux (Pb, Zn) et arsenic

Contrats de recherche

Coordination de projets de recherche

- **Projet ANR Jeune Chercheur « METALCLAY »** de novembre 2007 à mai 2012 : Evolution des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et soumises à l'infiltration de polluants métalliques. J'ai géré un budget de 150 k€. J'ai recruté et encadré Fabien Veillon, en qualité d'assistant ingénieur en chimie des matériaux pendant 2 années. J'ai également encadré Mariem Ghayaza, doctorante pendant un peu plus de 3 ans.

- **Projet APR-IR « PhytoSELECT »** financé par la **Région** Centre Val-de-Loire de 2017 à 2020 : Sélection de couvert végétal pour restaurer les friches industrielles. Le budget total est de 200 k€ sur 3 ans dont 110 k€ pour l'ISTO. Il est prévu de recruter un post-doctorant biogéochimiste en 2018. Le consortium est pluridisciplinaire et est composé de 4 structures de recherche :
  - ISTO : Lydie Le Forestier, Mikaël Motelica-Heino (PU en géochimie), Pascale Gautret (CR-CNRS en géobiologie), Claude Le Milbeau (IR en chimie organique)
  - BRGM : Fabienne Battaglia-Brunet (chercheur en microbiologie au Département Eau, Environnement et Ecotechnologies), Ingrid Girardeau (Département Prévention et Sécurité Minière)
  - LBLGC (Laboratoire de Biologie des Ligneux et des Grandes Cultures, Université d'Orléans) : Sylvain Bourgerie (MCF en biochimie végétale), Domenico Morabito (MCF en physiologie végétale)
  - CITERES (CITés, TERritoires, Environnement et Sociétés de l'Université de Tours) : Jean-Louis Yengué (PU en géographie)

  et d'une entreprise de la région Centre Val-de-Loire :
  - IDDEA, bureau d'études spécialisé en ingénierie des sites et sols pollués : Stéphane Sabatier (directeur).

- **Coordinatrice pour l'ISTO du projet APR-IR « RAMSES »** financé par la **Région** Centre Val-de-Loire de 2017 à 2019 : Remobilisation des métaux dans les sédiments. **Ce projet est porté par Romain Millot (BRGM)**. Le budget total est de 200 k€ sur 2 ans dont 50 k€ pour l'ISTO. Le consortium est composé du BRGM-LAB (Romain. Millot et Anne-Marie Desaulty, géochimistes isotopistes), de l'ISTO (Lydie Le Forestier et Anaëlle Simonneau, sédimentologue) et de GEO-HYD (partenaire industriel : bureau d'études spécialisé notamment en géomatique)

Participation à des projets de recherche

- **Contrat ANVAR** N°J0003032F/JJ (2000) : Etude du comportement chimio-mécanique de sols : développement de cellules œdométriques pour étude de leur réponse à l'infiltration. Aide aux jeunes chercheurs pour l'innovation technologique. Porteurs A. Jullien, C. Proust, L. Le Forestier, P. Baillif (IR), P. Lecomte (T). Somme allouée : 3 k€
- **Projet « METALOE »** financé par la **Région Centre** (2004-2005) : Transfert des éléments traces métalliques dans un sol. Ce projet était coordonné par Ary Bruand (PU en pédologie à l'ISTO). Le consortium était composé de l'ISTO, de l'INRA Unité Sciences du Sol et le GéEAC de l'Université de Tours. Le budget alloué était de 54 k€.
- **Projet APR-IR « HArPE »** financé par la **Région Centre** (2013-2015) : HDL et Argiles piège à Polluants Emergents : rôle des interactions organo-minérales dans l'adsorption des polluants organiques émergents. Ce projet était coordonné par Mohammed Boussafir (MCF en géochimie organique à l'ISTO). Le budget total était de 200 k€ sur 3 ans.
- **Projet** financé par la **Fondation COPEC-Université Catholique du Chili**. (2013-2015) : Conception d'une barrière géochimique filtrante à base d'argiles naturelles et artificielles pour une utilisation dans les sites de stockage de déchets ménagers et les bassins de résidus miniers. Ce projet était coordonné par Gerardo Soto (enseignant-chercheur à la Faculté des Sciences Agronomiques du Chili). Le budget était de 130 k€ sur 2 ans.
- **Projet APR-IA MOSAIC** financé par la **Région Centre Val de Loire** de janvier 2018 à décembre 2019 : « Quantification et MOdéliSation des flux sédimentAIres aCtuels et passés à l'échelle de petits bassins versants ». Ce projet est porté par Anaëlle Simonneau (MCF en sédimentologie à l'ISTO). Le budget est de 61 k€ sur 2 ans.

Evaluation/Expertise de la recherche

Au niveau national

- **Membre nommé de la section 30 (Surface continentale et Interfaces) du Comité national du CNRS (INSU/INEE)** de 2012 à 2016

Mes missions ont consisté notamment à :

- évaluer périodiquement l'activité scientifique des chercheurs en lien avec leur structure de rattachement
- émettre un avis sur la création, le renouvellement et la suppression des unités et des structures fédératives de recherche,
- émettre un avis sur les groupements de recherche (GDR)
- réaliser des évaluations ou expertises à la demande de la présidence du CNRS
- contribuer au recrutement des chercheurs CNRS (CR, DR) en tant que jury d'admissibilité : instances d'équivalence, expertise des dossiers des candidats, sélection puis audition des candidats admissibles, classement
- rédiger le rapport de conjoncture (analyse de la conjoncture scientifique et de ses perspectives d'évolution)

Je tiens à préciser que ce mandat en section du Comité national du CNRS représente une vingtaine de jours de présence par an au siège du CNRS, et un nombre incalculable d'heures passées pour expertiser les dossiers…

- **Comité de sélection pour le recrutement de maître de conférences**

Poste MCF1440 « Sols et argiles », Université de Poitiers, ESIP-HydrAsa, CNU 35-36 (2010)
Poste MCF0411 « Génie minéral », Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSG-LEM, CNU 35 (2011)
Poste MCF0338 « Traitement des pollutions des sols et des déchets », Université de Marne-La-Vallée, CNU 35 (2011)
Poste MCF0411 « Génie minéral », Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSG-LEM, CNU 35 (2012)
Poste MCF0557 « Argiles », Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, CNU 32 (2017)
Poste MCF0513 « Argiles », Université de Poitiers, IC2MP, CNU 35-36 (2017)

- **Examinatrice à 3 jurys de thèse hors établissement**

- Aurélie Pelfrêne. Comportement des métaux traces dans les eaux d'un planosol : spéciation et facteurs de contrôle (massif central, France). Thèse de l'Université de Tours soutenue le 15 mai 2008. Directeur de thèse : Daniel Grimaud.
- Henriette Zangue Adjia. Epuration des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême nord Cameroun. Thèse de l'Université de Lorraine soutenue le 16 juillet 2012 à Nancy. Directeur de thèse : Frédéric Villiéras (LIEC)
- Jamoowanthee Ballah. Récupération du pétrole par injection d'eau douce. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 5) soutenue le 13 mars 2017. Directeur de thèse : Laurent Michot (PHENIX). Co-encadrements : Pierre Levitz (PHENIX) et Manuel Chamerois (Total).

Au niveau local

- **Membre nommé au Comité d'Experts Disciplinaires (CED) 35-36ème section** de 2009 à 2013

- **Comité de sélection pour le recrutement de maître de conférences**

Poste MCF0132 « Génie civil », Université d'Orléans, Polytech-PRISME, CNU 60 (2016)
Poste MCF0188 « Milieux poreux », Université d'Orléans, OSUC-ISTO, CNU 35 (2017)

- **Examinatrice à 3 jurys de thèse de l'Université d'Orléans (co-encadrante)**

- David Montagne. Thèse soutenue le 4 décembre 2006
- Mariem Ghayaza. Thèse soutenue le 24 février 2012
- Hugues Thouin. Thèse soutenue le 15 décembre 2016

- **Comité de pilotage de thèse**

- Romain Nandillon. Thèse CIFRE débutée en mars 2016

Animation de la recherche

- **Membre au Conseil de Laboratoire de l'ISTO** de 2000 à 2008

- **Trésorière du Groupe Français des Argiles** (**GFA**, société savante d'environ 120 membres) de 2003 à 2008 puis **membre élu** du Conseil d'Administration depuis 2011: discussion de la politique du GFA (planification des réunions scientifiques dont le colloque annuel), attribution de bourses et prix, diffusion de documents

- **Membre de comités d'organisation de colloques** :

- Colloque BRGM « MIOM 2001 : quel avenir pour les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères ? » à Orléans, 16-18 octobre 2001
- 2ème colloque annuel du GFA à Orléans, 3 avril 2003
- 3ème colloque annuel du GFA à Paris, 18-19 mai 2005
- Colloque INRA « Workshop on Modelling of Pedogenesis » à Orléans, 2-4 octobre 2006
- « EUROCLAY 2019, International conference on clay science and technology » qui se tiendra à Paris du 1er au 5 juillet 2019

Publications

Les noms soulignés correspondent aux doctorants encadrés.

27 articles dans des revues internationales à comité de lecture

Le facteur d'impact (IF) et le quartile (Q1 à Q4) de la revue sont précisés pour chaque référence.

1) **Le Forestier L.**, Libourel G. (1998) Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science and Technology* 32, 2250-2256. DOI: 10.1021/es980100t (IF = 6,20 ; Q1)

2) Jullien A., Proust C., **Le Forestier L.**, Baillif P. (2002) Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science* 21, 143-153. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00084-9 (IF = 3,10 ; Q1)

3) Proust C., Jullien A., **Le Forestier L.** (2004) Détermination indirecte des limites d'Atterberg par gravimétrie dynamique. *C.R. Geoscience* 336, 1233-1238. DOI: 10.1016/j.crte.2004.06.003

4) Cornu S., Deschatrettes V., Salvador-Blanes S., Clozel B., Hardy M., Branchut S., **Le Forestier L.** (2005) Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* 125, 11-24. DOI: 10.1016/j.geoderma.2004.06.009 (IF = 2,31 ; Q1)

5) Carignan J, Libourel G, Cloquet C, **Le Forestier L**. (2005) Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric

lead source tracing. *Environmental Science & Technology* 39, 2018-2024. DOI: 10.1021/es048693x. (IF=6,20 ; Q1)

6) Montagne D., Cousin I., **Le Forestier L.**, Daroussin J., Cornu S. (2007) Quantification of soil volumes in the Eg&Bt-horizon of an Albeluvisol using image analysis. *Canadian Journal of Soil Science* 87, 51-59 (IF = 1,59 ; Q3)

7) **Le Forestier L.**, Libourel G. (2008) High temperature behavior of electrostatic precipitator ash from municipal waste combustors. *Journal of Hazardous Materials* 154, 373-380. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.034 (IF = 6,06 ; Q1)

8) Montagne D., Cornu S., **Le Forestier L.**, Hardy M., Josière O., Caner L., Cousin I. (2008) Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol: Input of mineralogical data in mass-balance modelling. *Geoderma* 145, 426-438. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.002.005 (IF = 2,31 ; Q1)

9) Montagne D., Cornu S., **Le Forestier L.**, Cousin I. (2009) Soil drainage as an active agent of recent soil evolution: a review. *Pedosphere* 19 (1), 1-13 (IF = 1,16 ; Q3)

10) Gauthier M., Muller F., Bény J.M., **Le Forestier L.**, Albéric P., Baillif P. (2009) Interactions of ammonium smectite with low-molecular-weight carboxylic acids. *Clay Minerals* 44, 207-219. DOI: 10.1180/claymin.2009.044.2.207 (IF = 1,03 ; Q3)

11) Sobolev O., **Le Forestier L.**, Gonzalez M.A., Russina M., Kemner E., Cuello G.J., Charlet L. (2009) Hydration of Na^{+}, Ni^{2+}, and Sm^{3+} in the interlayer of hectorite: A qualiselastic neutron scattering study. *Journal of Physical Chemical C* 113, 13801-13812. DOI: 10.1021/jp903179 (IF = 4,53 ; Q1)

12) **Le Forestier L.**, Muller F., Villiéras F., Pelletier M. (2010) Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science* 48, 18-25. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.038 (IF = 3,10 ; Q1)

13) Gauthier M., Muller F., **Le Forestier L.**, Bény J.M., Guégan R. (2010) NH_4-smectite: characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Applied Clay Science* 49, 247-254. DOI: 10.1016/j.clay.2010.05.013 (IF = 3,10 ; Q1)

14) Sobolev O., Cuello G.J., Scheinost A.C., Johnson M.R., Nikitenko S., **Le Forestier L.**, Brendlé J., Charlet L. (2011) The short-range order of ions in clay minerals: Sm^{3+} coordination. *Physica Status Solidi (A), Applications and Materials* 208, 2293-2298. DOI: 10.1002/pssa.201000311 (IF = 1,77 ; Q2)

15) Ghayaza M., **Le Forestier L**., Muller F., Tournassat C., Bény J.M. (2011) Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid/acetate medium: Experimental approach and geochemical modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* 326, 238-246. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.028 (IF = 3,07 ; Q2)

16) Proust C., Jullien A., Lédée R., **Le Forestier L.** (2012) Modelling of metal pollutant leaching through a smectite. *Applied Clay Science* 59-60, 13-18. DOI: 10.1016/j.clay.2012.01.017 (IF = 3,10 ; Q1)

17) Cadars S., Guégan R., Garaga M.N., Bourrat X., **Le Forestier L.**, Fayon F., Vu Huynh T., Allier T., Nour Z., Massiot D. (2012) New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chemistry of Materials* 24, 4376-4389. DOI: 10.1021/cm302549k (IF = 7,28 ; Q1)

18) Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., Valdes J., Guinez M., Sifeddine A., **Le Forestier L.** (2016) Organic matter-clay interaction along a seawater column of the Eastern Pacific upwelling system (Antofagasta bay, Chile): Implications for source rock organic matter preservation. *Marine Chemistry* 179, 23-33. DOI: 10.1016/j.marchem.2016.01.003 (IF = 3,08 ; Q1)

19) Thouin H., **Le Forestier L.**, Gautret P., Hube D., Laperche V., Dupraz S., Battaglia-Brunet F. (2016) Characterization and mobility of arsenic and heavy metals from a burning ground polluted by destruction of arsenical shells from the Great War. *Science of the Total Environment* 550, 658-669. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.111 (IF = 4,90 ; Q1)

20) Thiebault T., Boussafir M., Guégan R., Le Milbeau C., **Le Forestier L.** (2016) Clayey-sand filter for the pharmaceuticals removal from wastewater effluent: percolation experiments. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2, 529-538. DOI: 10.1039/c6ew00034g (IF = 2,82 ; Q2)

21) Thiebault T., Boussafir M., **Le Forestier L.**, Le Milbeau C., Monnin L., Guégan R. (2016) Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC Advances* 6, 65257-65265. DOI: 10.1039/C6RA10655B (IF = 3,11 ; Q2)

Thiebault T., Boussafir M., **Le Forestier L.**, Le Milbeau C., Monnin L., Guégan R. (2016) Correction: Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC Advances* 6, 69312-69312. DOI: 10.1039/C6RA90061E

22) Gautier M., Muller F., **Le Forestier L.** (2017) Interactions of ammonium-smectite with selected short-chain organic molecules. *Clay Minerals* 52, 143-158. DOI: 10.1180/claymin.2017.052.1.10 (IF = 1,03 ; Q3)

23) Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., de Oliveira T., **Le Forestier L.** (2017) Organic matter and clay interactions in a meromictic lake: implications for source rock organic matter preservation (Lac Pavin, Puy-de-Dôme, France). *Organic Geochemistry* 109, 47-57. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.03.014 (IF = 2,99 ; Q1)

24) **Le Forestier L**., Motelica-Heino M., Le Coustumer P., Mench M. (2017) Phytostabilisation of a copper contaminated topsoil aided by basic slags: assessment of Cu mobility and phytoavailability. *Journal of Soils and Sediments* 17, 1262-1271. DOI: 10.1007/s11368-015-1299-8 (IF = 2,52 ; Q2)

25) Thouin H., Battaglia-Brunet F., Gautret P., **Le Forestier L.**, Breeze D., Seby F., Norini M.P., Dupraz S. (2017) Effect of saturation/desaturation cycles and input of natural organic matter on C, N, As and metals biogeocycles in a chemical warfare agents burning impacted soil: a mesocosm study. *Science of the Total Environment* 595, 279-293. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.03.218 (IF = 4,90 ; Q1)

26) Guégan R., Véron E., **Le Forestier L.**, Ogawa M., Cadars S. (2017) Structure and dynamics of nonionic surfactant aggregates in layered materials. *Langmuir* 33, 9759-9771. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01831 (IF = 3,83 ; Q1)

27) Thouin H., Battaglia-Brunet F., Norini M.P., **Le Forestier L.**, Charron M., Dupraz S., Gautret P. (2018) Influence of environmental changes on the biogeochemistry of arsenic in a soil polluted by the destruction of chemical weapons: a mesocosm study. *Science of the Total Environment* 627, 216-226. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.01.158 (IF = 4,90 ; Q1)

9 actes publiés de conférences internationales, colloques (proceedings)

1) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G. (1994) Les vitraux médiévaux : un modèle pour le vieillissement des verres vitrifiés, *Actes du symposium METATECHNIES 94, Stabilization and Valorisation of Ultimate Waste*, Bordeaux, 12-14 septembre 1994, Université de Bordeaux et Georgia Institute of Technology Atlanta (Editors), p. 2-9

2) **Le Forestier L.**, Libourel G., Brown W.L. (1995) A new method to characterize the complex mineralogy of ultimate wastes, *Proceedings of the International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications*, Atlanta, Georgie, USA, 8-11 octobre 1995. Georgia Institute of Technology, Vol. 1, p.149-156

3) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G. (1995) Ageing of vitrified wastes: an experimental and analogical approach, *Proceedings of the International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications*, Atlanta, Georgie, USA, 8-11 octobre 1995. Georgia Institute of Technology, Vol. 1, p. 173-181

4) Bottero J.Y., Chatelet L., **Le Forestier L.**, Sterpenich J., Libourel G., Brown W.L., Yvon J., Bigois M., Remontet S., Olle M., Mosnier F., Bouchelaghem A. (1997) Les déchets ultimes inertes peuvent-ils devenir des matériaux utiles ? *Proceedings of the International Congress on Waste Solidification – Stabilization Processes*, Nancy, 28 novembre-1er décembre 1995. J.M. Cases and F. Thomas (Editors), ISBN n°2-905015-32-2, Vol. 1, p.436-443

5) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G. (1997) Durability of vitrified wastes as deduced from an experimental and analogical approach. *Proceedings of the International Congress on Waste Solidification – Stabilization Processes*, Nancy, 28 novembre-1er décembre 1995. J.M. Cases and F. Thomas (Editors), ISBN n°2-905015-32-2, Vol. 1, p. 444-449

6) Proust C., Jullien A., **Le Forestier L.**, Cui Y. (2002) The effects of the copper solutions on the short-term and long-term confining properties of a swelling clay. *Unsaturated Soils*, Juca, de Campos & Marinho (Editors), Swets & Zeitlinger, Lisse, ISBN 90 5809 371 9, p.599-604

7) Gautier M., Muller F., **Le Forestier L.**, Bény J.M. (2010) Caractérisation physico-chimique et comportement hydro-mécanique d'une argile ammoniée dans le contexte des sites de stockage. *Proceedings of E3D, Eau Déchets & Développement Durable*, Alexandrie, Egypte, 28-31 mars 2010, p. 161-167

8) Ghayaza M., **Le Forestier L.**, Muller F., Veillon F. (2010) 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. *Proceedings of E3D, Eau Déchets & Développement Durable*, Alexandrie, Egypte, 28-31 mars 2010, p. 177-184

9) Thouin H., **Le Forestier L.**, Gautret P., Dupraz S., Hube D., Battaglia-Brunet F. (2016) Detection and quantification of As(III)-oxidizing microbes in soils highly polluted by breaking-down of old chemical ammunition during inter-war. *Proceedings of As2016, 6th International Congress on Arsenic in the Environment*, Stockholm, Suède, 19-23 June 2016. Arsenic Research and Global Sustainability, pp.111-112. DOI : 10.1201/b20466-54

42 communications dans des congrès internationaux avec comité de lecture

1) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G., Chaussidon M., Barbey P., Medieval stained glass: a model of leaching for vitrified wastes, *Goldschmidt Conference*, Edimbourg, Ecosse, 29 août-2 septembre 1994. *Mineralogical Magazine*, vol. 58A, 877-878

2) **Le Forestier L.**, Libourel G., Brown W.L., Chemistry and mineralogy of fly ash and filter-press mud cakes from the incineration of household refuse, *Goldschmidt Conference*, Edimbourg, Ecosse, 29 août-2 septembre 1994. *Mineralogical Magazine*, vol. 58A, 519-520 (Oral)

3) **Le Forestier L.**, Libourel G., Brown W.L., A new method to characterize the complex mineralogy of ultimate wastes, *Goldschmidt Conference*, Penn State University, Pennsylvanie, USA, 24-26 mai 1995, p.64 (Oral)

4) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G., Ageing of vitrified wastes: an experimental and analogical approach, *International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications*, Atlanta, Georgie, USA, 8-11 octobre 1995

5) **Le Forestier L.**, Libourel G., Brown W.L., A new method to characterize the complex mineralogy of ultimate wastes, *International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications*, Atlanta, Georgie, USA, 8-11 octobre 1995 (Oral)

6) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G., Durability of vitrified wastes as deduced from an experimental and analogical approach, *International Congress on Waste Solidification – Stabilisation Processes*, Nancy, 28 novembre-1er décembre 1995, p.57 (Oral)

7) **Le Forestier L.**, Sterpenich J., Libourel G., Leaching experiments on ultimate waste glasses, *International Congress on Waste Solidification – Stabilisation Processes*, Nancy, 28 novembre-1er décembre 1995, p.68 (Affiche)

8) **Le Forestier L.**, Libourel G., Brown W.L., A new method to characterize the complex mineralogy of ultimate wastes, *International Congress on Waste Solidification – Stabilization Processes*, Nancy, 28 novembre-1er décembre 1995, p.8 (Oral)

9) **Le Forestier L.**, Libourel G., Sterpenich J., From household refuse to vitrified wastes, *EUG 9, European Union of Geosciences*, Strasbourg, 23-27 mars 1997 (Oral)

10) Jullien A., Proust C., Legallais P., **Le Forestier L.**, A multi-scale analysis of clay hydro-chemio-mechanical behaviour, *ALERT Workshop and School*, Aussois, octobre 2000

11) Carignan J., Libourel G., Raoul C., **Le Forestier L.**, Pb isotopic composition of flue gas residues from municipal solid waste incinerators in France : identification of a homogeneous industrial source of atmospheric Pb pollution, *EUG 11, European Union of Geosciences*, Strasbourg, avril 2001, p.501 (Oral)

12) Proust C., Jullien A., **Le Forestier L.**, Cui Y.J., The effects of the copper solutions on the short term and long term confining properties of a swelling clay, *UNSAT 2002, Third International Conference on Unsaturated Soils*, Recife, Brésil, 10-13 mars 2002 (Oral)

13) Proust C.**, Le Forestier L**., Ledée R., Jullien A., A pollutant transport investigated through an expansive clay, *15th ALERT Workshop and School*, Aussois, France, 6-11 octobre 2003

14) **Le Forestier L.**, Proust C., Jullien A., Robert J.L., Evolution of confining properties of a clay material soaked by a copper solution, *EUROCLAY 2003, 10th Conference of the European Clay Groups Association*, Modena, Italie, 22-26 juin 2003, p.169 (Affiche)

15) Robert J.L., **Le Forestier L.**, Influence of the layer charge of trioctahedral smectites on T-O stretching FTIR vibrations, *International Workshop on Current Knowledge on the Layer Charge of Clay Minerals*, Smolenice Castle, Slovaquie, 18-19 septembre 2004, p.A-15

16) Proust C., **Le Forestier L.**, Jullien A., Lédée R., A pollutant transport investigated through an expansive clay, *MECC'04, 2nd Mid-European Clay Conference*, Miskolk, Hongrie, 20-24 septembre 2004 (Affiche)

17) Gautier M., Muller F., Albéric P., **Le Forestier L.**, Bény J.M., Baillif P., Acetic acid interaction with NH_4^+-smectite: prediction of the behaviour of pollutants in waste landfill, *Bridging Clays : Joint meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group - 43rd Annual Meeting of the CMS - 4ème Colloque du GFA*, Oléron, France, 3-7 juin 2006, p.106 (Affiche)

18) **Le Forestier L.**, Baillif P., Proust C., Evolution of swelling properties of a compacted hectorite soaked by nickel solutions, *Bridging Clays : Joint meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group - 43rd Annual Meeting of the CMS - 4ème Colloque du GFA*, Oléron, France, 3-7 juin 2006, p.166 (Affiche)

19) Montagne D., Cornu S., Josière O., Cousin I., **Le Forestier L.**, Lateral differentiation of Albeluvisols under the impact of subsurface drainage, *18th World Congress of Soil Science*, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 9-15 juillet 2006 (Affiche)

20) Gautier M., Muller F., Albéric P., **Le Forestier L.**, Bény J.M., Baillif P., Behaviour of carboxylic acids on NH_4-smectites: pollution prediction in waste landfill, *MECC'06, 3rd Mid-European Clay Conference*, Opatija, Croatie, 18-23 septembre 2006, p.47 (Oral)

21) **Le Forestier L.**, Baillif P., Proust C., Muller F., Evolution of swelling and hydration properties of a compacted hectorite percolated by nickel solutions, *MECC'06, 3rd Mid-European Clay Conference*, Opatija, Croatie, 18-23 septembre 2006, p.75 (Affiche)

22) Gautier M., Muller F., **Le Forestier L.**, Bény J.M., Albéric P., Interaction between ammonium smectite and some simple molecules: pollution prediction in waste landfill. *Euroclay 2007, European Clay Conference*, Aveiro, Portugal, 22-27 juillet 2007 (Affiche)

23) **Le Forestier L.**, Ghayaza M., Veillon F., Interaction of a synthesized Na-montmorillonite compacted and percolated with pollutants (Pb, Zn): application to subsurface waste landfill, *19th ICC, International Clay Conference*, Castellaneta Marina, Italie, 14-20 juin 2009 (Affiche)

24) **Le Forestier L.**, Muller F., Villiéras F., Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with the natural Na-SWy2 clay analogue, *19th ICC, International Clay Conference*, Castellaneta Marina, Italie, 14-20 juin 2009 (Oral)

25) Gautier M., Muller F., **Le Forestier L.**, Bény J.M., Caractérisation physico-chimique et comportement hydro-mécanique d'une argile ammoniée dans le contexte des sites de stockage. *E3D, Eau Déchets & Développement Durable*, Alexandrie, Egypte, 28-31 mars 2010 (Oral)

26) Ghayaza M., **Le Forestier L.**, Muller F., Veillon F., 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. *E3D, Eau Déchets & Développement Durable*, Alexandrie, Egypte, 28-31 mars 2010 (Oral)

27) Guégan R., Motelica-Heino M., **Le Forestier L.**, Cadars S., Synthesis of organo-clays with a non-ionic surfactant. *Trilateral Meeting on Clays*, Seville, Espagne, 6-11 juin 2010 (Oral)

28) Guégan R., Motelica-Heino M., **Le Forestier L.**, Cadars S., Intercalation of a non-ionic surfactant into smectite clays. *International Symposium on Intercalation Compounds 16*, Sec, République Tchèque, 23-26 mai 2011 (Oral)

29) Guégan R., Motelica-Heino M., Bourrat X., **Le Forestier L.**, Cadars S., Organoclay synthesis with a nonionic surfactant (C10E3) in various liquid crystal phases. *Euroclay*, Antalya, Turquie, 26 juin-1er jui1let 2011 (Oral)

30) Ghayaza M., **Le Forestier L.**, Muller F., Tournassat C., Interaction between montmorillonite and metallic pollutant (zinc) in the context of subsurface waste landfill: batch and percolation experiments. Euroclay, Antalya, Turquie, 26 juin-1er jui1let 2011 (Oral)

31) Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., **Le Forestier L.**, Organo-clays interactions in a highly productive marine water column (Antofagasta Bay, Chile). *IMOG 2013, 26th International Meeting on Organic Geochemistry*, Tenerife, Espagne, 15-20 septembre 2013 (Affiche)

32) Thiébault T., Boussafir M., **Le Forestier L**., Guégan R., Le Milbeau C., Lottier N., Motelica-Heino M., Role of organo-mineral interactions on the sorption of emerging pollutants. *IMOG 2013, 26th International Meeting on Organic Geochemistry*, Tenerife, Espagne, 15-20 septembre 2013 (Affiche)

33) Motelica-Heino M., **Le Forestier L**., Morabito D., Bourgerie S., Mench M., Phytostabilisation of industrial soils contaminated with Cu, As, Cr and Zn by *Salix purpurea*. *ELS2014, The Earth Living Skin*, Bari, Italie, 22-25 septembre 2014 (Oral)

34) Thiébault T., Boussafir M., **Le Forestier L**., Guégan R., Le Milbeau C., Drugs trapping by natural matrices, observation of the environment and percolation experiment. *IMOG 2015, 27th International Meeting on Organic Geochemistry*, Prague, République Thèque, 13-18 septembre 2015 (Oral)

35) Thouin H., Battaglia Brunet F., **Le Forestier L.**, Hube D., Dupraz S., Gautret P., Arsenic speciation related to mineral and microbial contex in a soil polluted by the destruction of arsenical shells from the Great War. *ISEB 2015, 22nd International Symposium on Environmental Biogeochemistry*, Piran, Slovénie, 28 septembre-2 octobre 2015 (Oral)

36) Thouin H., **Le Forestier L.**, Gautret P., Dupraz S., Hube D., Battaglia-Brunet F., Detection and quantification of As(III)-oxidizing microbes in soils highly polluted by breaking-down of old chemical ammunition during inter-war. *As2016, 6th International Congress on Arsenic in the Environment*, Stockholm, Suède, 19-23 juin 2016 (Oral)

37) Bourgerie S., Macri C., Lebrun M., Hattab N., Miard F., Minuto L., Gautret P., **Le Forestier L.**, Léger J.C., Motelica-Heino M., Morabito D., Effect of different biochars to reduce metal(loids) availability in contaminated mining soils and to promote poplar growth. *ICHMET 2016*, Ghent, Belgique, 12-15 septembre 2016 (Oral)

38) **Le Forestier L**., Hattab N., Bourgerie S., Morabito D., Miard F., Mench M., Motelica-Heino M., Gentle remediation options of copper contaminated soils: aided phytostabilisation and phytoextraction. *ICHMET 2016*, Ghent, Belgique, 12-15 septembre 2016 (Oral)

39) Thouin H., Dupraz S., **Le Forestier L.**, Gautret P., Hubé D., Jongy C., Battaglia-Brunet F., Behaviour of pollutants in a soil contaminated by the destruction of arsenical shells from the Great War: a mesocosm study. *CRETE 2016, 5th International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management*, Chania, Crête, 27-30 septembre 2016 (Affiche)

40) Guégan R., De Oliveira T., **Le Forestier L.**, Cadars S., Association of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) with clay minerals and their organoclay derivatives. *Goldschmidt Conference 2016*, Yokohama, Japon, 26 juin-1er juillet, Vol. 26, p.1003 (Oral)

41) **Le Forestier L.**, Guégan R., Can organoclays be efficient as geochemical barriers for the retention of pharmaceuticals ? *16th ICC, International Clay Conference*, Grenade, Espagne, 17-21 juillet 2017 (Oral)

42) Thouin H., Battaglia-Brunet F., Norini M.P., Dupraz S., **Le Forestier L.**, Gautret P., Biogeochemical behavior of As in a soil contaminated by the destruction of arsenical shells from the Great War: a mesocosm study. *Goldschmidt Conference*, Paris, 13-18 août 2017 (Oral)

32 communications dans des congrès nationaux avec comité de lecture

1) Sterpenich J., **L. Le Forestier L.**, Libourel G., Barbey P., Chaussidon M., Altération des vitraux médiévaux : un modèle pour le vieillissement des verres d'inertage, *15ème Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy, 26-28 avril 1994

2) Sterpenich J., **Le Forestier L.**, Libourel G., Les vitraux médiévaux : un modèle pour le vieillissement des verres vitrifiés, *Actes du symposium METATECHNIES 94, Stabilization and Valorisation of Ultimate Waste*, Bordeaux, 12-14 septembre 1994

3) **Le Forestier L.**, Libourel G., *17ème Réunion des Sciences de la Terre*, Brest, 31 mars-3 avril 1998.

4) **Le Forestier L.**, Libourel G., Etude expérimentale de la vitrification des résidus ultimes de déchets ménagers, *Journées de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie « Les verres : des matériaux pour le troisième millénaire ? »*, Lyon, 18-19 mai 1998 (Affiche)

5) Proust C., Jullien A., Legallais P., **Le Forestier L.**, Approche multi-échelle de la fissuration dans des argiles par séchage dynamique, *GDR Pâtes et Poudres*, ESPCI Paris, 19-20 juin 2000 (Oral)

6) Ettler V., **Le Forestier L.**, Touray J.C., Gestion des MIOM en République Thèque : règlementation et valorisation, Colloque *MIOM 2001 : quel avenir pour les MIOM ?*, Orléans, 16-18 octobre 2001 (Affiche)

7) Proust C., Jullien A., **Le Forestier L.**, The effects of pollutant on confining properties of a swelling clay, *8ème Congrès Français de Sédimentologie*, Orléans, 12-14 novembre 2001. Publication ASF, Paris, n°36, p. 293 (Oral)

8) Proust C., Jullien A., **Le Forestier L.**, Etude des effets de la pollution par du cuivre sur les propriétés de confinement de matériaux argileux, *19ème Réunion des Sciences de la Terre*, Nantes, 9-12 avril 2002 (Oral)

9) Drouin S., Bruand A., Cornu S., Baize D., Cousin I., Rouer O., **Le Forestier L.**, Etude des éléments en traces dans des nodules phosphatés présents dans un sol développé sur calcaire sinémurien (région de Pouilly-en-Auxois). In: Actes des *7ème Journées Nationales de l'Etude des Sols*, Orléans, France, 22-24 octobre 2002, D. Baize, O. Duval (eds). p.71 (Affiche)

10) Proust C., **Le Forestier L.**, Jullien A., Baillif P., Evolution des propriétés de confinement d'un matériau argileux infiltré par des solutions de cuivre. *1er Colloque du Groupe Français des Argiles*, Orléans, France, 3 avril 2003. (Affiche)

11) Drouin S., Bruand A., **Le Forestier L.**, Robert J.L., Trace elements in soils developed on Lotharingian limestones (Burgondy), *20ème Réunion des Sciences de la Terre*, Strasbourg, 2004.

12) Drouin S., Bruand A., Cornu S., Baize D., Cousin I., Rouer O., **Le Forestier L.**, Etude des éléments en traces dans des nodules phosphatés présents dans un sol développé sur calcaire sinémurien (région de Pouilly-en-Auxois), *8ème Journées Nationales de l'Etudes des Sols*, Bordeaux, France, 26-28 octobre 2004

13) Montagne D., Yahiaoui M., Josière O., Cousin I., Cornu S., **Le Forestier L.**, Impact du drainage dans les sols lessivés dégradés : Quantification et caractérisation des volumes pédologiques de l'horizon E/B, *8ème Journées Nationales de l'Etudes des Sols*, Bordeaux, France, 26-28 octobre 2004 (Oral).

14) Montagne D., Cornu S., Josière O., Cousin I., **Le Forestier L.**, Modelisation of Albeluvisols evolution in response to subsurface drainage using mass balance calculations, *Workshop on Modelling of Pedogenesis*, Orléans, France, 2-4 octobre 2006 (Affiche)

15) Gautier M., Muller F., **Le Forestier L.**, Bény J.M., Albéric P., Baillif P., Comportement des smectites ammoniées en présence d'acides carboxyliques à courtes chaînes, *5ème colloque du Groupe Français des Argiles*, Mulhouse, France, 18-19 avril 2007 (Oral)

16) Gautier M., Guégan R., Muller F., Bény J.M., **Le Forestier L.**, Lefort R., Etude de la montmorillonite SWy-2 intercalée par des molécules d'aniline, *22ème Réunion des Sciences de la Terre et 6ème colloque du Groupe Français des Argiles*, Nancy, France, 21-24 avril 2008 (Affiche)

17) **Le Forestier L.**, Baillif P., Muller F., Lecomte P., Penhoud P., Pelletier M., Villiéras F., Comparaison des propriétés d'hydratation d'une montmorillonite sodique de synthèse et de la montmorillonite naturelle SWy2 échangée Na^+, *22ème Réunion des Sciences de la Terre et 6ème colloque du Groupe Français des Argiles*, Nancy, France, 21-24 avril 2008 (Affiche)

18) Ghayaza M., **Le Forestier L.**, Muller F., Veillon F., Réactivités argiles-polluants métalliques : expériences d'infiltration sous pression et en batch d'argiles naturelles et synthétiques avec des polluants métalliques. *7ème colloque du Groupe Français des Argiles*, Toulouse, France, 14-16 avril 2009 (Affiche)

19) Ghayaza M., **Le Forestier L.**, Muller F., Tournassat C., Bény J.M., Veillon F., Adsorption du plomb et du zinc sur des smectites en milieu acide : approche expérimentale et modélisation géochimique. *8ème colloque du Groupe Français des Argiles*, Autrans, France, 6-8 mai 2010 (Affiche)

20) Ghayaza M., **Le Forestier L.**, Muller F., Lecomte P., Tournassat C., Simulation du comportement hydraulique et géochimique des barrières argileuses dans les centres de stockage de déchets ménagers : interaction argiles-polluants métalliques en situation dynamique. *Colloque DREAM - RESONAT*, Orléans, 14 décembre 2010 (Affiche)

21) **Le Forestier L.**, Ghayaza M., Muller F., Tournassat C., Bény J.M., Villiéras F., METALCLAY - Evolution des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et soumises à l'infiltration de polluants métalliques. *Colloque jeunes chercheuses & jeunes chercheurs de l'ANR*, Strasbourg, 23-24 mars 2011 (Affiche)

22) Guégan R., Cadars S., **Le Forestier L.**, Muller F., Motelica-Heino M., Structure d'un organoclay non ionique. *9ème Colloque du Groupe Français des Argiles*, Paris, 10-12 mai 2011 (Affiche)

23) **Le Forestier L.**, Muller F., Ghayaza M., Tournassat C., Villiéras F., Etude des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et infiltrées par des lixiviats – Cas d'une pollution métallique dans les sites de stockage. *9ème Colloque du Groupe Français des Argiles*, Paris, 10-12 mai 2011 (Affiche)

24) Guégan R., Muller F., Motelica-Heino M., **Le Forestier L.**, Cadars S., Caractérisation structurale d'argile organophile pour nanocomposites. *Journée SAXS*, Orléans, 10 juin 2011 (Oral)

25) **Le Forestier L.**, Muller F., Tournassat C., Veillon F., Ghayaza M., METALCLAY - Evolution des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et soumises à l'infiltration de polluants métalliques. *Séminaire « Changements environnementaux » de l'ANR*, Bordeaux, France, 21-22 mai 2012 (Oral)

26) Cadars S., Guégan R., Garaga M.N., Fayon F., **Le Forestier L.**, Massiot D., Local structure and intercalation of non-ionic surfactants in synthetic and natural montmorillonite. *13èmes Journées de la Matière Condensée*, Montpellier, France, 27-31 août 2012 (Oral)

27) **Le Forestier L.**, Motelica-Heino M., Le Coustumer P., Mench M., Ecodynamique d'éléments traces en contexte de phytostabilisation aidée par des laitiers dans un sol sableux contaminé en cuivre. *24ème Réunion des Sciences de la Terre*, Pau, 10-12 octobre 2014 (Affiche)

28) **Le Forestier L.**, Guégan R., Des barrières géosynthétiques à base d'organoclays : Une véritable étanchéité ? *24ème Réunion des Sciences de la Terre et 12ème Colloque du Groupe Français des Argiles*, Pau, 10-12 octobre 2014 (Oral)

29) Soto-Mundaca G., **Le Forestier L.**, Muller F., Nouvel usage d'argiles et d'autres minéraux non métalliques naturels dans le filtrage des polluants issus de l'industrie minière. *13ème Colloque du Groupe Français des Argiles*, Clermont-Ferrand, 19-21 mai 2015 (Oral).

30) **Le Forestier L.**, De Oliveira T., Guégan R., Les organoclays peuvent-ils jouer le double rôle de barrière étanche et de piège pour les contaminants pharmaceutiques ? *14ème Colloque du Groupe Français des Argiles*, Poitiers, 18-20 mai 2016 (Affiche)

31) **Le Forestier L.**, Guégan R., Les organoclays peuvent-ils jouer le double rôle de barrière étanche et de rétention pour les contaminants pharmaceutiques ? *15ème Colloque du Groupe Français des Argiles*, Marseille, 22-24 mai 2017 (Affiche)

32) Ledieu L., Mertz S., Simonneau A., **Le Forestier L.** et al., Traçage géochimique des transferts sédimentaires à l'échelle d'un bassin versant (18km²) présentant un gradient amont-aval de pressions anthropiques. *Colloque Q11 sur le Quaternaire,* Orléans, 13-15 février 2018 (Oral)

Chapitre II

Synthèse des travaux de recherche

1. Les résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) : des émetteurs de polluants métalliques d'origine anthropique

Cadre institutionnel
Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS), Nancy

Contrats et moyens financiers obtenus dans le cadre de cette recherche
Contrat CNRS avec le groupe SITA (filiale Propreté du groupe Suez-Lyonnaise des Eaux) : bourse BDI (thèse) et moyens financiers pour le fonctionnement

Depuis les années 1960, la production mondiale de déchets municipaux a considérablement augmenté, avec une augmentation de 60% du volume en France. Ainsi, en 2012, 34 millions de tonnes de déchets municipaux ont été produits en France, dont 30 millions de déchets ménagers (Ademe, 2016), soit plus d'un kg par jour et par habitant !
L'incinération est une technique efficace pour gérer les déchets municipaux solides, puisqu'elle permet de réduire de 90% leur volume, de 60 à 75% leur masse, et de détruire les agents pathogènes, mais aussi de valoriser l'énergie produite par la combustion des déchets. Cependant, l'incinération des déchets produit deux types de résidus solides, qui doivent par la suite être traités : (i) d'une part, les mâchefers issus de la combustion primaire, (ii) d'autre part, les Résidus d'Epuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères, communément dénommés REFIOM (figure 1). Le bilan massique d'un incinérateur comprend 70% de fumées, 27% de mâchefers et 3% de REFIOM.

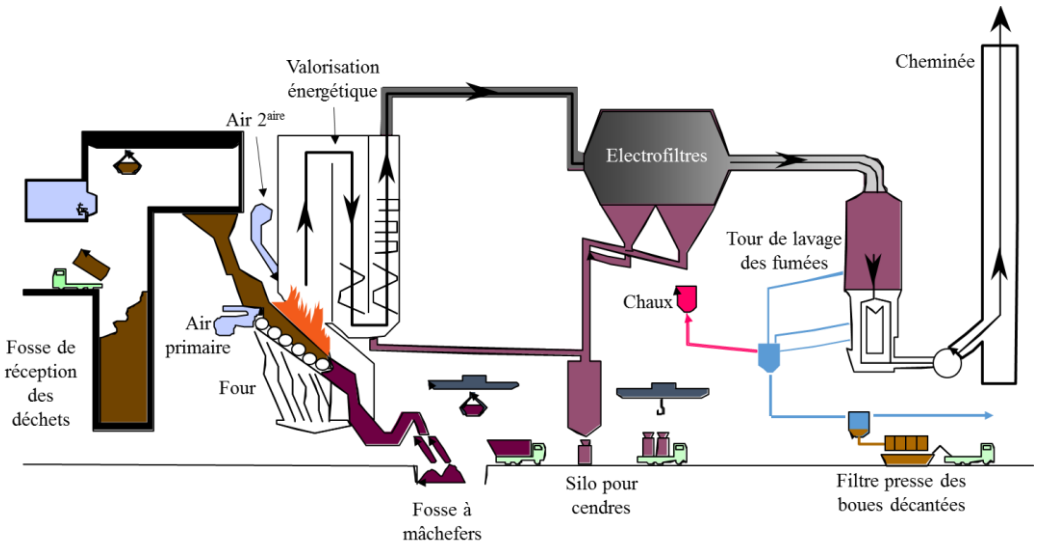


Figure 1 : Schéma d'une usine d'incinération de déchets ménagers

1.1. Caractérisation chimique et minéralogique

Publications issues de cette recherche

Le Forestier L., Libourel G. (1998) Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science and Technology* 32, 2250-2256. DOI : 10.1021/es980100t

Le Forestier L. (1996) Résidus ultimes de l'incinération de déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement des verres à la lixiviation. Thèse « Géosciences, Matières Premières et Environnement » de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 313 p. Sous la direction de William Brown et Guy Libourel. *Thèse confidentielle pendant 5 années*.

A cause des températures élevées qui règnent dans le four (de 900 à 1200°C environ) et de la volatilité des métaux lourds, ces REFIOM sont les résidus solides les plus toxiques de la combustion. En effet, des études antérieures ont démontré la présence d'éléments polluants tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc (Plüss and Ferrell, 1991 ; Stuart and Kosson, 1994 ; Eighmy *et al.*, 1995). Le lessivage de ces éléments durant le stockage peut polluer les nappes phréatiques, et mettre en danger les organismes vivants. Concernant les êtres humains, l'arsenic, le chrome hexavalent, le nickel et leurs composés sont connus pour être cancérigènes, Cr^{6+} peut également entrainer des mutations et l'absorption de 1 à 2 grammes de $HgCl_2$ est fatale (Ineris, 2010). Due à leur toxicité potentielle, il est donc essentiel de déterminer la concentration des polluants dans les REFIOM, mais aussi la minéralogie de ces résidus et la cristallochimie des polluants. La toxicité des REFIOM dépend non seulement des concentrations élémentaires des polluants mais également de la spéciation des éléments polluants et de la nature des phases porteuses. Par exemple, le chlorure de zinc est très soluble dans l'eau donc disponible pour l'environnement tandis que le carbonate de zinc est presque insoluble. Ainsi, **les connaissances de la minéralogie détaillée de ces résidus sont un pré-requis avant tout procédé de solidification-stabilisation**, **exigé par de nombreux pays avant le stockage des résidus ultimes**. Aux Etats-Unis, dans la majorité des incinérateurs de déchets municipaux, les REFIOM sont mélangées aux mâchefers puis enfouis (Eighmy and Kosson, 1996), c'est pourquoi les études antérieures de caractérisation chimique et minéralogique ont porté sur ces mélanges, et non sur les REFIOM seuls (Kirby and Rimstidt, 1993). Les fumées sont très acides (pH de 1 à 2) et contiennent, non seulement des espèces gazeuses avec les éléments H, C, S, N, Cl et O, où dominent HCl, CO_2, SO_x et NO_x, mais aussi des poussières et des composés gazeux d'espèces métalliques et organiques. Les fumées doivent donc être dépoussiérées et neutralisées avant leur rejet dans l'atmosphère. Les 57 échantillonnés étudiés proviennent des trois catégories de REFIOM : (1) les cendres de dépoussiérage collectées après électrofiltration des fumées entre 250 et 400°C, (2) les gâteaux de filtration obtenus après traitement et pressage des boues du système de lavage des gaz à la chaux par voie humide (T<80°C), (3) les résidus issus des réactions de neutralisation des gaz par injection de lait de chaux, et appelés résidus du procédé semi-humide. Nos analyses chimiques montrent que les REFIOM sont des produits alumino-silicatés calciques et chlorés. Les teneurs en calcium dépendent du procédé, elles sont de 16,85 ± 1,08 pds% pour les cendres d'électrofiltration contre 27,43 ± 2,26 pds% pour les résidus du procédé semi-humide. Ces dernières détiennent les plus fortes concentrations en chlore (15 à 20 pds%), qui signent l'efficacité de la chaux pour neutraliser les gaz acides tels que HCl. Notre caractérisation révèle également la présence de nombreux éléments mineurs et en traces, dont certains sont potentiellement toxiques (ex : As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) avec des teneurs variant de quelques dizaines de mg/kg pour l'arsenic jusque plusieurs dizaines de milliers de mg/kg pour le zinc.
La diffraction des rayons X (DRX) d'une cendre de dépoussiérage (figure 3) révèle la présence de sels (halite, sylvite), calcite, quartz et anhydrite et de phases amorphes mises en évidence par un bombement de la ligne de base. Pour les résidus du procédé semi-humide, les mêmes phases ont été identifiées auxquelles s'ajoute une phase majoritaire de formule structurale $CaCl_2.Ca(OH)_2.2H_2O$. Cette présence de chlorures et sulfates est confirmée par les fortes

concentrations en Ca, Na, K, Cl, S dans les lixiviats, obtenus lors des tests de lixiviation effectués sur nos échantillons de REFIOM à l'eau déminéralisée.

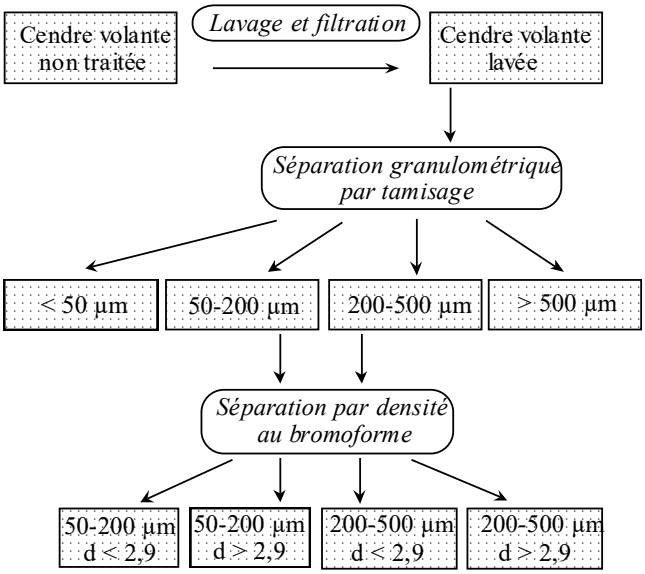


Figure 2 : Protocole expérimental utilisé pour déterminer la minéralogie des REFIOM

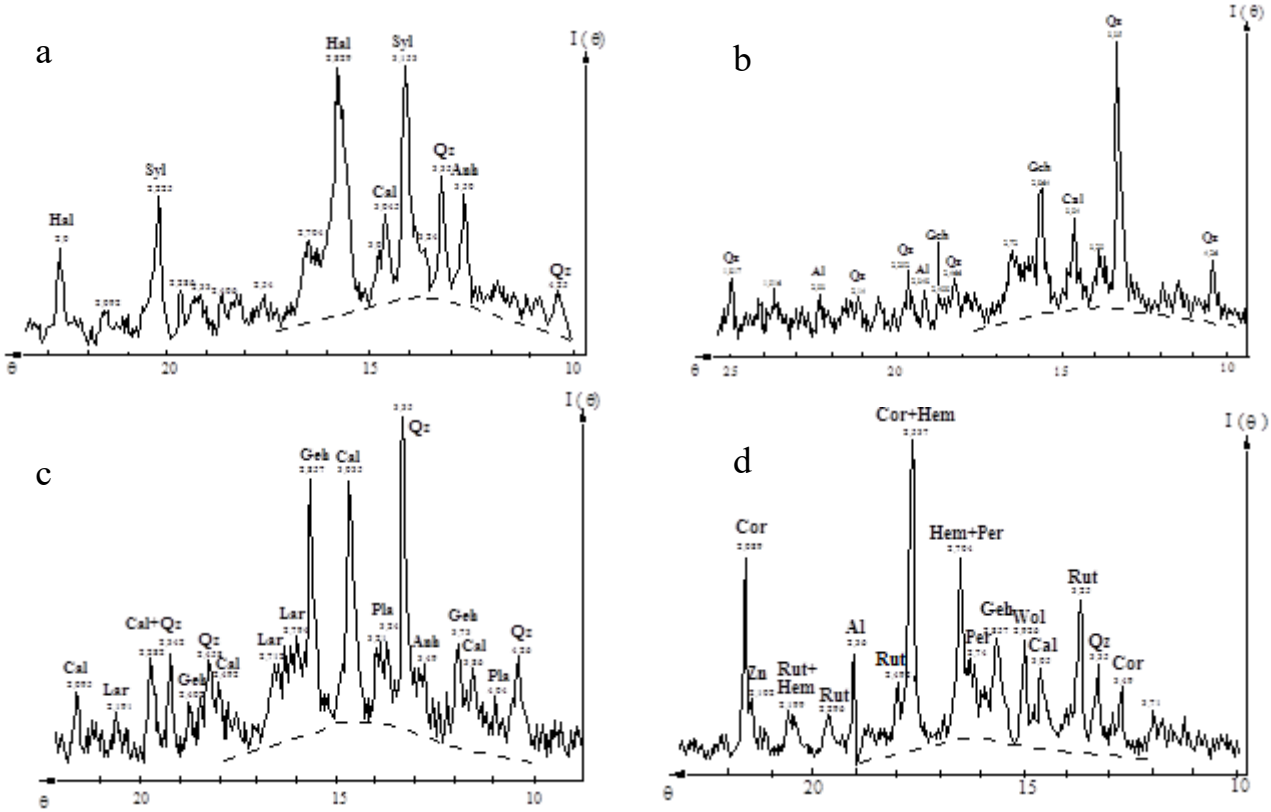


Figure 3 : Diffractogrammes des rayons X d'une cendre d'électrofiltration : (a) initiale, (b) lavée, (c) fraction 50-200 µm de densité < 2,9 g/cm^3 et (d) fraction 50-200 µm de densité > 2,9 g/cm^3. La ligne pointillée indique la présence de phases amorphes. Hal, halite; Syl, sylvite; Qz, quartz; Cal, calcite; Anh, anhydrite; Mel, mélilite; Al, aluminum métal; Feld, feldspath; Lar, larnite; Cor, corindon; Hem, hématite; Rut, rutile; Per, pérovskite; Wol, wollastonite; Zn, zinc métal (Le Forestier and Libourel, 1998).

Cependant, cette minéralogie est incomplète. En effet, un simple calcul de bilan de masse montre qu'il n'est pas possible de concilier la chimie totale des REFIOM avec la composition chimique des phases identifiées par DRX. Les pics des sels NaCl et KCl d'une grande intensité (car appartenant au système cubique) semblent masquer d'autres phases cristallisées. Ainsi, nous avons développé un protocole de séparations successives, basées sur le lavage, la granulométrie, la densité et le magnétisme (figure 2). Il est à noter que plus de 90% des particules ont une granulométrie inférieure à 200 µm, ce qui confirme le caractère pulvérulent des REFIOM, et l'obligation de les solidifier dans une matrice. Il reste toutefois des particules imbrûlées de taille millimétrique qui montre que la combustion des déchets n'est pas complète. La caractérisation texturale des REFIOM au MEB met en évidence une large gamme de formes de particules, avec des formes floconneuses, prismatiques ou en aiguille, mais aussi de nombreuses sphères et des agglomérats de fines poussières (figure 4). Les sphères, partiellement ou complètement vitreuses, indiquent que la fusion et le dégazage ont lieu dans la chambre de combustion, elles ont également été observées par Furuya *et al.* (1987) sur des cendres de charbon. Il est également à noter que des aiguilles de cristaux micrométriques sont visibles à la surface de ces billes (figure 4a). Les analyses à la microsonde électronique révèlent que ces aiguilles sont constituées de chlorures d'alcalins et de sulfates de calcium, donc formées à basse température lors du refroidissement des fumées. En outre, près de 99% des particules ont une densité inférieure à 2,9 ; des phases supplémentaires à celles préalablement identifiées ont pu être identifiées (figure 3c): il s'agit de phases silicatées avec la géhlénite (Ca_2Al_2SiO7), la larnite (Ca_2SiO_4), le plagioclase. Les fractions lourdes (densité 2,9> $kg.dm^{-3}$) ont une minéralogie complètement différente, puisque constituées essentiellement par des oxydes, tels que le corindon (Al_2O_3), l'hématite (Fe_2O_3), le rutile (TiO_2), la pérovskite ($CaTiO_3$), avec de petites quantités de wollastonite ($CaSiO_3$), de magnétite (Fe_3O_4), d'alliages et de phases métalliques (Fe, Al, Zn) (figure 3d). La fraction magnétique contient surtout de l'hématite, de la magnétite et des spinelles.

En utilisant ce protocole de séparations couplé à la DRX et aux observations au MEB, nous avons été capables d'identifier une quarantaine de phases différentes dans un même REFIOM, appartenant aux familles suivantes : chlorures, sulfates, carbonates, silicates, phosphates, oxydes, fluorures, hydroxydes, métaux, alliages métalliques, phases carbonées et des verres. Ces résultats mettent en évidence l'extrême diversité de la minéralogie des REFIOM. Les concentrations des polluants As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn et Zn dans chaque fraction sont inversement corrélées avec la granulométrie, ce qui est en accord avec d'autres études (Klein *et al.*, 1975 ; Greenberg *et al.*, 1978 ; Ontiveros *et al.*, 1989 ; Stuart and Kosson, 1994).

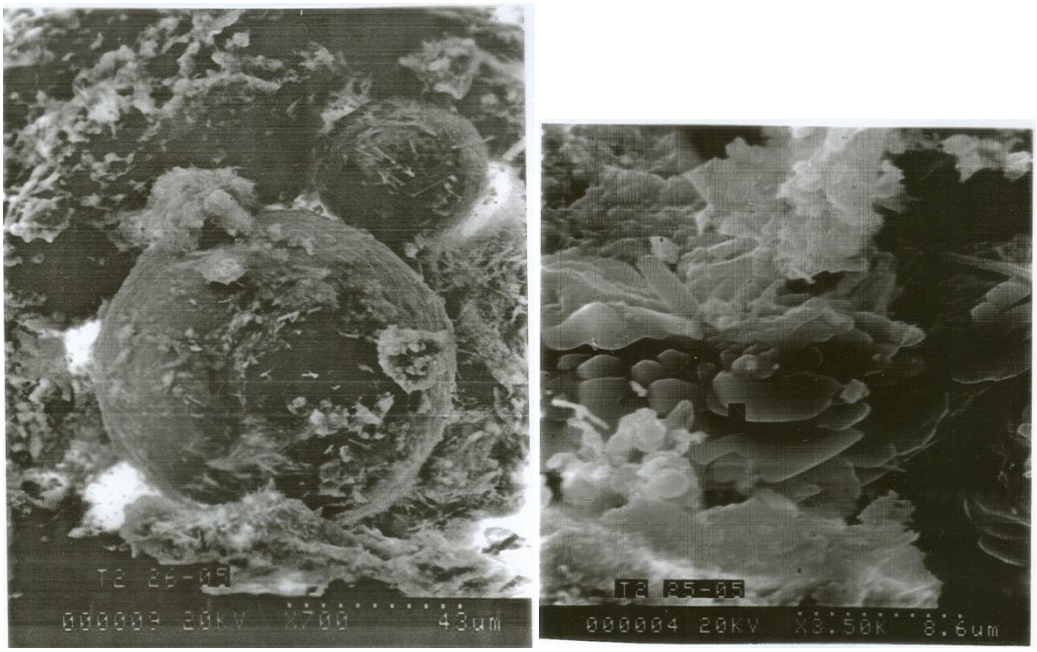


Figure 4 : Clichés MEB en électrons secondaires de cendres d'électrofiltration (a) bille silicatée amorphe avec à sa surface des aiguilles qui représentent des gaz condensés, incluant des métaux précédemment en phase vapeur, (b) particules de gypse en plaquettes néoformées à basse température

Pour compléter notre étude de caractérisation chimique et minéralogique détaillée des REFIOM, il est fondamental de connaître les proportions des phases présentes. En effet, il est important de savoir la **répartition entre phases volatiles et phases réfractaires** si on souhaite vitrifier les cendres, ou le **rapport entre phases solubles et insolubles** si les REFIOM sont destinés à être enfouis et donc susceptibles d'être en contact avec les solutions des sols. La problématique concerne la disponibilité des polluants contenus dans les REFIOM vis-à-vis de l'environnement : **les éléments polluants de ces résidus peuvent-ils être facilement relâchés dans l'atmosphère ou solubilisés dans l'eau ?**

En complément des analyses par DRX des différentes fractions, des analyses ponctuelles à la microsonde électronique ont été réalisées sur des sections polies de chaque fraction. Outre les phases cristallisées, ces analyses ponctuelles nous ont permis d'avoir une composition chimique moyenne des sphères amorphes, qui est essentiellement alumino-silicatée calcique. A présent, les proportions pondérales de chaque phase peuvent être calculées par la méthode des moindres carrés. La matrice [Y] correspond à la composition globale de la cendre, (déterminée par ICP-ES, ICP-MS et méthodes chimiques classiques) tandis que la matrice [M] est attribuée aux compositions de chaque phase (obtenues à la microsonde électronique). La matrice [X] est la matrice des proportions pondérales, dont la résolution peut être obtenue de la façon suivante : [Y] = [M].[X]

Cependant, nous disposions de 15 inconnues (i.e. les proportions pondérales des 15 phases majeures) pour seulement 12 équations (i.e. les 12 éléments Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, S, C, Cl). Ainsi, nous avons comparé la composition chimique globale de la cendre déterminée par analyse, [Y], avec la composition calculée par le produit [M].[X], où [X] a été estimée dans un premier temps à partir des intensités des pics de diffractions. Puis, par calculs itératifs successifs, nous cherchons à minimiser pour chaque élément l'erreur relative entre la teneur réelle et la teneur calculée. Au final, l'erreur relative obtenue est inférieure à 1% pour les quatre éléments prépondérants des REFIOM, que sont Si, Al, Ca et Cl.

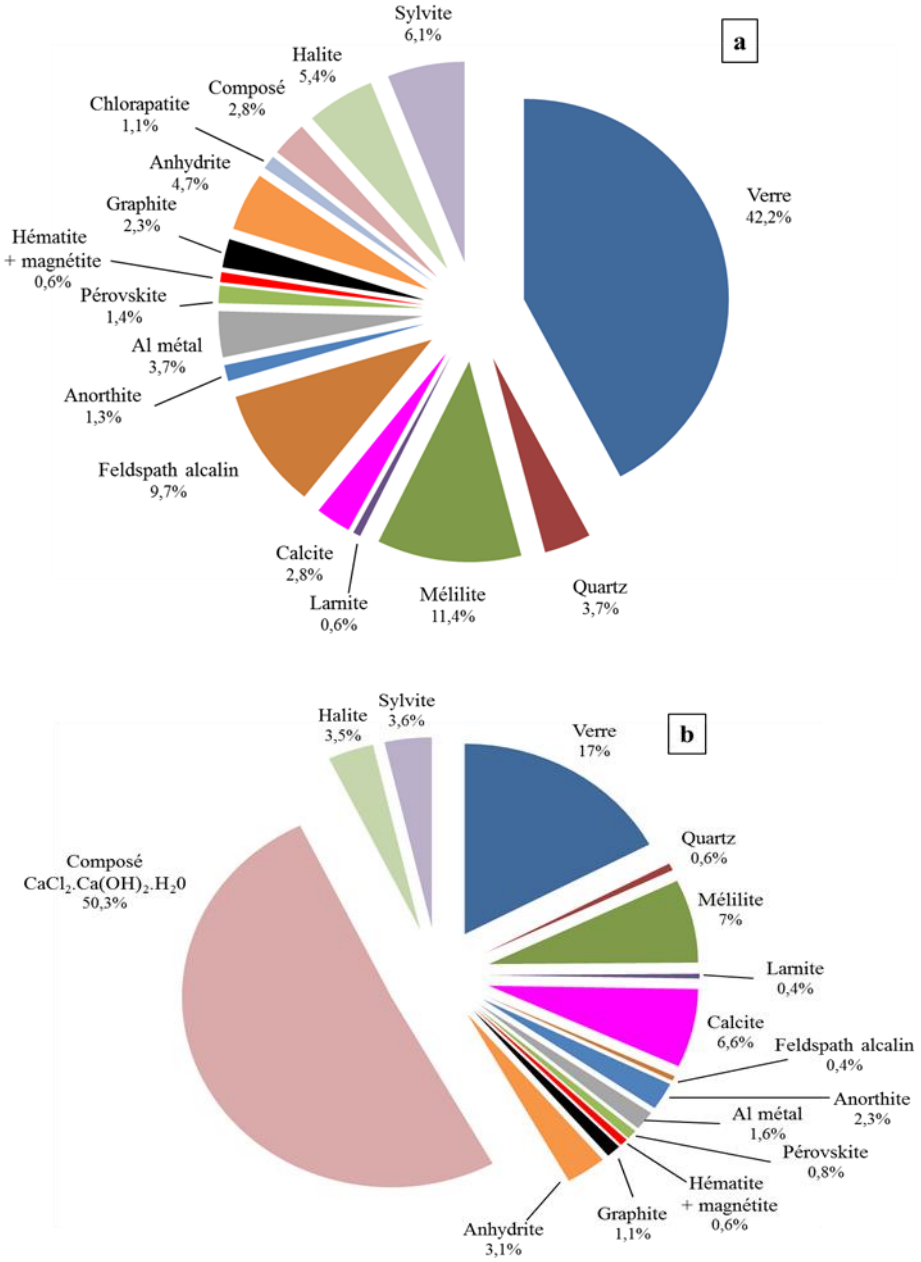


Figure 5 : Proportions des phases minérales dans les REFIOM : (a) cendre d'électrofiltration et (b) résidu du procédé semi-humide.

Après validation de nos calculs, nous pouvons dire que les cendres de dépoussiérage sont constituées en moyenne de 42% de verre pour 58% de phases cristallisées, comprenant 28% de silicates, 15% de phases chlorées, 7-8% de sulfates et carbonates, près de 5% de métaux, et 2-3% de graphite (figure 5a). Les cendres du procédé semi-humide contiennent environ 17% de verre pour 83% de phases cristallisées, soit 57% de phases chlorées, 10-11% de phases silicatées, 10-11% de carbonates et sulfates, et moins de 5% de métaux, oxydes et graphite (figure 5b).

La minéralogie complexe des REFIOM résulte de plusieurs processus, incluant la **vaporisation, la fusion, la cristallisation, la vitrification, la condensation et la précipitation**, qui ont lieu pendant la combustion dans le four puis lors du traitement des fumées. De tels processus sont bien illustrés dans le cas du procédé humide. En effet, l'électrofiltration vers 250-400°C récupère surtout des particules de poussières, qui incluent des phases héritées des déchets

ménagers (ex : quartz, feldspath) et des phases synthétisées à haute température dans le four (ex : verre silicaté, mélilite), mais aussi des phases micrométriques (ex : chlorures alcalins) condensées à la surface des particules de poussière durant le refroidissement des fumées entre le four et les électrofiltres. Enfin, les réactions des gaz dépoussiérés avec la chaux et l'eau (<80°C) favorisent la précipitation de nouvelles phases (ex : chlorures, sulfates, ettringite) dans les gâteaux de filtration. Parmi les processus, les mécanismes de **volatilisation-condensation** sont d'une importance fondamentale pour le contrôle de la concentration et de la cristallochimie des polluants. Comme l'électrofiltration retient surtout les particules de poussière mais est moins efficace pour les particules les plus fines et les gaz, le rapport de concentration élémentaire entre les cendres de dépoussiérage et les gâteaux de filtration apparaît comme un bon indicateur du partage des éléments entre les phases solides et gazeuses (figure 6). Les éléments sont classés en quatre groupes, caractérisant leur comportement géochimique : lithophile, sidérophile, chalcophile et atmophile.

(i) Ainsi, la plupart des éléments lithophiles et sidérophiles se retrouvent dans les particules solides les plus grandes. Les éléments dont la température d'ébullition est élevée (W, Zr, Ti, Al, Si, Ba, Sr, Mo, Co) ne se volatilisent pas pendant la combustion mais fondent ou proviennent des phases héritées des déchets tandis que les alcalins (Na, K, Rb, Cs) et P sont volatilisés puis condensés entre le four et les électrofiltres.

(ii) Au contraire, les éléments chalcophiles et atmophiles vont essentiellement rester en phase vapeur (ex : Hg, F) ou bien entrer dans des phases micrométriques condensées après l'électrofiltration (ex : Cu, Fe, Sn).

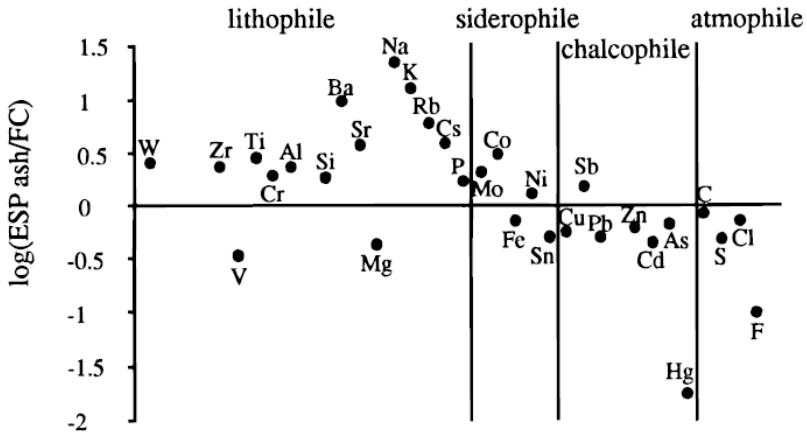


Figure 6 : Distribution des éléments entre les cendres d'électrofiltration (ESP ash) et les gâteaux de filtration (FC). Le rapport ESPash/FC correspond au rapport de concentrations élémentaires entre cendre et gâteau de filtration. Dans chaque groupe (lithophile, sidérophile, chalcophile, atmophile), les éléments sont classés selon leur température décroissante d'ébullition

Concernant les éléments polluants, Pb, Zn, Cd, As et Hg sont concentrés dans les gâteaux de filtration avec les autres éléments chalcophiles et atmophiles, donc sont présents principalement dans les gaz qui se condensent lors du refroidissement (de 250 à 80°C). Au contraire, Cr et Ni sont concentrés dans les cendres de dépoussiérage avec les autres éléments lithophiles et sidérophiles. La distribution des polluants entre les diverses phases solides des REFIOM a une conséquence directe sur la toxicité de ces résidus. Malheureusement, la cristallochimie des éléments As, Cd, Cr et Ni est difficile à déterminer à cause des faibles concentrations de ces polluants. Cependant, nous avons pu identifier les phases porteuses du zinc, le polluant le plus abondant dans les REFIOM. Ainsi, le zinc a été trouvé dans des particules métalliques pures, dans des chlorures, mais aussi dans des oxydes, des spinelles et dans du verre alumino-silicaté

calcique. De même, le plomb a une distribution complexe, puisqu'il a été trouvé sous forme métallique, sous forme de sels solubles, dans des silicates, et dans des oxydes.

Notre article portant la caractérisation fine des REFIOM constitue une **étude de référence dans le domaine de la gestion des résidus de haute température**. Par exemple, notre méthode de quantification des phases minérales a inspiré d'autres études, telles que la caractérisation des REFIOM stabilisés par phosphatation (Piantone *et al.*, 2003), notre caractérisation a été comparée avec d'autres REFIOM (Quina *et al.*, 2008 ; Bayuseno and Schmahl, 2011 ; De Boom and Degrez, 2012), ou encore notre minéralogie détaillée a pu être reliée avec les résultats de modélisation géochimique de la lixiviation (Astrup *et al.*, 2006 ; Hyks *et al.*, 2009).

1.2. Devenir des polluants à haute température

Publication issue de cette recherche

Le Forestier L., Libourel G. (2008) High temperature behavior of electrostatic precipitator ash from municipal waste combustors. *Journal of Hazardous Materials* 154, 373-380. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.034

Les REFIOM sont des résidus ultimes pulvérulents, pouvant se lessiver durant leur stockage (Cahill and Newland, 1982 ; Kirby and Rimstidt, 1994 ; Eighmy *et al.*, 1995 ; Astrup *et al.*, 2006). Ils sont donc potentiellement toxiques pour l'environnement, et nécessitent donc un traitement supplémentaire avant leur enfouissement ou éventuellement leur valorisation. En France, l'Arrêté Ministériel du 18 février 1994 impose que les résidus ultimes, dont font partie les REFIOM, soient solidifiés et stabilisés avant leur stockage (Ministère de l'Environnement, 1994). L'objectif des procédés de solidification/stabilisation (PSS) est de transformer un matériau toxique pulvérulent en un matériau solide durablement avec un relargage minimal des polluants dans l'environnement. Les PSS incluent (i) des méthodes de séparation en utilisant de l'eau, des solutions acides ou d'autres solvants, (ii) des procédés « froids » à base de liants hydrauliques et (iii) des procédés thermiques (frittage, fusion, vitrification). Les coûts moindres des PSS à froid sont contrebalancés par l'augmentation significative du volume liée à l'ajout de liants hydrauliques, et à la potentielle instabilité chimique et mécanique à long-terme de la matrice cimentaire obtenue, principalement due aux fortes teneurs en sels dans les REFIOM (Sakai *et al.*, 1996). Même si les coûts énergétiques sont importants, la **vitrification** présente plusieurs avantages comparativement aux PSS à froid : (i) réduction du volume des résidus ultimes, (ii) destruction complète des composés organiques toxiques et pathogènes (ex : virus, bactéries), (iii) production d'un vitrifiat (ou slag), un matériau relativement inerte constitué de verre et/ou de cristaux. Plus précisément, la vitrification consiste à fondre les REFIOM à environ 1400°C dans un four par arc électrique, induction, résistance électrique ou plasma ; cette fusion est suivie d'un refroidissement rapide. Pendant la fusion, les métaux non volatils sont immobilisés dans la structure du vitrifiat, tandis que les métaux volatils sont essentiellement transférés dans la phase gazeuse par évaporation, puis récupérés dans les cendres lors du refroidissement des fumées.

La vitrification apparaît donc comme une solution prometteuse pour solidifier et stabiliser les résidus ultimes et en particulier les REFIOM. Ainsi, afin de mieux appréhender le comportement à haute température des REFIOM, notre étude a porté sur des expériences menées au laboratoire couplées à des analyses chimiques, thermogravimétriques, de DRX et de microsonde électronique. Toutes les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique dans un four vertical Gero pouvant atteindre 1700°C, muni d'un système de trempe rapide. La température a été mesurée précisément grâce à un contrôleur Eurotherm 818 et de deux thermocouples Pt-PtRh10 positionnés séparément dans la zone chaude du four.

Comme les REFIOM sont principalement constitués de SiO_2, CaO, Al_2O_3 et Cl (total d'environ 75 %pds) et que le chlore est un élément très volatil, ils peuvent être correctement représentés dans le diagramme ternaire CaO-SiO_2-Al_2O_3 (figure 7).

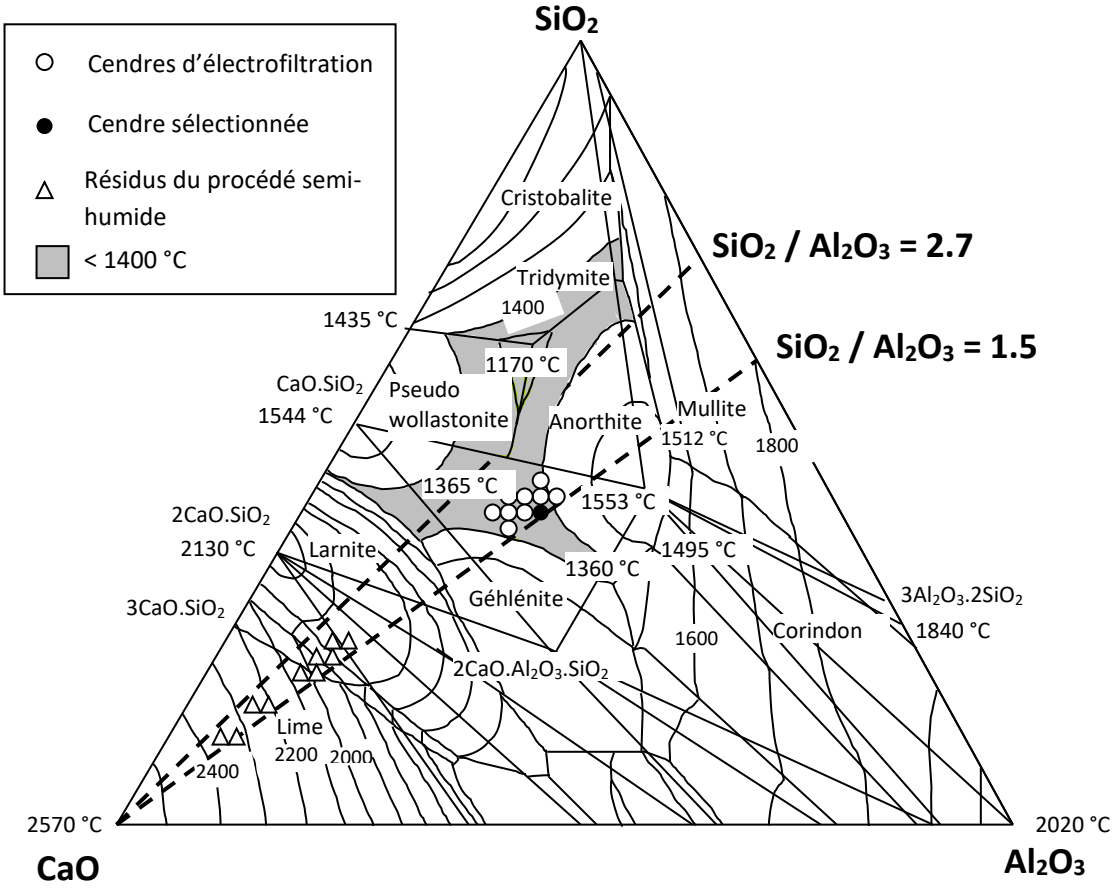


Figure 7 : Surface du liquidus à 1400°C, équilibres de phases et localisation des REFIOM étudiés dans le système ternaire CaO-SiO_2-Al_2O_3 : cendres d'électrofiltration et résidus du procédé semi-humide (Le Forestier and Libourel, 2008)

Grâce à la comparaison avec nos résultats expérimentaux, nous avons montré que la température de fusion des REFIOM peut être simplement évaluée à partir de la lecture directe de ce diagramme de phase. Ces températures de fusion « théoriques » sont légèrement surestimées, mais cela est préférable pour avoir une marge de sécurité lors d'une future vitrification à l'échelle industrielle. Ainsi, les températures de fusion « théoriques » se situent respectivement entre 1265 et 1400°C pour les cendres de dépoussiérage et 1900 à 2300°C pour les résidus du procédé semi-humide. **Dans l'industrie verrière**, **les fours fonctionnent généralement à 1400°C**, ainsi la surface du liquidus à 1400°C montre que **la vitrification directe des cendres de dépoussiérage est possible**, sans additif, puis que la teneur est

suffisante pour former un verre. En revanche, **les résidus du procédé semi-humide sont plus réfractaires avec des teneurs élevées en CaO, donc leur vitrification nécessiterait l'ajout de fondants**, tels que Na_2CO_3.

Des analyses à la microsonde électronique révèlent que la première phase des cendres de dépoussiérage qui cristallise au liquidus est un spinelle alumineux riche en zinc (plus de 7 % en poids), suivie à 1225°C par l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) et à 1190°C par la mélilite ($Ca_2Al_2SiO_7$). Plusieurs analyses thermogravimétriques (ATG) ont également été réalisées sur une cendre d'électrofiltration représentative entre 100 et 1300°C, afin de caractériser l'évolution chimique et les changements de phases associés (figure 8). Pour chaque essai, une capsule en platine contenant 2 grammes de REFIOM était chauffée avec une vitesse de chauffage constante de 25°C/h, depuis la température initiale de 100°C jusqu'à la température finale choisie (150°C, 400°C, 650°C, 1000°C, 1300°C), et laissée à cette température pendant une heure.

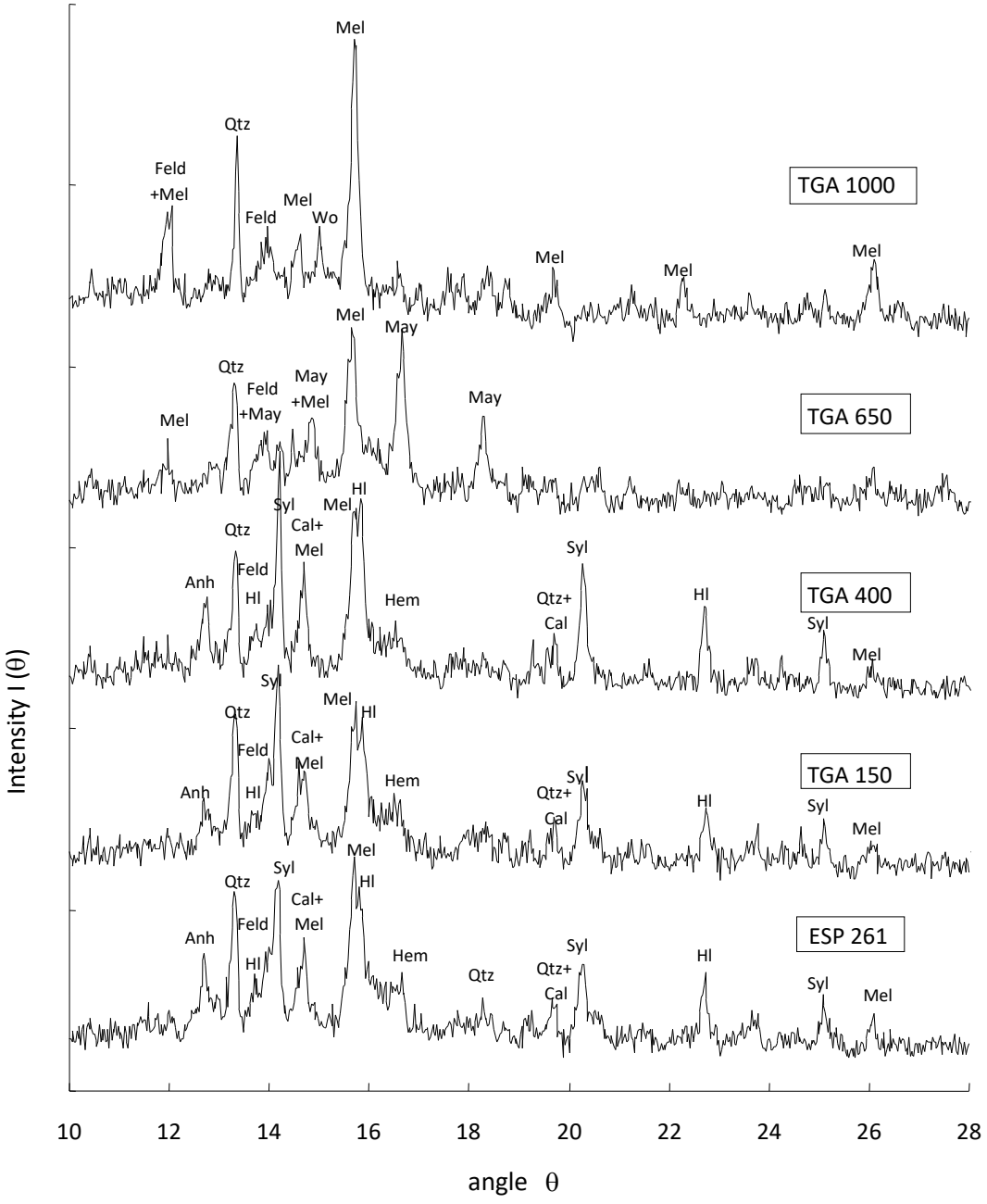


Figure 8 : Diffractogrammes des rayons X de la cendre d'électrofiltration sélectionnée (ESP 261), et des produits obtenus après analyse thermogravimétrique, respectivement à 150°C (TGA 150), 400°C (TGA 400), 650°C (TGA 650) et 1000°C (TGA 1000). Hl = halite; Syl = sylvite; Qtz = quartz; Cal = calcite; Anh = anhydrite; Mel = melilite; Fs = feldspar; Hem = hematite; May = mayenite; Wo = wollastonite.

Pour chaque température finale choisie T, le taux d'évaporation de chaque élément i, notée Ei,T, peut être calculée à partir de la perte de masse et de la composition chimique du produit obtenu, selon l'équation suivante (figure 9):

$$Ei,T = 100\ x\ [1 - (\frac{mT}{m0})(\frac{Xi,T}{Xi,0})]$$

où mT est la masse finale mesurée, $m0$ est la masse initiale, Xi,T est la teneur de i dans le produit obtenu à T, $Xi,0$ est la teneur de i dans la cendre initiale.

L'ensemble des résultats permet de représenter le comportement à haute température des cendres de dépoussiérage, en termes de minéralogie et de chimie. Après l'évaporation de 2% d'eau avant 150°C, le carbone organique s'oxyde en CO_2 et est presque totalement volatilisé à 400°C, tandis que le carbone inorganique se volatilise à 650°C correspondant à la disparition de la calcite. De même, la disparition des chlorures (halite et sylvite) autour de 650°C est en accord avec le comportement similaire des éléments alcalins (Na et K) et du chlore, avec une augmentation significative de leur taux d'évaporation entre 400 et 1000°C. Dans la même gamme de température se forme la mayénite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), certainement suite à la déshydratation de la portlandite ou de la décalcification des phases CaO-SiO_2-Al_2O_3 (C-S-H) et l'oxydation de l'aluminium métal. A 1000°C, la mayénite et l'anhydrite ($CaSO_4$) n'existent plus, la minéralogie est dominée par la mélilite ($Ca_2Al_2SiO_7$), le quartz, les feldspaths et la wollastonite ($CaSiO_3$). Finalement, tous les pics de diffraction disparaissent à 1300°C avec une perte de masse totale de 18%, au profit d'une amorphisation, en accord avec la détermination de la température du liquidus dans cette gamme de température.

Il est à noter que 90% de l'évaporation a lieu en dessous de 1000°C, ce qui est lié à l'évaporation des éléments majeurs C, Cl, S, Na, K et des métaux toxiques Hg, Cd, Pb, Cu. Tout le mercure s'est déjà volatilisé à 400°C, en accord avec la basse température d'ébullition de Hg^0 (357°C). Etant donné la pression partielle élevée en chlore durant le chauffage, Cd, Pb et Cu se volatilisent probablement sous forme de chlorures entre 650 et 1000°C. En revanche, les éléments Zn, Cr, Ni, Sb et Sn restent majoritairement dans le produit vitrifié. Le taux d'évaporation du zinc est à relier avec sa cristallochimie complexe dans les cendres de dépoussiérage : certaines phases sont volatiles (ex : zinc métal) tandis que d'autres sont réfractaires (ex : spinelles).

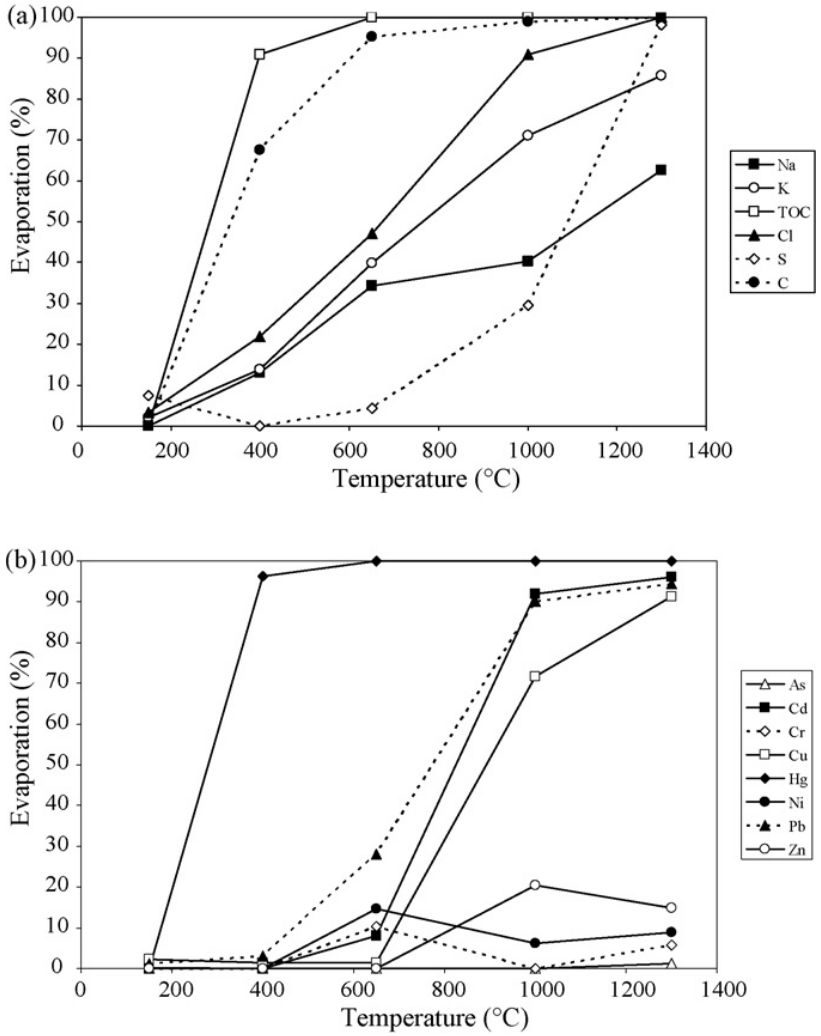


Figure 9 : Taux d'évaporation en fonction de la température, (a) des éléments volatils Na, K, carbone organique total (TOC), Cl, S et (b) des éléments polluants As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn, pour la cendre d'électrofiltration étudiée (ESP 261).

Notre étude est une contribution à la connaissance du comportement à haute température des REFIOM, ce qui conduit à **deux stratégies différentes pour gérer ces déchets ultimes dangereux**.

(i) La première stratégie consiste à promouvoir le **transfert des éléments polluants vers la phase gazeuse**, afin d'obtenir des produits vitrifiés avec de faibles teneurs en éléments toxiques. Cette approche par traitement thermique a notamment été étudiée par Struis *et al.* (2004), qui ont déterminé la cristallochimie du zinc par spectroscopie des rayons X dans des cendres volantes entre 300 et 950°C.
Dans le cas d'une détoxication suffisante, les vitrifiats de REFIOM obtenus pourraient être valorisés dans le secteur des travaux publics, comme granulats dans les sous-couches de route ou comme pavés par exemple. Cependant, les fumées issues de la vitrification concentrent les éléments les plus volatils et les plus toxiques, qui devront être traitées avant rejet dans l'atmosphère : cela revient à traiter de nouveau des fumées issues d'un transfert de pollution de la phase solide à la phase gazeuse !

(ii) Le défi de la stratégie alternative est d'**enlever les métaux solubles** (Hg, Cd, Pb) **par un lessivage** efficace des REFIOM avant vitrification, et **de piéger**

durablement les autres éléments toxiques dans le produit vitrifié, soit dans la matrice vitreuse ou, de préférence, dans des phases cristallisées stables telles que les spinelles retenant Zn, Cr, Ni.

Durant le stockage ou la valorisation des vitrifiats, la libération des métaux toxiques dans l'environnement reste une menace, il est donc indispensable de mener des études sur la durabilité à long terme des vitrifiats.

1.3. Traçabilité des polluants métalliques : cas du plomb

Publication issue de cette recherche

Carignan J, Libourel G, Cloquet C, Le Forestier L. (2005) Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science & Technology* 39, 2018-2024. DOI: 10.1021/es048693x

La caractérisation chimique et isotopique du « plomb industriel » n'est pas une tâche facile en raison de sa possible extrême hétérogénéité. Les incinérateurs de déchets municipaux permettent d'homogénéiser les déchets (Monna *et al.*, 1997) et les gaz de combustion émis dans l'atmosphère correspondent à une moyenne de la composition de plusieurs sources industrielles. En effet, les déchets municipaux déchets contiennent des matériaux industriels produits dans différentes aciéries, tels que des boîtes de conserve ou des fils en acier. Les résidus des incinérateurs de déchets peuvent ainsi représenter l'un des meilleurs traceurs (proxies) pour la composition chimique du plomb industriel français. Les incinérateurs représentent ainsi une source significative de métaux dans l'atmosphère. Nriagu et Pacyna (1988) estiment qu'entre 1% et 8% des émissions totales annuelles dans le monde proviendraient de l'incinération de déchets municipaux. Ces pourcentages sont valables également en France puisque le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, 2004) a publié que le zinc, le cadmium et le plomb représentent respectivement 13%, 18%, et 9% des émissions en 2002. Pour caractériser cette source d'émission, nous avons analysé la composition isotopique du Pb de REFIOM provenant de huit incinérateurs français et issus de différents procédés d'épuration. Des essais de lixiviation ont également été effectués. Ces analyses ont permis d'appréhender les variations de composition et de mieux contraindre la composition du Pb émis dans l'atmosphère. A notre connaissance, il s'agit de la première étude isotopique portant sur des résidus d'incinération de déchets pour lesquels la chimie et la minéralogie avaient été préalablement déterminées (Le Forestier and Libourel, 1998). Les cendres de dépoussiérage sont plus représentatives des particules solides, tandis que les résidus de neutralisation des fumées reflètent plus la composition des phases gazeuses. Ces deux catégories de REFIOM contiennent des centaines à des milliers de métaux par gramme. Les expériences de lixiviation ont montré que les métaux sont présents dans les phases condensées, probablement sous forme de chlorures et sulfates, et suggèrent que le cadmium, le plomb et le zinc sont très fractionnés de l'un à l'autre durant les processus de volatilisation/condensation ayant lieu pendant la combustion des déchets. Comparativement à d'autres matériaux, tous nos échantillons analysés couvrent une gamme restreinte de compositions isotopiques du Pb, avec des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1,148 à 1,158 et $^{208}Pb/^{206}Pb$ de 2,101 à 2,114. Cependant, certains

incinérateurs de déchets produisent des REFIOM avec des compositions isotopiques distinctes, tandis que pour d'autres, les valeurs sont similaires. L'hétérogénéité isotopique a donc été mesurée entre plusieurs échantillons venant d'un même incinérateur : cela a été interprété comme résultant de l'hétérogénéité de la nature des déchets. Dans le graphe représentant $^{208}Pb/^{206}Pb$ en fonction de $^{206}Pb/^{207}Pb$, les valeurs de composition isotopique du Pb des REFIOM s'alignent selon la même droite (figure 10) que celle définie comme la droite de la pollution standard européenne par Haack *et al.* (2002). Ainsi, la moyenne de la composition isotopique du Pb des émissions atmosphériques en France a les rapports suivants : $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,154 ± 0,003 et $^{208}Pb/^{206}Pb$ = 2,107 ± 0,003.

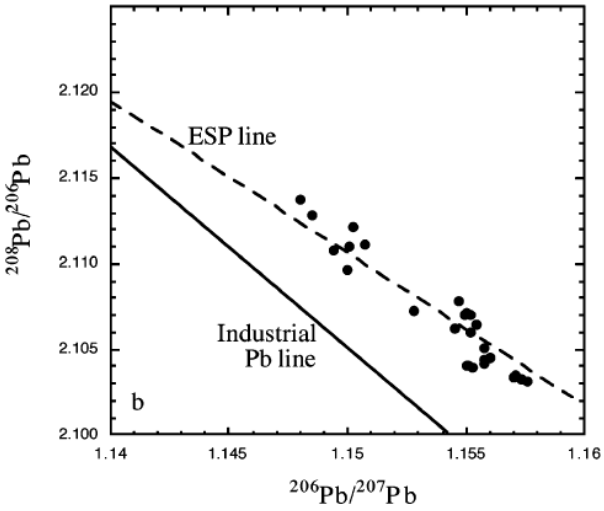


Figure 10 : Données isotopiques du Pb de cette étude (ronds noirs) comparées respectivement aux droites de la pollution standard européenne (ESP, ligne pointillée) et du Pb industriel. Ces droites ont été définies par Haack *et al.* (2002).

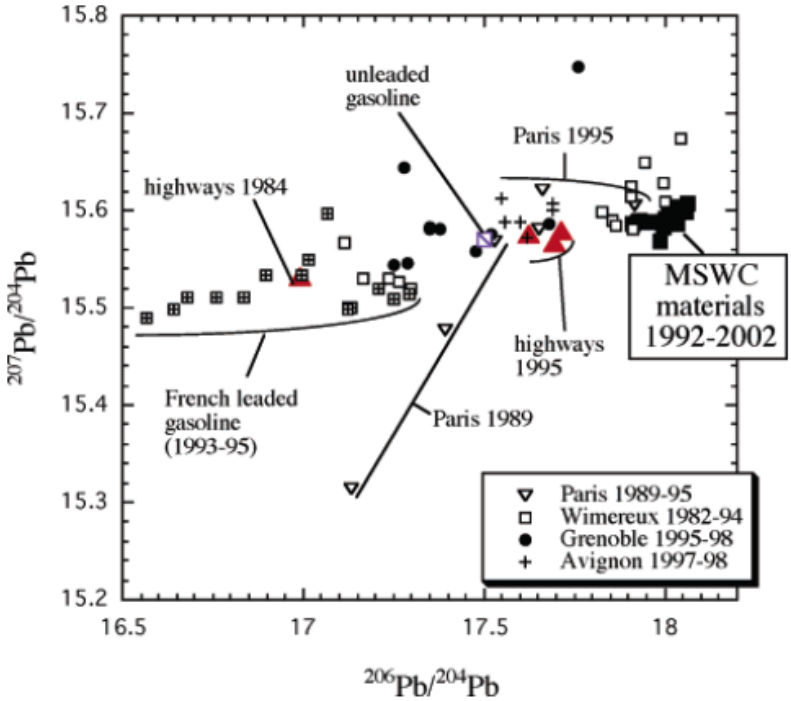


Figure 11 : Comparaison de la composition isotopique du Pb de nos échantillons de REFIOM (« MSWC materials », carrés noirs) avec celle des aérosols collectés dans différentes villes françaises (Véron *et al.*, 1999 ; Bollhöfer *et al.*, 2001), de l'essence française (Roy, 1996 ; Monna *et al.*, 1997) et des aérosols collectés près d'autoroutes (Véron *et al.*, 1999).

Dans le graphe $^{208}Pb/^{206}Pb$ en fonction de $^{206}Pb/^{207}Pb$ (figure 11), la composition isotopique de nos échantillons de REFIOM (« MSWC materials », carrés noirs) est comparée à celle des aérosols collectés dans différentes villes françaises (Véron *et al.*, 1999 ; Bollhöfer *et al.*, 2001), de l'essence française (Roy, 1996 ; Monna *et al.*, 1997) et des aérosols collectés près d'autoroutes (Véron *et al.*, 1999).

Durant la période 1982-1998, la composition de la plupart des échantillons d'aérosols se rapproche de celle des REFIOM, suggérant une plus grande proportion de plomb industriel que de plomb issu de la combustion de l'essence dans l'atmosphère.

2. Le sol : un récepteur sensible aux pressions anthropiques

L'objectif est ici d'évaluer, quantifier et modéliser l'impact des pressions anthropiques sur le fonctionnement des sols et ses conséquences sur la dynamique des métaux. Dans ce contexte très large, deux activités anthropiques contrastées seront abordées : d'une part, les pratiques agricoles avec un focus sur l'impact du drainage et d'autre part, le brûlage des munitions de la Première Guerre Mondiale.

2.1. Impact des activités anthropiques sur l'évolution des sols : cas du drainage

Cadre de cette recherche

Thèse de David Montagne réalisée à l'Unité de Science du Sol de l'INRA-Orléans de 2003 à 2006 sous la direction de Sophie Cornu et le co-encadrement de Lydie Le Forestier.

Publications issues de cette recherche

Montagne D. Impact de la mise en culture et du drainage sur l'évolution récente des sols : cas des Luvisols dégradés de l'Yonne. *Doctorat de l'Université d'Orléans, spécialité Sciences du Sol, soutenue le 4 décembre 2006*.

Montagne D., Cousin I., Le Forestier L., Daroussin J., Cornu S. (2007) Quantification of soil volumes in the Eg&Bt-horizon of an Albeluvisol using image analysis. *Canadian Journal of Soil Science* 87, 51-59

Montagne D., Cornu S., Le Forestier L., Hardy M., Josière O., Caner L., Cousin I. (2008) Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol: input of mineralogical data in mass-balance modelling. *Geoderma* 145, 426-438. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.002.005

Montagne D., Cornu S., Le Forestier L., Cousin I. (2009) Soil drainage as an active agent of recent soil evolution: a review. *Pedosphere* 19 (1), 1-13.

Les travaux de thèse de David Montagne ont été effectués à l'Unité de Sciences du Sol de l'INRA sous la direction "au quotidien" de Sophie Cornu. Néanmoins, j'ai activement participé aux nombreuses discussions dans le cadre des réunions mensuelles d'avancement de thèse: choix des prélèvements à effectuer sur le terrain, sélection des méthodes d'analyse de la phase solide des sols, interprétation des résultats, valorisation (résumés de congrès et articles).

Le sol à sélectionner devait répondre aux critères suivants: avoir des processus pédogénétiques très marqués et des processus fortement affectés par la mise en culture. Ainsi, le choix s'est porté sur un Luvisol Dégradé (ou Albeluvisol) qui s'est développé sur des limons du Quaternaire dans le Gâtinais de l'Yonne, ce type de sol étant marqué par une hydromorphie saisonnière (horizon Bt argileux) conduisant à des variations des conditions d'oxydo-réduction. Des concrétions ferromanganiques sont d'ailleurs présentes. Les Luvisols Dégradés sont également largement représentés à l'échelle nationale et fréquemment exploités en grandes cultures. L'influence de la pratique agricole sur l'évolution récente des sols a été abordée sous l'angle de l'effet du drainage qui est souvent mis en place dans ces sols hydromorphes. La parcelle choisie est sous agriculture et drainée depuis une dizaine d'années.

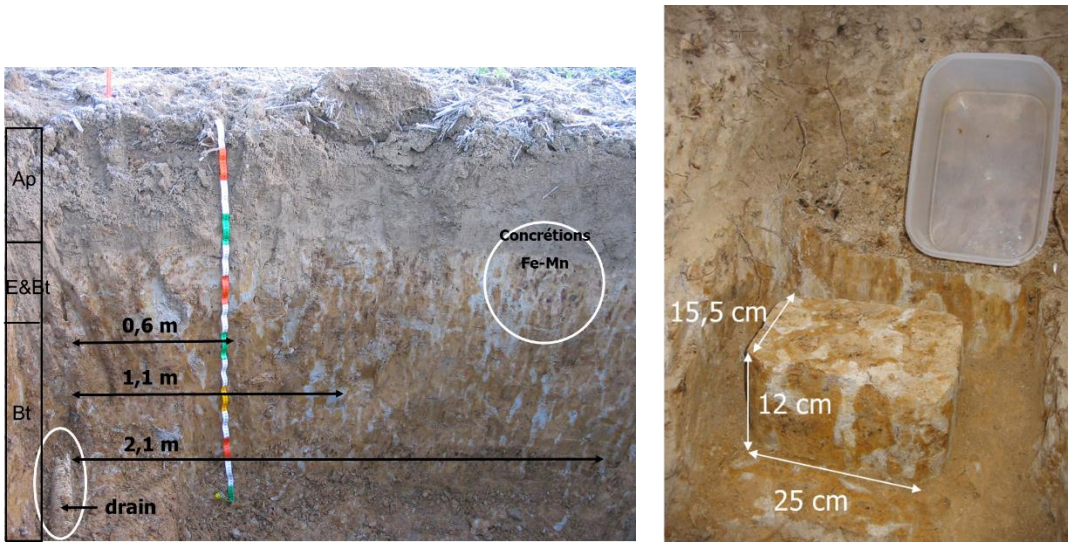


Figure 12 : A gauche : photographie d'une partie de la tranchée de 7 mètres de long, creusée perpendiculairement au côté droit d'un drain, dans un Luvisol Dégradé de l'Yonne drainé depuis 1988. Sont aussi représentés les horizons du sol et les distances au drain où sont prélevés les sols. A droite : vue d'un monolithe de sol

La quantification de l'impact du drainage est basée sur la quantification de la phase solide dans des monolithes de sols prélevés pour des distances croissantes le long d'une tranchée creusée perpendiculairement à l'implantation du drain (figure 12). Pour cela, une méthode par analyse d'images a été mise au point pour quantifier l'évolution de l'abondance relative des différents volumes pédologiques (figure 13). Lorsque la distance au drain diminue, l'abondance des volumes ocres décroît, tandis que l'abondance des autres volumes blanc-gris, brun pâle et noir augmente.

L'étude à l'échelle du minéral s'est basée sur des extractions séquentielles couplées à des analyses par DRX et ATG. Les bilans de masse montrent que lorsque la distance au drain

diminue, les quantités d'oxy-hydroxydes de manganèse augmentent (et ce presque essentiellement du fait de la formation des volumes noirs) tandis que les pertes des différentes formes de fer augmentent, et notamment pour le fer des argiles ferromagnésiennes.

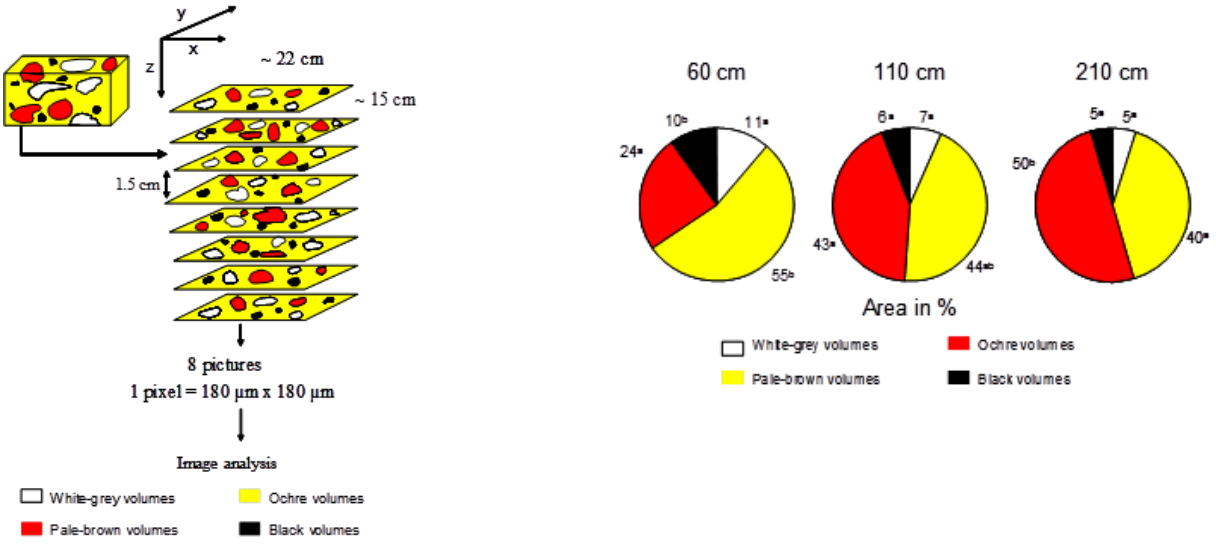


Figure 13 : A gauche : méthode d'analyse d'images par coupes sériées pour la quantification des volumes de sols. A droite : Quantité relative de chaque volume pédologique (blanc-gris, brun pâle, ocre, noir) des monolithes prélevés respectivement à 60 cm, 110 cm et 210 cm du drain (Montagne *et al.*, 2007).

Ainsi, il a été démontré que le drainage accélère localement l'intensité du processus d'éluviation et la formation de diverses formes de ségrégations d'oxy-hydroxydes de manganèse. Les comparaisons quantitatives ont mis en évidence que l'intensité des évolutions récentes étaient du même ordre de grandeur que celle de l'impact de la formation long terme sur plusieurs milliers d'années. Ainsi, les évolutions des sols liées au drainage se sont produites en seulement une quinzaine d'années, ce qui est très rapide comparativement aux processus pédogénétiques naturels.

2.2. Impact des activités anthropiques sur la dynamique des contaminants métalliques dans le sol : cas du brûlage des armes chimiques

Cadre de cette recherche

Thèse d'Hugues Thouin réalisée à l'ISTO et au BRGM de 2013 à 2016 sous la direction de Fabienne Battaglia-Brunet et de Pascale Gautret et le co-encadrement de Lydie Le Forestier et Sébastien Dupraz.

Publications issues de cette recherche

Thouin H. Transfert de polluants inorganiques dans un technosol de brûlage d'armes organo-arséniées soumis à un apport de matière organique et à des cycles de saturation/désaturation :

expérimentation en mésocosme. *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 15 décembre 2016*.
Thouin H., Le Forestier L., Hube D., Laperche V., Gautret P., Battaglia-Brunet F., (2016) Characterization and mobility of arsenic and heavy metals from a burning ground polluted by destruction of arsenical shells from the Great War. *Science of the Total Environment* 550, 658-669. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.111
Thouin H., Battaglia-Brunet F., Gautret P., Le Forestier L., Breeze D., Seby F., Norini M.P., Dupraz S. (2017) Effect of saturation/desaturation cycles and input of natural organic matter on C, N, As and metals biogeocycles in a chemical warfare agents burning impacted soil: a mesocosm study. *Science of the Total Environment* 595, 279-293. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.03.218
Thouin H., Battaglia-Brunet F., Norini M.P., Le Forestier L., Charron M., Dupraz S., Gautret P. (2018) Influence of environmental changes on As-bearing mineral phases and As-related microbial parameters in a soil polluted by the destruction of chemical weapons: a mesocosm study. *Science of the Total Environment* 627, 216-226. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.01.158

Le contexte de cette étude porte sur la problématique de l'évolution des sols qui ont subi la destruction par brûlage de munitions chimiques de la Première Guerre Mondiale. Tout le long de l'ancienne ligne de front du nord de la France à l'Alsace, ces sols ont été fortement contaminés, notamment en arsenic et métaux (Pb, Zn, Cu) et ont été classés « zone rouge » donc inaptes à l'agriculture. Au moment où le centenaire de la fin de la Grande Guerre est célébré, la question du devenir de ces contaminants dans l'environnement est posée.

Nos travaux portent sur l'un de ces sites de destruction massive d'armes chimiques, celui dit de la Place-à-Gaz au nord de Verdun, présentant un zonage concentrique où les plus fortes teneurs en contaminants métalliques et métalloïdes (CMM) (jusque 12% d'As et 15% de Zn en masse!), au centre du site sont corrélées à l'absence de végétation (figure 14 c-d-e-f). Sous la couche noire de résidus de brûlage (de 5 à 40 cm d'épaisseur) se situe un substrat argileux (argiles de la Woëvre datant du Callovien) très imperméable, favorable à la saturation en eau du sol, et la saturation en eau dans les résidus de pyrolyse pouvant être totale lors d'épisodes de fortes précipitations (figure 14 a). La caractérisation chimique et minéralogique de ce technosol issu d'activités de guerre a permis d'identifier les phases porteuses des CMM, qu'elles soient cristallisées (adamite, olivénite, pharmacosidérites qui sont des arséniates) ou vitreuses. Le traitement thermique a eu pour effet de minéraliser l'As des agents de guerre organo-arséniés, et de former cet assemblage minéral inattendu. La phase amorphe riche en Fe, As, Zn, Cu et Pb est la principale phase porteuse de l'As et des métaux dans la zone la plus polluée. La caractérisation microbiologique a mis en évidence la présence de micro-organismes qui contribuent activement au métabolisme du carbone et de l'arsenic, même dans ce sol très pollué, et qui influencent le devenir de l'arsenic biodisponible.

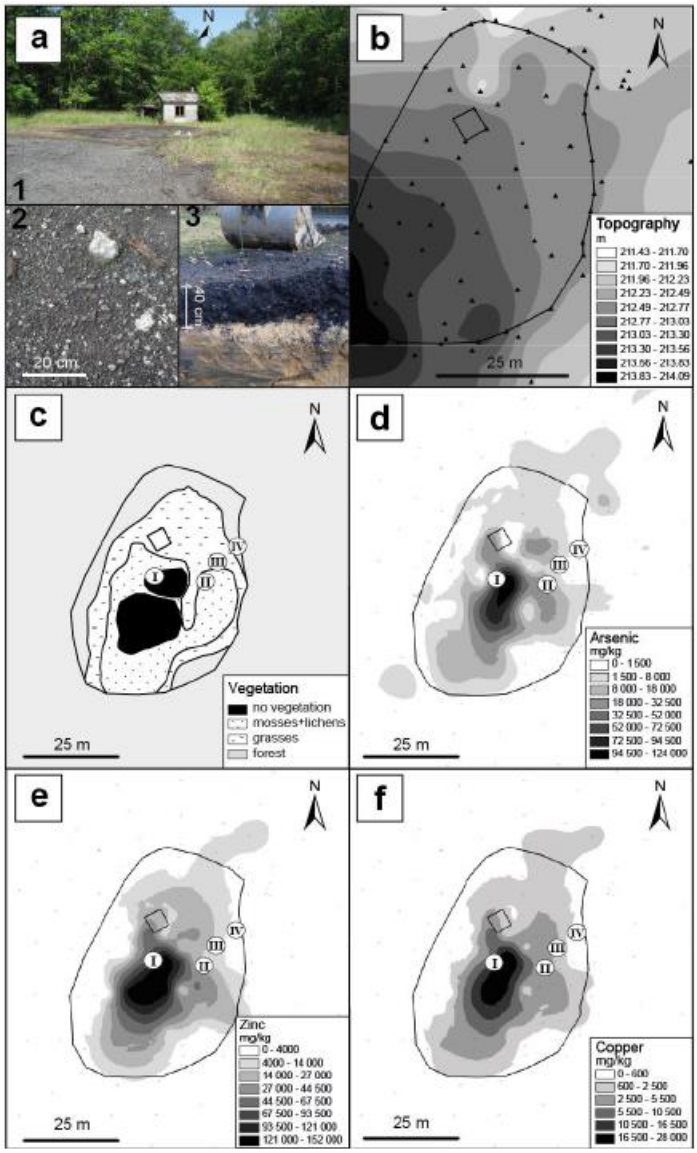


Figure 14 : (a-1) Vue d'ensemble de la Place-à-Gaz ; (a-2) vue en surface des résidus de brûlage ; (a-3) profil de sol avec la couche noire des résidus recouvrant la formation argileuse de la Woëvre ; (b) topographie du site ; (c) implantation de la végétation ; (d-e-f) cartes des concentrations en As, Zn et Cu à la surface du technosol, mesurées par microfluorescence X (d'après Thouin *et al.*, 2016)

Le site est sujet à des changements environnementaux pouvant affecter la stabilité des contaminants inorganiques, notamment des variations de saturation en eau du technosol et des apports de matière organique par la végétation environnante. Afin d'évaluer et de comprendre ces impacts environnementaux sur les cycles biogéochimiques des CMM, une étude expérimentale en mésocosme a été menée pendant une année complète sur les résidus de brûlage prélevés sur le site de la Place-à-Gaz. Ce mésocosme instrumenté LABBIO *(conception et construction au BRGM menées par Sébastien Dupraz et Hugues Thouin)* permet de choisir et contrôler les paramètres d'entrée (ex : arrosage pour simulation de pluie, éclairage pour simulation des alternances diurnes et nocturnes, niveau de la saturation en eau, ajout de matière organique) et de mesurer les paramètres de sortie (analyse complète des gaz et liquides à différentes profondeurs, prélèvement par carottage du matériau, …) (figure 15).

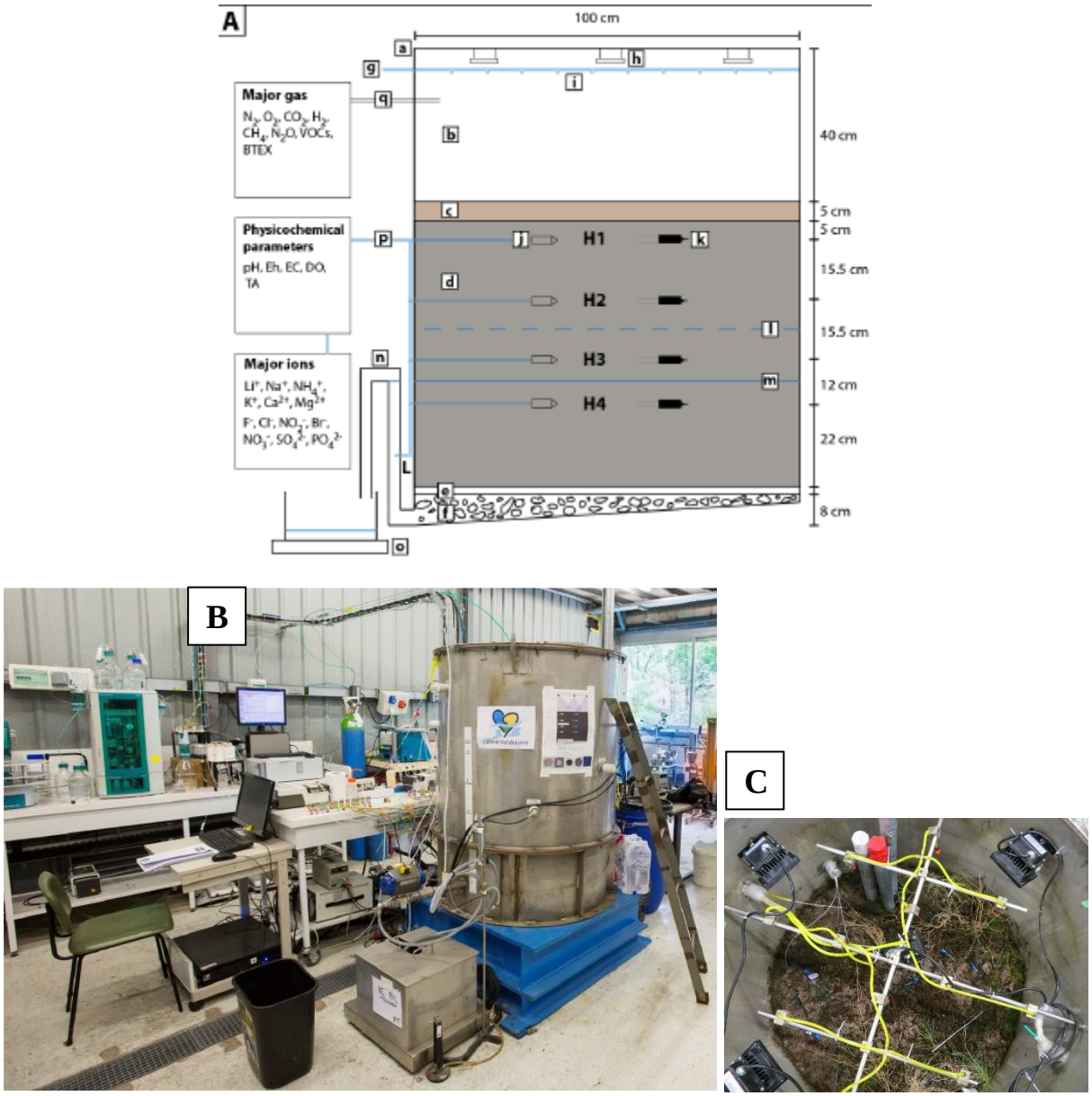


Figure 15 : [A] Représentation schématique du mésocosme instrumenté LABBIO de la plateforme PRIME (d'après Thouin *et al.*, 2017). [a] colonne en acier, [b] atmosphère contrôlée, [c] litière organique, [d] sol contaminé, [e] géotextile, [f] gravier, [g] alimentation en eau, [h] lampes LED, [i] système d'arrosage, [j] bougies poreuses, [k] sondes TDR (température et humidité relative), [l] niveau d'eau en conditions humides, [m] niveau d'eau en conditions sèches, [n] contrôle du niveau d'eau, [o] balance, [p] tuyau d'eau, [q] tuyau de gaz ; [B] Photographie de la plateforme PRIME située au BRGM ; [C] Vue du dessus avec le système d'arrosage et le système d'éclairage

Lors de l'expérience, des alternances de cycles mensuels sec-humide ont été appliquées pour faire varier le niveau d'eau dans le mésocosme, et de la matière organique sous forme de litière prélevée sur le site a été ajoutée au bout de 4 mois. Les résultats montrent que la phase amorphe est instable en conditions saturées, et libère des contaminants dans l'eau interstitielle du sol. Il s'ensuit une précipitation de mimétite (chlorure d'arsénate de plomb) qui conduit à un piégeage durable de Pb et d'une partie d'As. Cependant, cette réaction est limitée par les plus faibles concentrations de Pb, et donc la majorité d'As reste mobile. Comme sur le site, les contaminants

les plus mobiles sont Zn et As. La caractérisation du compartiment microbien a été effectuée via des dénombrements, une analyse de la diversité bactérienne et des tests d'activités d'oxydation de l'As(III) et de respiration. Les résultats mettent en évidence la contribution active des microorganismes au métabolisme du C et de l'As. L'apport de litière a promu la croissance des microorganismes As(III)-oxydants et As(V)-réducteurs et modifié la structure des communautés bactériennes. Cette addition de matière organique a entrainé une diminution de la vitesse d'oxydation d'As(III), ce qui est un effet négatif. Cependant, cette réaction d'oxydation reste dominante, et permet la formation de minéraux porteurs d'arsenic : ainsi, l'arsenic As(V) est également piégé dans des oxy-hydroxydes de fer, dans la partie saturée du sol. L'ensemble de ces résultats est schématisé dans la figure 16.

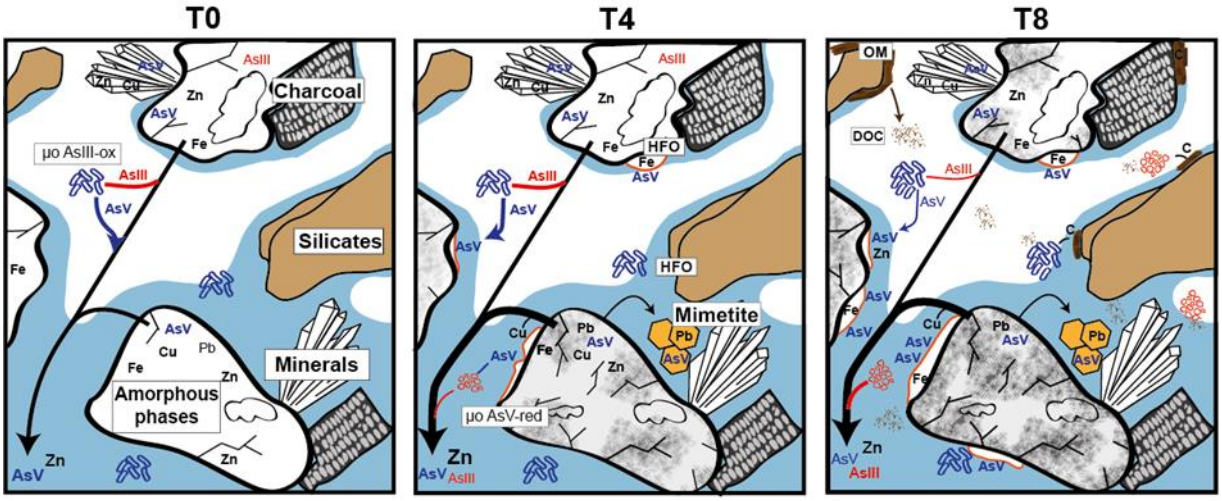


Figure 16 : Représentation schématique de l'évolution de la mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes aux interfaces des compartiments minéraux/matière organique/micro-organismes/solution. T0 : schématisation de l'état initial du Technosol dans le mésocosme ; T4 : schématisation après 4 mois de cycles de variation de la saturation en eau dans le Technosol et juste avant l'ajout de litière ; T8 : schématisation après 8 mois de cycles dont 4 mois après l'apport de litière (d'après Thouin *et al.*, 2018).

Ce mésocosme instrumenté s'est révélé être un dispositif adapté à l'étude de l'impact des conditions environnementales (variation de la saturation en eau, apport de matière organique) sur la mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes. Le dépôt naturel de litière organique a ainsi des conséquences antagonistes sur le transfert de l'arsenic. Ces résultats fournissent de plus amples informations sur l'impact environnemental de la Grande Guerre et, de façon plus générale, sur les processus biogéochimiques contrôlant le comportement des métaux/métalloïdes sur les sites pollués.

3. Les argiles : barrières efficaces aux contaminations ?

Comme vu dans l'étude précédente (thèse Thouin), les argiles très imperméables de la Woëvre ont empêché l'infiltration des eaux en profondeur et ont forcé à des écoulements latéraux au toit de cette formation argileuse. Cet exemple illustre le rôle de barrière étanche des argiles. Cette propriété d'étanchéité couplée aux très bonnes propriétés d'adsorption des argiles n'ont en fait été exploitées que depuis quelques décennies pour lutter contre la propagation des pollutions. En 1962, Grim ne relevait d'ailleurs que trois applications des argiles dans le domaine de la protection de l'environnement (stockage des déchets radioactifs, clarification de l'eau et utilisation comme adsorbants pour les sols) (Churchman *et al.*, 2006). Avant d'étudier les interactions entre contaminants et argiles et d'appréhender leurs mécanismes en jeu, intéressons-nous tout d'abord aux argiles seules, et en particulier aux smectites, argiles bien connues pour leurs excellentes propriétés d'adsorption et d'étanchéité.

3.1. Les smectites naturelles purifiées et de synthèse

3.1.1. Des matériaux d'étude bien contraints

Cadre de cette recherche

Projet ANR JCJC Metalclay (novembre 2007-avril 2012). Coordinatrice L. Le Forestier. « Evolution des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et soumises à l'infiltration de polluants métalliques »

Publications issues de cette recherche

Le Forestier L., Muller F., Villiéras F., Pelletier M. (2010) Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science* 45, 18-25. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.038

Cadars S., Guégan R., Garaga M.N., Bourrat X., Le Forestier L., Fayon F., Vu Huynh T., Allier T., Nour Z., Massiot D. (2012) New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chemistry of Materials* 24, 4376-4389. DOI: 10.1021/cm302549k

Pour s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité des matériaux argileux naturels, le premier objectif visé était de pouvoir synthétiser des argiles pures de composition chimique et minéralogique contrôlée. Ce travail expérimental s'est focalisé sur la synthèse hydrothermale de montmorillonite, smectite dioctaédrique qui est commune dans les sols et utilisée comme barrière dans les sites de stockage, mais difficile à synthétiser. La première étape du projet a consisté en la conception et la construction à l'ISTO d'autoclaves à chauffage externe de type Tuttle, dont la pression et la température sont contrôlées séparément (figure 17).

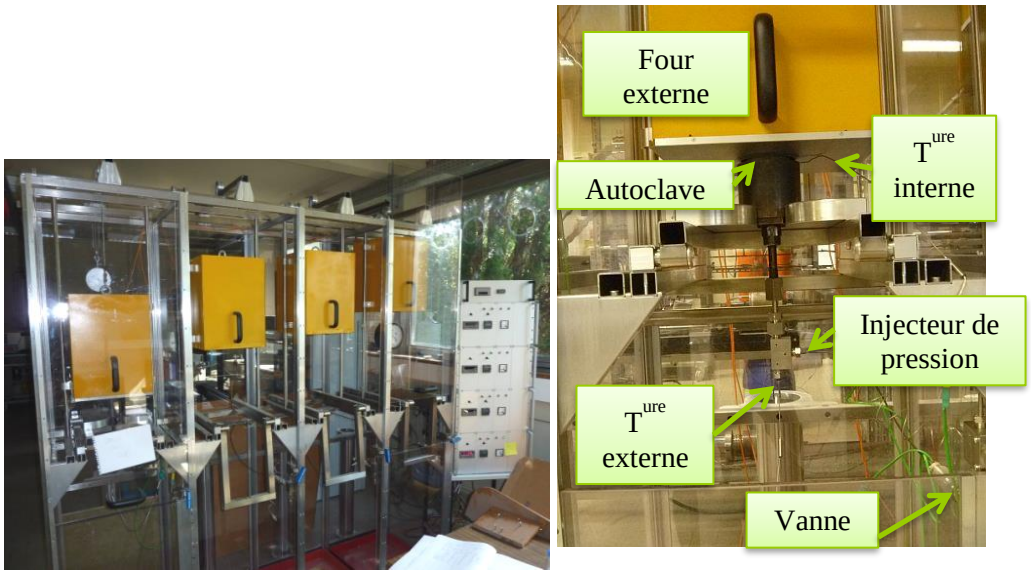


Figure 17 : Autoclaves verticaux à pression et température contrôlées séparément, conçus et construits à l'ISTO : a) vue d'ensemble des 4 autoclaves, b) zoom sur un autoclave

Les quatre autoclaves verticaux sont alimentés par la ligne de pression qui commence par la pompe, et équipée d'un manomètre. Des vannes trois voies ont été placées avant les autoclaves pour permettre de les isoler du restant de la ligne, et de ces vannes repartent les capillaires jusqu'à l'autoclave. Sur la voie restante sont ajoutés un capteur de pression et un disque de rupture. Le dispositif a été équipé d'un système de protection, composé de plaques en Macrolon maintenues par une armature en acier, mais aussi par une vanne située juste après la pompe permettant d'évacuer la pression de la ligne en cas de nécessité, et par un disque de rupture si la pression dépasse les 400 MPa (=4000 bar). En ce qui concerne la température, deux thermocouples sont présents sur chaque autoclave. Le premier sert à la régulation de température du four et est placé à l'extérieur le long de la bombe. Le deuxième (thermocouple interne) permet de contrôler la température dans l'autoclave juste au bout de l'échantillon.

Ensuite, il a été nécessaire de mettre au point le protocole de synthèse hydrothermale. Celui-ci débute par la préparation du gel par mélange de précurseurs chimiques purs, mis ensuite dans des capsules en or qui sont soudées, la cristallisation en autoclave et la caractérisation du produit final. Les premiers essais ont porté sur l'hectorite, une smectite trioctaédrique, plus rare dans le sol mais obtenue avec une pression plus basse (50 MPa) et un domaine de stabilité plus large. A la suite de la réussite de la synthèse d'hectorite, différentes conditions ont été testées pour la montmorillonite, et les conditions optimales sont une pression de 120 MPa, une température de 623 K, pour une durée de 28 jours. La diffraction des rayons X (DRX) confirme que le produit obtenu, noté Na-S-MMT, ne contient qu'une phase cristallisée, dont toutes les bandes sont caractéristiques d'une smectite pure (figure 18). De plus, la position de la bande (06.33) à 0,149 nm confirme la prédominance de domaines dioctaédriques dans les couches octaédriques, ce qui caractérise les montmorillonites. Les analyses ponctuelles à la microsonde électronique, et chimiques par ICP-ES, confirment que Na-S-MMT a une composition chimique conforme à celle visée, et permettent de calculer la formule structurale par maille suivante: $(Na_{0.68}Mg_{0.03})(Al_{3.35}Mg_{0.65})(Si_{7.91}Al_{0.09})O_{20}(OH)_4$. Il est à noter que les déficits de charge sont majoritairement localisés en position octaédrique, il s'agit donc bien d'une montmorillonite alumineuse. Les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire sont surtout Na^+, comme souhaité, mais également un peu de Mg^{2+}. Après un échange avec NaCl, ces cations Mg^{2+} restent tout de même dans l'espace interfoliaire.

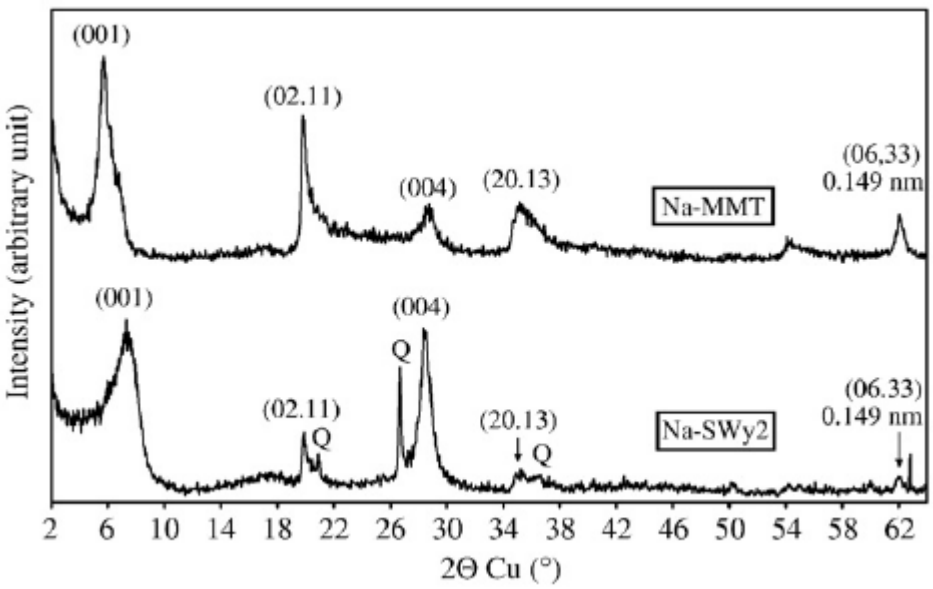


Figure 18 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de synthèse NA-S-MMT et naturel Na-SWy2, obtenus à 303 K et à 50% d'humidité relative. Les réflections (001), (004), (02.11), (20.13) et (06.33) sont caractéristiques de la smectite. Q indique la présence de quartz dans Na-SWy2 (Le Forestier *et al.*, 2010).

L'argile de synthèse Na-S-MMT a ensuite été comparée à la montmorillonite naturelle du Wyoming échangée sodique, notée Na-SWy2. Tout d'abord, la capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée car il s'agit d'un paramètre clé pour évaluer les propriétés de rétention des argiles. La CEC peut être définie comme la quantité de cations disponibles pour l'échange à un pH donné (Bergaya and Vayer, 1997) et a deux origines: 1) la présence de charges permanentes résultant des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques, et 2) l'existence de charges négatives sur les bordures de feuillets. Na-S-MMT est caractérisée par une CEC (83 meq/100 g), valeur similaire à celle de son analogue naturel. Concernant les propriétés texturales, la mesure par adsorption d'éthylène glycol montre que les deux smectites Na-S-MMT et Na-SWy2 ont des surfaces spécifiques similaires, respectivement 764 et 737 m^2/g, valeurs conformes des argiles gonflantes (Helmy *et al.*, 1999). Les clichés de Na-S-MMT par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Transmission (MET) mettent en évidence des particules tabulaires, classiquement observées pour des smectites naturelles (figures 19 et 20). La longueur moyenne de ces particules de Na-S-MMT est de 0,2 μm, donc de plus petite taille que les particules de Na-SWy2 (environ 1 μm). Cette différence de taille est probablement due à la courte durée (un mois) de la synthèse hydrothermale, comparativement aux conditions géologiques qui ont prévalu à la formation de la smectite du Wyoming.

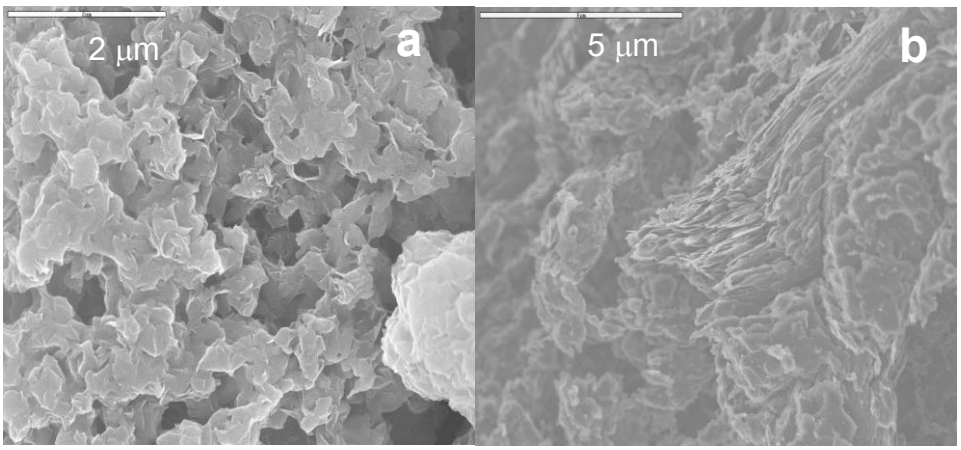


Figure 19 : Clichés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) en électrons secondaires : a) montmorillonite de synthèse Na-S-MMT, b) montmorillonite du Wyoming échangée sodique Na-SWy2

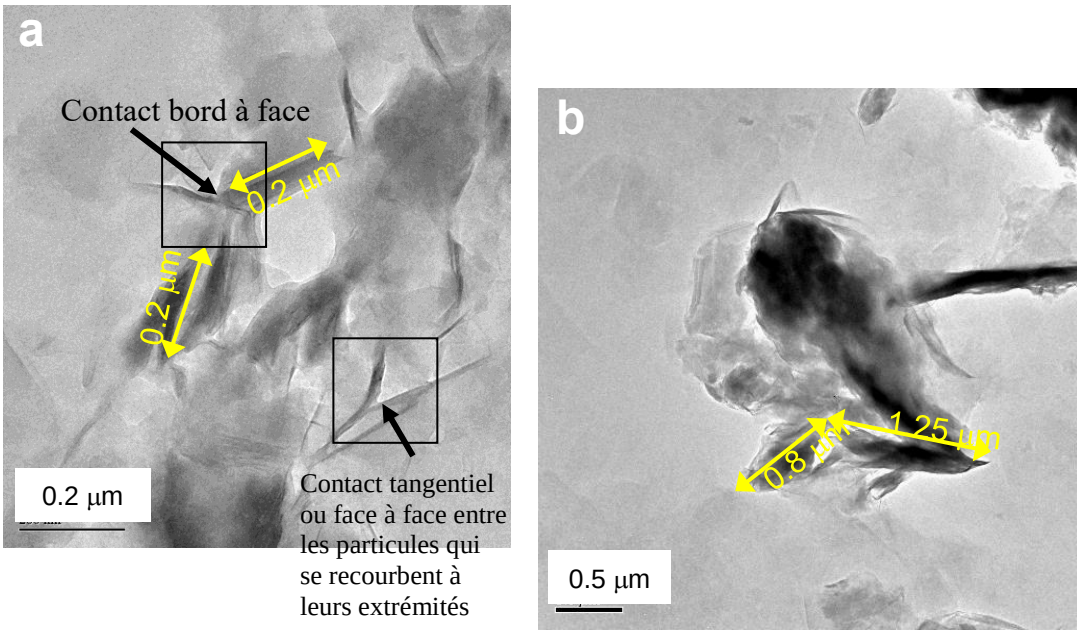


Figure 20 : Clichés au Microscope Electronique par Transmission de particules de : a) montmorillonite de synthèse Na-S-MMT, b) montmorillonite du Wyoming échangée sodique Na-SWy2

Les isothermes d'adsorption-désorption à l'azote de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT sont représentatives de celles d'argiles gonflantes, avec la présence d'une importante hystérésis. Le calcul par la méthode BET (Brunauer *et al.*, 1938) donne une surface spécifique totale de 87 m^2/g, soit deux fois plus que celle obtenue pour Na-SWy2 (45 m^2/g). La méthode du t-plot (De Boer *et al.*, 1966) révèle que la surface spécifique des micropores (< 2 nm) est équivalente pour les deux argiles (16 à 20 m^2/g) mais que Na-S-MMT se caractérise par une mésoporosité plus élevée. Ce résultat est confirmé par la méthode BJH (Barrett *et al.*, 1951) qui permet d'avoir une distribution en taille de pores, à partir des branches d'adsorption et de désorption à l'azote. En effet, Na-SWy2 est caractérisée par une seule taille de mésopores centrée à 4 nm, tandis que Na-S-MMT présente aussi des mésopores de diamètre 4 nm mais aussi des mésopores entre 6 et 13 nm. Comparativement à son analogue naturel, l'étude par DRX à humidité relative croissante montre que cette montmorillonite de synthèse présente de très bonnes propriétés d'hydratation à l'échelle du feuillet, et la finesse des pics en DRX souligne une meilleure organisation des particules de synthèse. De plus, les isothermes obtenues par gravimétrie continue d'adsorption puis désorption d'eau sont aussi typiques de montmorillonites sodiques

naturelles : l'adsorption des molécules d'eau a lieu sur les surfaces externes des particules à très basse pression relative, suivie ensuite par l'intercalation dans l'espace interfoliaire. La surface spécifique totale à l'eau est de 149 m^2/g pour Na-S-MMT, significativement plus élevée que pour Na-SWy2 avec 106 m2/g. Cela confirme les très bonnes propriétés d'hydratation de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT à l'échelle du feuillet et de la particule.

Les isothermes d'adsorption basse pression d'argon (Michot *et al.*, 1990) couplées à la méthode DIS (Derivative Isotherm Simulation) développée par Villiéras *et al.* (1992 ; 1997) permettent de définir les hétérogénéités énergétiques de surface et de donner des informations quantitatives sur les caractéristiques géométriques des particules d'argile (surfaces basale et latérale) (figure 21). Les domaines 1 et 2 sont des pics de basse énergie et correspondent à l'adsorption sur les faces basales, tandis que les domaines 3 et 4 de haute énergie sont assignés à l'adsorption sur les surfaces latérales.

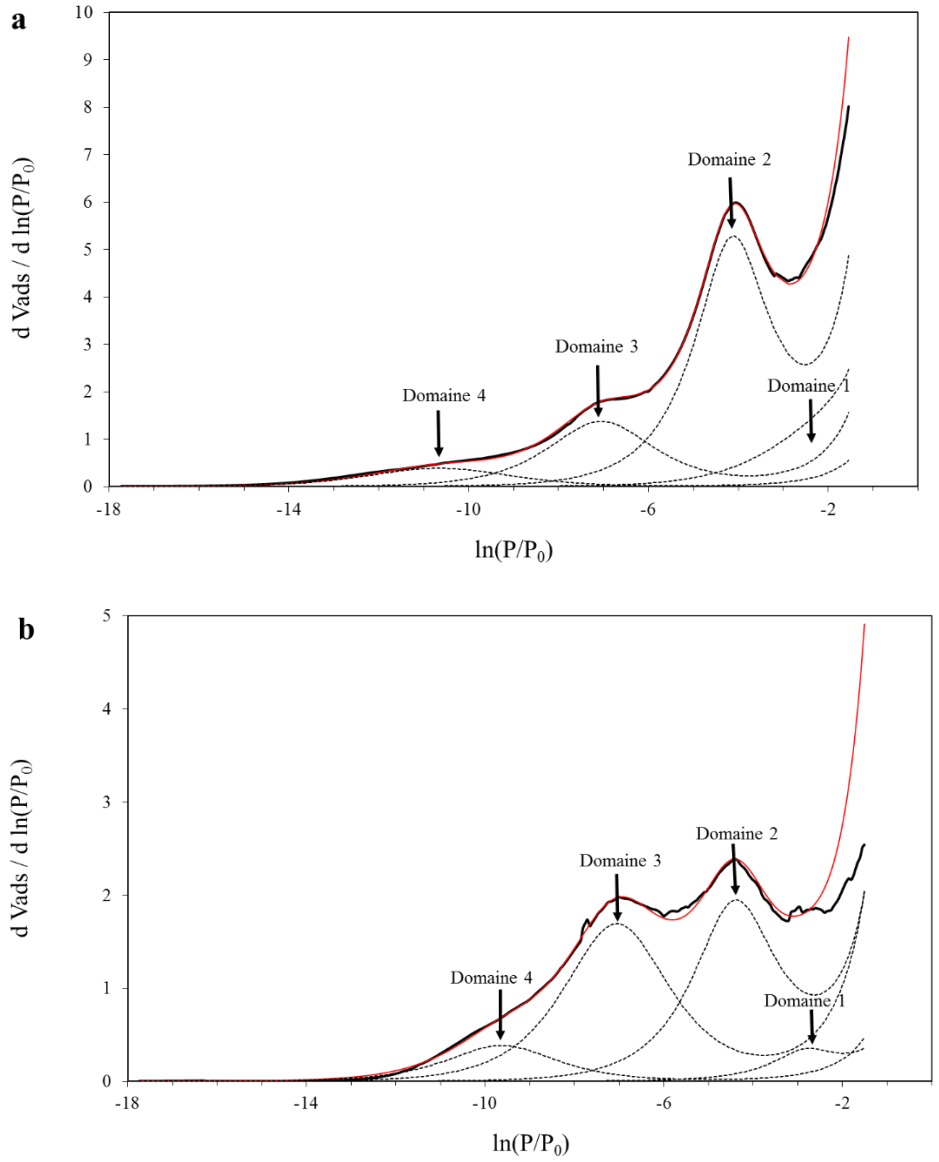


Figure 21 : Distributions d'adsorption en énergie (lignes continues en gras) obtenues par adsorption d'argon à basse pression et 77K de (a) Na-S-MMT et (b) Na-SWy2. Les isothermes locales utilisées pour modéliser les courbes expérimentales (contribution des surfaces élémentaires, lignes en pointillées), et somme de ces contributions (lignes continues fines en rouge). Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 2 (Le Forestier *et al.*, 2010).

Les paramètres d'ajustement ont ensuite été comparés à ceux d'autres argiles naturelles échangées sodiques, d'une part la bentonite MX-80 (Tournassat *et al.*, 2003), et d'autre part la smectite Prassa extraite en Grèce (Perronnet *et al.*, 2007) (tableau 3). La proportion de surface latérale dans la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT est de 26,5%, valeur similaire à celles des smectites naturelles MX-80 et Prassa, contrairement à Na-SWy2 (54%). Na-S-MMT est constituée de particules comprenant en moyenne 12 à 13 feuillets à l'état sec, comme Prassa, mais moins que Na-SWy2 et MX-80. Finalement, Na-S-MMT possède des caractéristiques géométriques très proches de celles de la smectite naturelle Prassa.

Tableau 3 : Caractéristiques géométriques des particules sèches de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT, comparées à celles de trois smectites naturelles échangées sodiques, respectivement Na-SWy2, MX-80 et Prassa

	Na-S-MMT	Na-SWy2	MX-80[a]	Prassa[b]
Surface basale S_b (m^2/g)	62,8	21,7	26,6	67,5
Surface latérale S_l (m^2/g)	22,7	25,4	8,5	25
Longueur l (nm)	65	58	174,3	59
Epaisseur e (nm)	12	34	27,8	11
Feuillets par particule (0,95 nm/layer en conditions sèches)	12-13	36	29	11

[a] Données de Tournassat *et al.*, 2003 ; [b] Données de Perronnet *et al.*, 2007

Pour compléter la caractérisation de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT, une étude fine par RMN (résonance magnétique nucléaire) du solide à haute résolution a été réalisée au *CEMHTI* (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, CNRS UPR 3079) *en collaboration avec Sylvian Cadars* (maintenant à l'IMN à Nantes) *et Régis Guégan (ISTO).* La RMN du solide est un outil reconnu pour fournir des informations essentielles sur la structure locale autour des atomes de silicium et d'aluminium des argiles 2:1. Cependant, la présence d'espèces paramagnétiques et/ou ferromagnétiques (FeO ou Fe_2O_3) dans les argiles naturelles, même en faibles quantités, rend difficile l'utilisation de la RMN du solide à haute résolution. Au contraire, la montmorillonite de synthèse ne contient pas de fer donc aucune espèce magnétique, ce qui permet l'étude complète de sa structure à l'échelle moléculaire, et notamment l'identification et la quantification des signatures venant d'impuretés non cristallisées et non détectables par les autres méthodes d'analyses élémentaires classiques.

Des mesures par RMN du silicium ^{29}Si, de l'aluminium ^{27}Al, du magnésium ^{25}Mg et du proton ^{1}H ont été effectuées pour comprendre la structure moléculaire de cette smectite dioactédrique. Ces mesures RMN ont été combinées avec des calculs ab initio DFT (Density Functional Theory) afin d'obtenir une image précise de la structure locale et de la composition des montmorillonnites de synthèse Na-S-MMT et naturelle Na-SWy2. Ainsi, la RMN du ^{29}Si de Na-S-MMT montre un pic principal à -93,7 ppm, correspondant à l'environnement Q^3 des sites SiO_4 où un atome de silicium est connecté avec trois autres tétraèdres SiO_4 par des oxygènes pontants et à deux sites distincts dans la couche octaédrique par un oxygène apical (figure 22, à gauche). Un pic de faible intensité à -88,6 ppm peut être attribué à un environnement $Q^3(1Al)$, i.e. le silicium est connecté par des oxygènes pontants à deux autres atomes de silicium et à un atome d'aluminium dans la couche tétraédrique, et à la couche octaédrique par un oxygène apical. Un troisième pic large centré à -106 ppm révèle la présence d'une autre phase silicatée, non argileuse, amorphe ou faiblement ordonnée, et composée de sites Q^4 ou $Q^4(1Al)$ (i.e. les atomes de silicium sont reliés par des oxygènes pontants, respectivement à 4 autres atomes de silicium ou à 3 atomes de silicium et un atome d'aluminium tétra-coordonné). Dans la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT, la fraction des sites Q^3 et $Q^3(1Al)$ de l'argile représente respectivement 72% et 6% de la quantité totale de ^{29}Si, tandis que 22% du ^{29}Si se trouve dans une phase silicatée résiduelle non argileuse. En revanche, la RMN du ^{29}Si de la montmorillonite naturelle Na-SWy2 est nettement moins riche d'informations puisque le pic à

-93 ppm correspondant à l'environnement du silicium dans l'argile est très large, cet élargissement étant dû à la présence de Fe^{3+} paramagnétique dans la structure ; l'autre pic détecté à -107,4 ppm est attribué au quartz, phase minoritaire précédemment détecté par diffraction des rayons X.

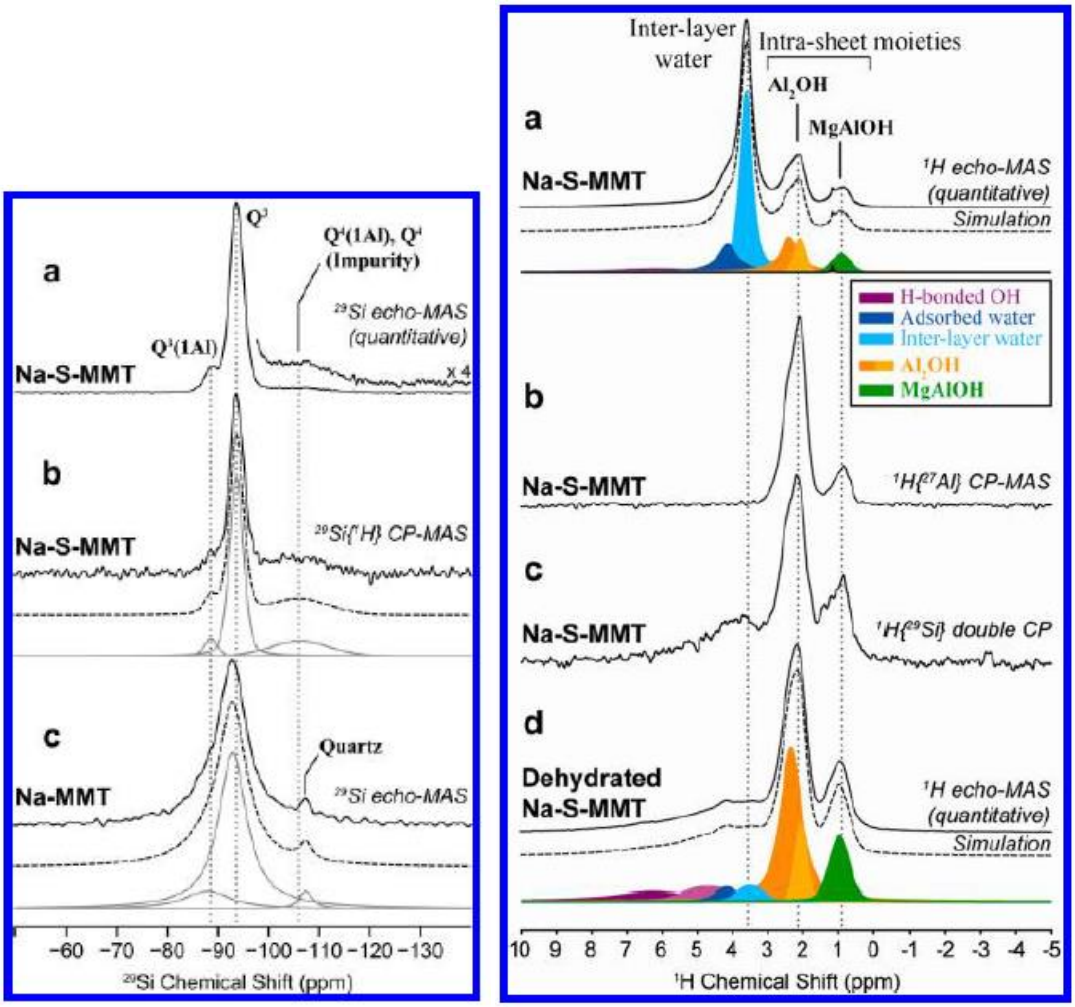


Figure 22 : à gauche, spectres RMN du ^{29}Si pour la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT (a et b), et la montmorillonite naturelle Na-SWy2 (c) ; à droite, spectres RMN ^{1}H de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT (Cadars *et al.*, 2012).

De plus, l'originalité de cette étude est l'apport de la RMN du proton ^{1}H en rotation rapide à l'angle magique (magic-angle spinning ou MAS) et à haut champ magnétique. Cette technique récente fournit des informations quantitatives sur les environnements locaux à l'intérieur et entre les feuillets d'argile (figure 22, à droite). Le spectre de RMN ^{1}H de la montmorillonite de synthèse Na-S-MMT présente les trois pics principaux à 0,9 et 2,2 ppm (attribués au proton dans les couches octaédriques MgAlOH et Al_2OH) et à 3,7 ppm, correspondant au proton de l'eau mobile interfoliaire. Nous avons pu déterminer la quantité de substitution Mg/Al dans la couche octaédrique et déduire que le cas de paires d'atomes de Mg adjacents n'est pas favorable, ce qui conduit à une distribution non aléatoire des cations dans les couches argileuses.

3.1.2. Compréhension des mécanismes d'interaction avec la matière organique naturelle

Cadre de cette recherche :

Thèse de Adoum Mahamat Ahmat réalisée à l'ISTO de 2012 à 2016 sous la direction de Mohammed Boussafir et le co-encadrement de Lydie Le Forestier et Régis Guégan

Publications issues de cette recherche :

Mahamat Ahmat A. Rôle des interactions argilo-organiques dans la préservation de la matière organique sédimentaire. Études en contexte marin productif (Baie d'Antofagasta, Chili) et en milieu continental lacustre (Lac Pavin, Auvergne). *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 28 avril 2016.*

Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., Valdes J., Guinez M., Sifeddine A., Le Forestier L. (2016) Organic matter-clay interaction along a seawater column of the Eastern Pacific upwelling system (Antofagasta bay, Chile): Implications for source rock organic matter preservation. *Marine Chemistry* 179, 23-33. DOI: 10.1016/j.marchem.2016.01.003

Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., de Oliveira T., Le Forestier L. (2017) Organic matter and clay interaction in a meromictic lake: implications for source rock OM preservation (Lac Pavin, Puy-de-Dôme, France). *Organic Geochemistry* 109, 47-57. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.03.014

Cette étude n'est volontairement que peu détaillée car mon implication dans la thèse d'Adoum Mahamat a surtout porté sur la synthèse des montmorillonites, la caractérisation des argiles et l'interprétation des principaux mécanismes d'adsorption de la matière organique dissoute sur les argiles.

La matière organique (MO) en sédimentation dans les bassins naturels est abondamment dégradée lors de son transfert des zones de production vers les sédiments. Une faible proportion échappant au recyclage biologique intègre les sédiments et évolue en substances hydrocarbonées lorsque les conditions de subsidence tectonique sont réunies. A l'heure actuelle, plusieurs modalités sont évoquées pour expliquer la préservation de la fraction organique. Le travail proposé ici porte sur l'une de ces voies : la préservation des matières hydrocarbonées favorisée par les particules minérales. A cet égard, le processus d'adsorption de la MO dissoute sur des minéraux argileux a été étudié in situ dans deux milieux aquatiques contrastés : d'une part en milieu lacustre dans le lac Pavin d'origine volcanique (Massif Central) caractérisé par une colonne d'eau stratifiée en permanence avec une zone oxique (0-52 m) puis anoxique (52-92 m), et d'autre part en milieu marin dans la Baie d'Antofagasta (Chili) qui est une zone d'upwelling où trois profondeurs ont été testées (à 15 m dans la zone photique, à 40 m dans la zone de transition oxique-anoxique et à 80 m dans la zone anoxique). Des échantillons d'argiles (kaolinite, montmorillonite du Wyoming échangée sodique, et montmorillonite de synthèse) ont été immergés dans des pièges aux différentes profondeurs ces deux sites pendant quelques heures à une semaine. L'un des résultats est illustre en figure 23.

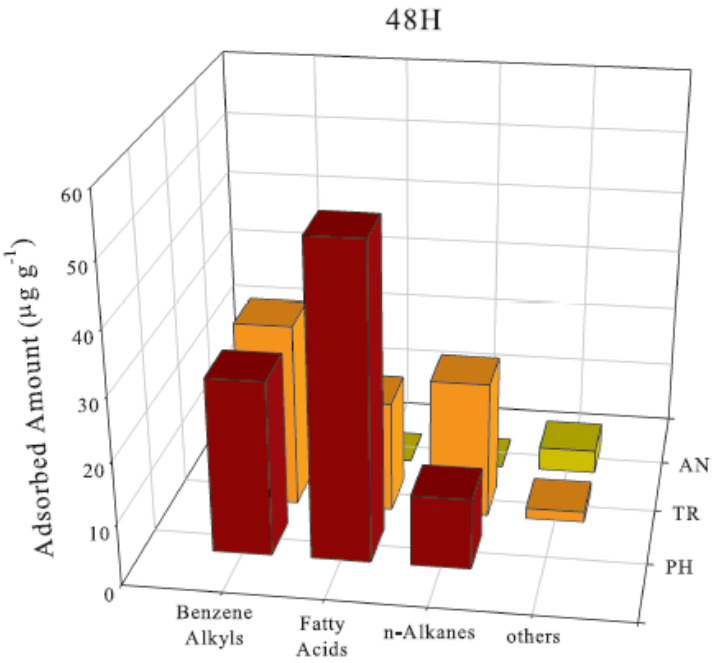


Figure 23 : Principaux composés lipidiques adsorbés sur les montmorillonites immergées dans les zones photique (PH), de transition (TR) et anoxique (AN) de la colonne d'eau lacustre durant 48 heures (d'après Mahamat Ahmat *et al.*, 2017).

Les résultats mettent en évidence des concentrations en **carbone organique dissous plus élevées à proximité des pièges d'argiles comparativement à la colonne d'eau**, ainsi qu'une nette influence des argiles testées sur la répartition du carbone organique environnant. Cette influence se traduit à l'échelle moléculaire par une importante sorption d'acides gras linéaires et de composés aromatiques. La forte fixation de ces molécules, en dépit de la grande diversité des composés organiques mobilisables au sein des environnements expérimentés, a suggéré un comportement sélectif des phyllosilicates testés. **L'adsorption est particulièrement efficace dans les zones photique et de transition oxique-anoxique, avec de plus fortes teneurs en MO sur les smectites que la kaolinite**, dues à leur surface spécifique et leur CEC plus élevées.

3.2. Interactions smectites – contaminants métalliques

Cadre de cette recherche :

Projet ANR JCJC Metalclay (novembre 2007-avril 2012). Coordinatrice L. Le Forestier. « Evolution des propriétés macroscopiques d'argiles compactées et soumises à l'infiltration de polluants métalliques »

Thèse de Mariem Ghayaza réalisée à l'ISTO de 2008 à février 2012 sous la direction de Fabrice Muller et la co-direction de Lydie Le Forestier. Collaboration avec Christophe Tournassat (BRGM)

Collaboration avec Oleg Sobolev, chercheur physicien, lors de son post-doctorat à ISTERRE à Grenoble

Publications issues de cette recherche :

Sobolev O., Le Forestier L., Gonzalez M.A., Russina M., Kemner E., Cuello G.J., Charlet L. (2009) Hydration of Na^+, Ni^{2+}, and Sm^{3+} in the interlayer of hectorite: A qualiselastic neutron scattering study. *J. Phys. Chem. C* 113, 13801-13812. DOI: 10.1021/jp903179

Sobolev O., Cuello G.J., Scheinost A.C., Johnson M.R., Nikitenko S., Le Forestier L., Brendlé J., Charlet L. (2011) The short-range order of ions in clay minerals: Sm^{3+} coordination. *Physica Status Solidi (A), Applications and Materials* 208, 2293-2298. DOI: 10.1002/pssa.201000311

Ghayaza M., Le Forestier L., Muller F., Tournassat C., Bény J.M. (2011) Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid/acetate medium: Experimental approach and geochemical modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* 326, 238-246. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.028

Ghayaza M. Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 24 février 2012*.

Après leur enfouissement dans les alvéoles de stockage, les déchets ménagers et assimilés se dégradent selon des réactions chimiques et biologiques complexes, qui génèrent une phase gazeuse, appelée biogaz, et une phase liquide, appelé lixiviat (ou plus communément « jus de décharge »). La décomposition des déchets se déroule en cinq phases successives, où interviennent des micro-organismes spécifiques (Kjeldsen *et al.*, 2002) :

(1) une phase initiale aérobie, qui dure seulement quelques jours à quelques semaines, pendant laquelle se produit l'hydrolyse de la matière organique avec une montée de la température pouvant atteindre 80°C,

(2) une phase d'acidogenèse anaérobie se caractérisant par l'activité bactérienne et la libération d'acides gras volatils (AGV) tels acide acétique, acide formique, acide lactique, pouvant représenter jusqu'à 95% du carbone organique total du lixiviat (Harmsen, 1983), mais aussi de gaz (80% de CO_2 et 20% d'H_2),

(3) une phase d'acétogenèse, marquée par la transformation des AGV en acétate, CO_2 et H_2, et par une augmentation du pH jusque la neutralité,

(4) une phase anaérobie de méthanogenèse, avec la production de biogaz composé de CH_4 et CO_2, des lixiviats qualifiés de « stabilisés », et caractérisée par une augmentation du pH ; cette phase pouvant durer plusieurs années,

(5) une phase de maturation finale, dite aussi de dégradation humique, correspondant à un ralentissement des réactions biologiques et chimiques.

La composition du lixiviat dépend principalement de la phase de dégradation de la matière organique et donc de l'âge de l'enfouissement des déchets. Ainsi, trois types de lixiviats peuvent être distingués (Amokrane *et al.*, 1997) : (1) des lixiviats biodégradables et acides ($4,5 < pH < 6,5$) produits pendant les premières années de stockage (< 5 ans), (2) des lixiviats intermédiaires pour les durées moyennes (5–10 ans) caractérisés par un environnement neutre ($6,5 < pH < 7,5$) et une faible biodégradabilité, et (3) des lixiviats stabilisés et basiques ($7,5 < pH < 9$) pour les stockages anciens (> 10 ans), contenant des acides humiques et fulviques résistants à la biodégradation.

Les barrières argileuses mises en place au fond et sur les flancs des alvéoles de déchets sont donc soumises à la percolation de ces lixiviats pendant plusieurs décennies. La question est de savoir si ces matériaux argileux sont capables de piéger les polluants métalliques pour éviter leur migration dans les systèmes naturels et notamment vers les nappes phréatiques. Durant les dernières décennies, de nombreuses études ont été menées sur les interactions argiles-métaux, ce qui a contribué à améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption. D'une part, des expériences en laboratoire ont testé les principaux paramètres contrôlant ces mécanismes, tels que le pH, la force ionique (Auboiroux *et al.*, 1996 ; Abollino *et al.*, 2003 ; Tan *et al.*, 2008 ; Zhu *et al.*, 2008) et la compétitivité des minéraux argileux (Helios Rybicka *et al.*, 1995). D'autre part, des modèles géochimiques ont été développés pour décrire ces mécanismes d'interactions argiles-métaux, tels que l'échange cationique, la complexation de surface (Bradbury and Baeyens, 1997; Tournassat *et al.*, 2004 ; Tertre *et al.*, 2009).

Notre démarche a été de coupler l'expérimentation en batch avec la modélisation géochimique, en nous plaçant dans le cas d'une installation de stockage jeune (<5 ans) à pH égal à 5, puis d'un stockage d'âge intermédiaire (≈10 ans) à pH 7.
Cette étude a été menée en étroite collaboration avec Christophe Tournassat (BRGM).

Comme lors de l'étude des interactions entre argile ammoniée et les molécules organiques acides, la montmorillonite du Wyoming SWy2 a été choisie pour les expérimentations avec les solutions de polluants métalliques. Elle a été préalablement purifiée par échange avec NaCl ou $CaCl_2$ pour obtenir respectivement les montmorillonites échangées sodique Na-SWy2 et calcique Ca-SWy2.

- ✓ **Interactions argiles – polluants métalliques en milieu acide**

Les lixiviats issus des stockages jeunes sont chimiquement agressifs et augmentent la solubilité de nombreux composés, en particulier les métaux lourds (jusque 2 $g.L^{-1}$). Les deux principaux polluants métalliques sont le zinc et le plomb, dont les concentrations moyennes respectives de $7{,}6.10^{-5}$ et $4{,}3.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$ dans les lixiviats excèdent les valeurs standards internationales pour l'eau potable. Le protocole des expériences en batch a tout d'abord été optimisé : les expériences sont réalisées à force ionique (I=0,04 $mol.L^{-1}$), rapport solide/liquide (10 $g.L^{-1}$) et durée (16 heures) constants, à pH fixe, avec des montmorillonites échangées sodiques (Na-SWy2) ou calciques (Ca-SWy2) et pour des concentrations initiales en métaux de 10^{-6} à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ (nitrate de zinc ou de plomb).

Afin de reproduire les conditions physico-chimiques d'un lixiviat biodégradable d'une alvéole jeune, la valeur du pH a été fixée à 5 grâce à une solution tampon composée d'acide acétique et d'acétate de sodium. L'influence de l'acide acétique a été évaluée en testant deux concentrations de tampon : d'une part, 10^{-2} $mol.L^{-1}$ CH_3COOH et 3.10^{-2} $mol.L^{-1}$ CH_3COONa, et d'autre part, 10^{-3} $mol.L^{-1}$ CH_3COOH et 3.10^{-3} $mol.L^{-1}$ CH_3COONa. Après 16 heures d'interaction, les tubes sont centrifugés et les teneurs en zinc ou plomb dans le surnageant sont mesurées par spectrométrie d'absorption atomique à la flamme (> 10^{-6} $mol.L^{-1}$) ou au four (10^{-8} à 10^{-6} $mol.L^{-1}$). Les concentrations de Zn ou Pb adsorbé sur l'argile, $[i]_{ads}$ exprimées en $mol.kg^{-1}$, sont ensuite calculées de la façon suivante :

$$[i]_{ads} = \frac{[i]_{init} - [i]_{eq}}{r_{S/L}}$$

où $[i]_{init}$ correspond à la concentration totale du métal *i* dosé dans la solution initiale, $[i]_{eq}$ à la concentration à l'équilibre dans la solution (c'est-à-dire la concentration mesurée dans le filtrat), $r_{S/L}$ au rapport solide/liquide. On peut en déduire la proportion de métal *i* adsorbé :

$$\% \, i_{ads} = \frac{100 \, . \, [i]_{ads}}{[i]_{eq}}$$

Les analyses des lixiviats ont montré que l'argile sodique adsorbe mieux les métaux zinc et plomb que l'argile calcique, sur toute la gamme de concentrations étudiées (figure 24). Ce résultat semble être dû à la charge plus élevée de Ca^{2+} par rapport à Na^{+}. Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez (2003) ont également mis en évidence une plus faible adsorption d'une bentonite calcique comparativement à son homologue sodique, et ce pour les cations métalliques Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, et Zn^{2+}.

La rétention de ces polluants par les deux montmorillonites diminue lorsque la concentration à l'équilibre augmente, ce qui est attendu, mais aussi lorsque la concentration en acide acétique/acétate augmente.

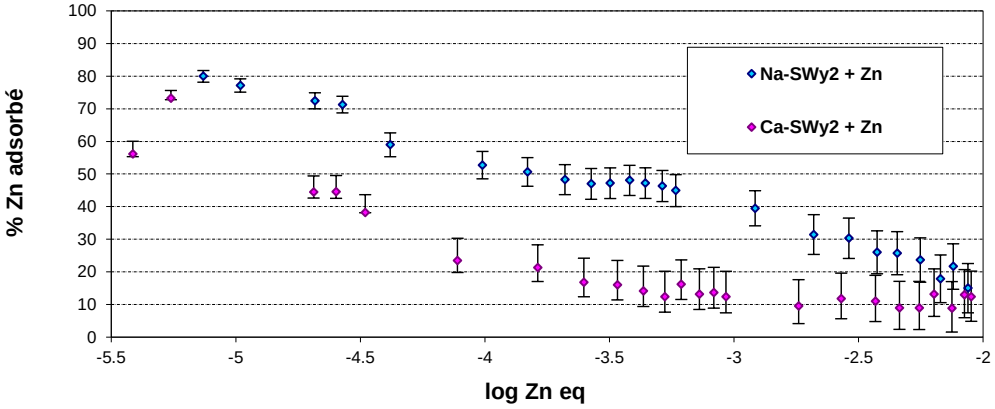


Figure 24 : Proportion de zinc adsorbé sur l'argile en fonction de la concentration à l'équilibre dans la solution, à pH égal à 5 : comparaison entre la montmorillonite sodique Na-SWy2 et calcique Ca-SWy2

L'adsorption et la précipitation sont les principaux mécanismes qui interviennent pour la rétention des métaux. Concernant l'adsorption, elle peut se faire soit par échange cationique dans l'espace interfoliaire des argiles, soit sur les bords des feuillets. Dans le premier cas, les cations interfoliaires des argiles peuvent s'échanger avec les cations en solution, selon des réactions rapides, stœchiométriques et réversibles (Gaines and Thomas, 1953 ; Bolt, 1982). Ainsi, pour notre étude, un métal B (Pb ou Zn), de valence Z_B (2), va s'échanger avec un cation interfoliaire A (Na ou Ca), de valence Z_A (1 ou 2, respectivement) de l'argile (Na-SWy2 ou Ca-SWy2) :

$$Z_B \, . \, (A^{ZA}\text{-clay}) + Z_A \, . \, B^{ZB} \leftrightarrow Z_A \, . \, (B^{ZB}\text{-clay}) + Z_B \, . \, A^{ZA}$$

L'adsorption par échange cationique dépend fortement de la force ionique mais peu de la valeur du pH. En revanche, l'adsorption sur les bords des feuillets se caractérise par une forte dépendance au pH et une faible dépendance à la force ionique de la solution, cette adsorption est perçue comme un mécanisme de complexation de surface (Stumm and Morgan, 1981 ; Sposito, 1984). Les sites de réaction sont des groupements hydroxyles (≡SOH, où S représente les atomes de silicium ou d'aluminium), pouvant subir une protonation en milieu acide ($\equiv SOH_2^{+}$) ou une déprotonation en milieu basique ($\equiv SO^{-}$).

La démarche suivante a été de simuler nos résultats expérimentaux par un modèle géochimique d'adsorption. Différents modèles basés sur l'échange cationique et/ou des mécanismes de complexation de surface ont été développés (Bradbury and Baeyens, 1997 ; Bickmore *et al.*, 2003 ; Tournassat *et al.*, 2004 ; Tertre *et al.*, 2006 ; Bourg *et al.*, 2007). Bradbury et Baeyens ont choisi le modèle de la double couche diffuse (DDL) décrit par Stumm and Morgan (1981) pour développer le modèle de protolyse de deux sites sans terme électrostatique (modèle 2SPNE). Ce modèle empirique 2SPNE a été construit en ajustant les données préalablement obtenues de titration et d'adsorption du zinc dans une montmorillonite sodique (Baeyens and Bradbury, 1997).

Ainsi, la capacité totale de sites ≡SOH pour la montmorillonite sodique Na-SWy est de 0,08 mole de sites par kilogramme d'argile, et les constantes de protolyse, K_{int}, ont pu être déterminées (tableau 4). La non-linéarité des processus d'adsorption indiquent qu'au moins deux types de sites avec des affinités différentes sont impliqués dans l'adsorption globale sur la montmorillonite sodique : d'une part, les sites dits « forts » (notés $\equiv S^{S}OH$, avec ^{S} pour strong) avec une faible capacité mais une affinité d'adsorption élevée, et d'autre part les sites dits « faibles » (notés $\equiv S^{W}OH$, avec ^{W} pour weak) beaucoup plus nombreux mais avec une affinité bien plus faible.

Tableau 4 : Résumé des types de sites, des capacités des sites et des constantes de protolyse K_{int} des smectites Na-SWy2 et Ca-SWy2, d'après le modèle de Bradbury and Baeyens (1997).

Type de sites	**Capacité des sites (moles.kg^{-1})**
$\equiv S^{S}OH$ (sites forts)	0,002
$\equiv S^{W}OH$ (sites faibles)	0,080
Réactions de complexation de surface	**log K_{int}**
$\equiv S^{S}OH + H^{+} \leftrightarrow \equiv S^{S}OH_2^{+}$	4,5
$\equiv S^{W}OH + H^{+} \leftrightarrow \equiv S^{W}OH_2^{+}$	4,5
$\equiv S^{S}OH \leftrightarrow \equiv S^{S}O^{-} + H^{+}$	-7,9
$\equiv S^{W}OH \leftrightarrow \equiv S^{W}O^{-} + H^{+}$	-7,9

Le code géochimique PHREEQC2 avec la base de données thermodynamiques (Parkhurst and Appelo, 1999) a été utilisé dans nos travaux de modélisation. L'approche suivie a été de modéliser l'adsorption du zinc et du plomb sur les smectites Na-SWy2 et Ca-SWy2 avec les mêmes conditions de nos expériences en batch. Pour cela, les valeurs de CEC déterminées pour ces deux argiles purifiées ont été introduites dans le code de calcul, ainsi que la concentration du fond ionique (apporté par le sel NaCl ou $CaCl_2$), la concentration de la solution métallique initiale, le rapport solide/liquide, et la valeur fixée du pH.

Tableau 5 : Résumé des réactions (échange cationique et complexation de surface), des coefficients de sélectivité K_c (équilibres Zn-Na et Pb-Na pour Na-SWy2, et Zn-Ca et Pb-Ca pour Ca-SWy2), et des constantes de complexation de surface K_{int} pour Zn et Pb (Ghayaza *et al.*, 2011).

	Na-SWy2	**Ca-SWy2**
Echange cationique	**log K_c**	**log K_c**
$2Na\text{-}Clay + Zn^{2+} \leftrightarrow Zn\text{-}Clay + 2Na^{+}$	0,59[a]	
$Ca\text{-}Clay + Zn^{2+} \leftrightarrow Zn\text{-}Clay + Ca^{2+}$		0[b]
$2Na\text{-}Clay + Pb^{2+} \leftrightarrow Pb\text{-}Clay + 2Na^{+}$	0,5	
$Ca\text{-}Clay + Pb^{2+} \leftrightarrow Pb\text{-}Clay + Ca^{2+}$		0,3
Réactions de complexation de surface	**log K_{int}**	**log K_{int}**
$\equiv S^{S}OH + Zn^{2+} \leftrightarrow \equiv S^{S}OZn^{+} + H^{+}$	1,6[a]	1,2[b]
$\equiv S^{W}OH + Zn^{2+} \leftrightarrow \equiv S^{W}OZn^{+} + H^{+}$	-2,7[a]	-2,9[b]
$\equiv S^{S}OH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv S^{S}OPb^{+} + H^{+}$	1,5	1,7
$\equiv S^{W}OH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv S^{W}OPb^{+} + H^{+}$	-0,5	-0,5

[a] D'après Bradbury and Baeyens, 1997
[b] D'après Bradbury and Baeyens, 1999

- Zinc

Pour modéliser les réactions d'échange cationique et de complexation de surface du zinc avec Na-SWy2 ou Ca-SWy2, nous avons inclus dans le code les coefficients de sélectivité K_c des équilibres Zn-Na et Zn-Ca et les constantes de complexation de surface K_{int} pour Zn, qui avaient été déterminés par Bradbury and Baeyens (1997 ; 1999) en milieu acide (tableau 5). Après comparaison avec nos données expérimentales, le modèle a été amélioré en prenant en compte la complexation possible d'acétate de zinc en solution (figure 25, cas d'une forte concentration en tampon). Les simulations pour Na et Ca montrent que le modèle est en très bon accord avec les données expérimentales, ce qui valide le modèle pour le zinc. Ces résultats ont permis ensuite de connaitre les mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution métallique. **L'adsorption du zinc est dominée par les mécanismes de complexation de bordure sur les sites forts aux faibles concentrations de solutions métalliques (10^{-6} à 10^{-4} mol.L^{-1}) mais par l'échange cationique pour les fortes concentrations (10^{-4} à 10^{-2} mol.L^{-1})** (figure 26, cas d'une faible concentration en tampon).

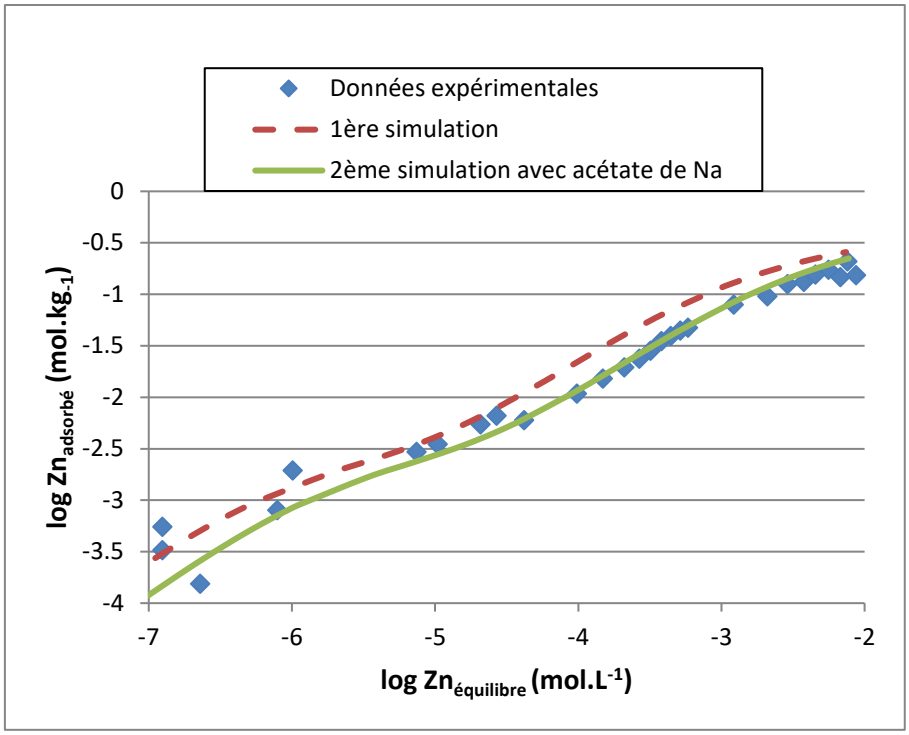


Figure 25 : Isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite sodique à pH 5, avec force ionique constante (0,04 M NaCl), et concentration élevée en tampon (0,01 M CH_3COOH et 0,03 M CH_3COONa). $r_{S/L}$ = 10 g.L^{-1}. La courbe en trait pointillé est obtenue en utilisant le modèle de Bradbury et Baeyens (1997) avec les paramètres log K_C(Zn-Na) = 0,59, log $^SK_{int}$(Zn) = 1,6 et log $^WK_{int}$(Zn) = -2,7. La courbe en trait continu est obtenue en utilisant le même modèle et en ajoutant la formation potentielle d'acétate de Zn avec log K_C(Zn-acétate) = -6,5.

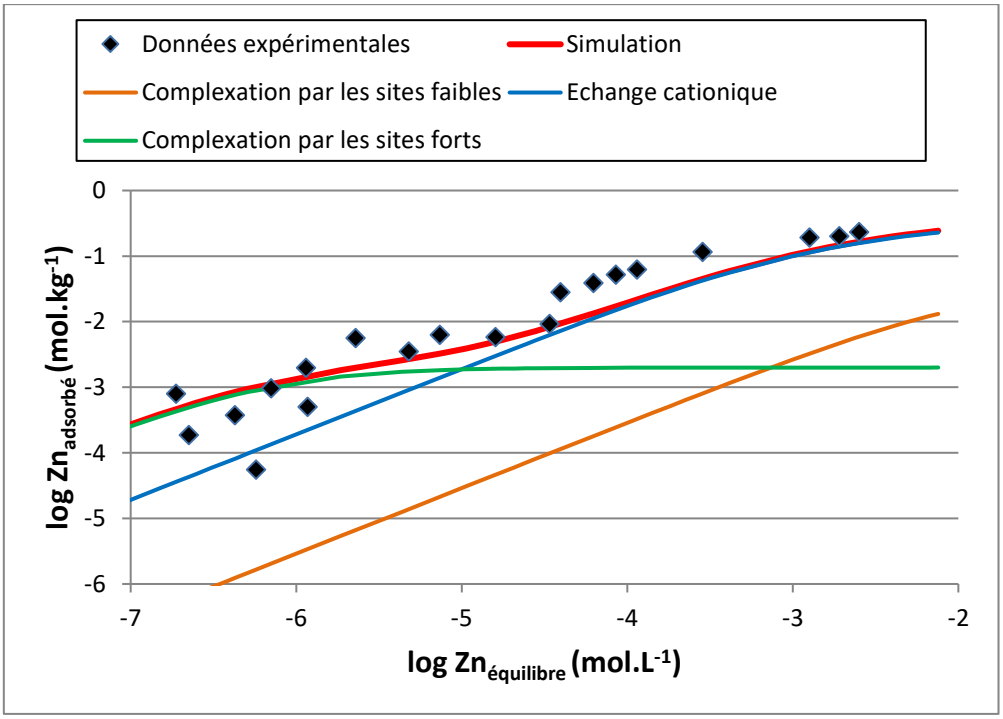


Figure 26 : Isotherme d'adsorption du zinc et contribution des différents sites d'échange de surface pour l'adsorption du zinc sur une montmorillonite sodique à pH 5, avec force ionique constante (0,04 M NaCl) et concentration faible en tampon (0,001 M CH_3COOH et 0,003 M CH_3COONa)

- Plomb

Contrairement au zinc, peu de données thermodynamiques existent dans la littérature pour le plomb. Pour y remédier, nous avons modélisé les isothermes d'adsorption du plomb en utilisant les coefficients thermodynamiques du zinc, puis en cherchant la meilleure corrélation pour reproduire nos données expérimentales. Ainsi, de nouvelles données thermodynamiques ont été définies pour le plomb en milieu acide (pH=5) : (i) les coefficients de sélectivité avec log K_c (Pb-Na) = 0,5 pour la montmorillonite sodique et log K_c (Pb-Ca) = 0,3 pour la montmorillonite calcique ; (ii) les constantes de complexation de surface, respectivement pour les sites faibles (log K_{int} = -0,5) et pour les sites forts (log K_{int} = 1,5 pour Na-SWy2 et 1,7 pour Ca-SWy2) (tableau 4). Ces isothermes d'adsorption du plomb obtenues par modélisation avec PhreeqC permettent ensuite de calculer la contribution des différents mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution en plomb (figure 27). Ainsi, pour l'adsorption sur la montmorillonite sodique, trois régions distinctes ont été mises en évidence. La complexation sur les sites forts des bordures de feuillets est le principal mécanisme pour les concentrations faibles ($[Pb_{eq}] < 5.10^{-6}$ M). Au-delà de cette concentration, les sites forts, initialement peu nombreux, sont saturés, et ce sont les sites faibles et l'échange cationique qui prennent le relais. La part de la complexation sur les sites faibles atteint un maximum de 60% à 10^{-4} M puis décroît rapidement au-delà. La contribution de l'échange cationique est majoritaire pour les concentrations élevées (dès $[Pb_{eq}] > 10^{-3}$ M), avec un maximum de 80% à 10^{-2} M.

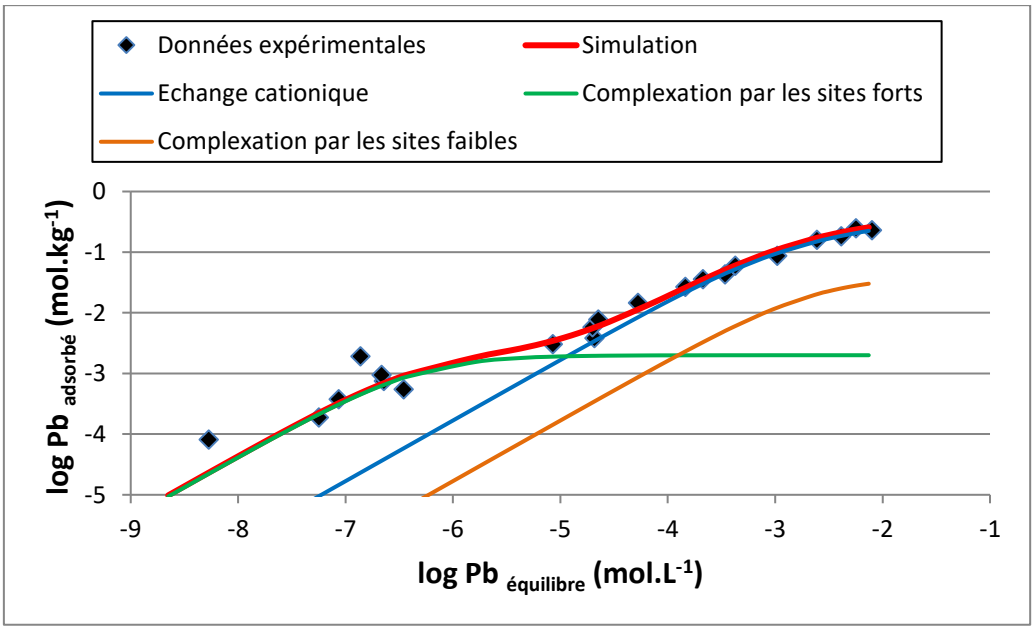


Figure 27 : Isotherme d'adsorption du plomb et contribution des différents sites d'échange de surface pour l'adsorption du plomb sur une montmorillonite sodique à pH 5, avec force ionique constante (0,04 M NaCl) et concentration faible en tampon (0,001 M CH_3COOH et 0,003 M CH_3COONa)

✓ **Interactions argiles – polluants métalliques en milieu neutre à basique**

- Milieu neutre

La seconde série d'expériences a été réalisée à pH=7 à l'aide d'un tampon organique MOPS, ce qui correspond aux conditions d'un lixiviat plus mature produit lors de la décomposition de déchets (5-10 ans). Les isothermes d'adsorption établies pour le zinc et le plomb révèlent une meilleure adsorption sur les deux argiles sodique et calcique en milieu neutre (pH 7) par rapport au milieu acide (pH 5), ce qui signifie que lors de la maturation des lixiviats, les barrières argileuses tendraient à mieux retenir les polluants métalliques. Le modèle validé par nos résultats expérimentaux a permis également de produire de nouvelles données thermodynamiques, pour le zinc et pour le plomb, lors des interactions avec la montmorillonite en milieu neutre. Les constantes d'échange cationique ont les valeurs suivantes : log Kc(Zn-Na) = 0,2 ; log Kc(Zn-Ca) = -0,7 ; log Kc(Pb-Na) = 0,8 et log Kc(Pb-Ca) = 1. Les constantes de complexation de surface pour les sites forts sont : (i) pour le zinc, log K_{int} = 1,6 pour Na-SWy2 et 1,2 pour Ca-SWy2 ; (ii) pour le plomb, log K_{int} = 2,5 pour Na-SWy2 et 1,3 pour Ca-SWy2. Les constantes de complexation de surface pour les sites faibles sont : (i) pour le zinc, log K_{int} = -2,7 pour Na-SWy2 et -2,9 pour Ca-SWy2 ; (ii) pour le plomb, log K_{int} = 0,4 pour Na-SWy2 et 0,2 pour Ca-SWy2. Concernant le plomb, son adsorption par complexation sur les sites forts est significative uniquement pour les milieux très dilués (< 10^{-6} mol/L), la contribution des sites faibles est la plus importante sur une grande gamme de concentrations (10^{-7} à 10^{-3} mol/L) correspondant aux lixiviats réels de stockage, tandis que l'échange cationique n'est prédominant que pour les concentrations élevées en plomb (environ > 10^{-3} mol/L).

- Etude de l'adsorption en fonction du pH

L'idée initiale était de travailler à pH 9 pour représenter un lixiviat mature mais dans ces conditions basiques, le zinc et le plomb précipitent dans les solutions initiales, ce qui génère des erreurs dans les analyses et les calculs. On a décidé de travailler avec une seule concentration de polluant métallique (10^{-4} M), et de faire varier le pH de 1 à 12, par ajout de HCl ou NaOH. Par exemple, pour des valeurs de pH inférieures à 6, 95% du zinc est sous forme libre Zn^{2+} dont une partie est adsorbée par échange cationique par l'argile. A partir de pH 8,5, l'espèce dominante dans le mélange est la zincite ZnO, qui représente même plus de 90% à pH 11, donc le zinc n'est pas adsorbé par l'argile mais est présent sous forme précipitée dans le mélange.

- Lessivage à l'eau

En complément, une série d'expériences de lessivage à l'eau a été effectuée sur des échantillons de montmorillonites ayant préalablement interagi avec des solutions de plomb ou de zinc de concentrations moyennes (10^{-4} et 5 10^{-5} mol/L), à pH=5 ou à pH=7. Dans tous les cas, aucune teneur en plomb ou en zinc n'a été détectée dans les analyses des filtrats. Le plomb et le zinc piégés par l'argile ne sont pas lessivés à l'eau, ce qui est un bon indice de l'irréversibilité de la rétention des métaux polluants par la montmorillonite.

✓ **Interactions argiles – métaux dans le contexte du stockage de déchets radioactifs : cas du samarium et du nickel**

Cette étude est volontairement peu détaillée car Oleg Sobolev, qui était à cette époque post-doctorat physicien à ISTERRE à Grenoble, était le porteur de ce projet et le principal instigateur de ces travaux.

Dans le contexte d'un stockage de déchets hautement radioactifs, une des problématiques concerne la libération potentielle de radionucléides suite à la corrosion du colis de déchets puis leur migration à travers la barrière argileuse. Les cations trivalents tels le samarium Sm^{3+} représentent une part importante de ces radionucléides. C'est pourquoi, parallèlement aux travaux menés sur Pb et Zn en interaction avec la montmorillonite, une étude par diffusion aux neutrons (QENS = quasielastic neutron scattering) a porté spécifiquement sur le samarium, pour comprendre si Sm^{3+} est présent dans l'espace interfoliaire de l'argile comme cation totalement hydraté, ou déshydraté et lié à la surface de l'argile. Les expériences de diffusion aux neutrons ont été réalisées avec une hectorite de synthèse, dans laquelle les groupements OH ont été remplacés par des atomes de fluor. La formule structurale est la suivante : $^{152}Sm_{0,28}(Mg_{5,2}Li_{0,8})(Si_8O_{20}F_4)$. Ainsi, cela a permis d'approfondir l'étude de la dynamique de l'eau dans les argiles, car, dans le cas des argiles naturelles, les effets de l'hydratation sont masqués sous le pic important provenant des atomes d'hydrogène structuraux de l'argile. De plus, l'argile de synthèse a l'avantage d'avoir une structure et une distribution de charges des feuillets bien définies, ce qui conduit à un gonflement régulier contrairement à ses analogues naturels. Ces expériences ont été menées sur différents échantillons d'hectorite de synthèse, échangée avec Na^+ (cation faiblement hydraté), Ni^{2+} (cation fortement hydraté) ou Sm^{3+}. Les résultats montrent que la mobilité de l'eau dans l'hectorite-Sm est très proche de celle de l'hectorite-Ni et donnent les coefficients de diffusion suivants : D_{Ni} = (0,05 à 0,14).10^{-9} m^2/s et D_{Sm} = (0,04 à 0,18).10^{-9} m^2/s.

3.3. Interactions smectites – composés organiques

Comprendre comment interagissent les molécules organiques avec les argiles est essentiel pour définir de nombreux risques de pollution de l'environnement. Nous aborderons ces interactions dans deux contextes de pression anthropique : d'une part, le stockage de surface où la décomposition des déchets produit des lixiviats chargés en molécules organiques potentiellement polluantes qui interagissent avec la barrière argileuse, et d'autre part, le traitement des eaux usées dont l'une des innovations est d'utiliser les smectites pour mieux adsorber les produits pharmaceutiques.

3.3.1. Cas des molécules organiques de lixiviats de déchets

Cadre de cette recherche :

Thèse de Mathieu Gautier réalisée à l'ISTO de 2004 à 2008 sous la direction de Fabrice Muller et le co-encadrement de Lydie Le Forestier et Jean-Michel Bény

Publications issues de cette recherche :

Gautier M. (2008) Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage de déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 28 avril 2008*.

Gautier M., Muller F., Bény J.M., Le Forestier L., Albéric P., Baillif P. (2009) Interactions of ammonium smectite with low-molecular-weight carboxylic acids. *Clay Minerals* 44, 207-219. DOI: 10.1180/claymin.2009.044.2.207

Gautier M., Muller F., Le Forestier L. (2017) Interactions of ammonium-smectite with volatile organic compounds from leachates. *Clay Minerals* 52, 143-158. DOI: 10.1180/claymin.2017.052.1.10

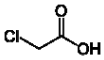
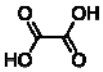
Les lixiviats produits lors de la dégradation des déchets ménagers et assimilés se caractérisent entre autres par des teneurs élevées en ions ammonium et par la présence de nombreuses molécules organiques. La problématique est de savoir si la barrière argileuse conserve ses bonnes propriétés d'étanchéité au cours de la percolation des lixiviats et si elle est capable de retenir les polluants organiques. Ces travaux se sont focalisés sur l'étude de la smectite de référence SWy2 échangée avec les ions ammonium, notée NH_4-SWy2, mise en interaction en batch avec différents acides organiques puis avec d'autres molécules organiques simples.

- ✓ **Acides carboxyliques à courte chaîne**

Parmi les acides, une attention particulière a été portée sur les acides carboxyliques à courte chaîne, présents durant les premières années de production des lixiviats de stockage (= phase acide lors de la dégradation des déchets). L'objectif était de déterminer le comportement de ces différentes molécules organiques vis-à-vis de l'argile ammoniée, de définir leurs mécanismes de fixation et de décrire les modifications subies par ces argiles. Quatre acides ont été testés avec des concentrations variant de 10^{-2} à 1 M : les acides acétique (CH_3COOH), formique (HCOOH), chloroacétique ($ClCH_2COOH$) et oxalique ($(COOH)_2$) (tableau 6). La démarche adoptée était de coupler les analyses du solide (DRX, FT-IR, ATG-ATD, analyses chimiques de N et C) avec les analyses chimiques des solutions (NH_4^+ par chromatographie ionique) avant et après interaction.

Concernant les acides acétique et formique, les teneurs faibles et constantes en carbone indiquent une absence de fixation moléculaire sur l'argile, et aucune bande caractéristique des molécules acides n'a été détectée par IR. En outre, l'augmentation de la concentration en acide entraîne une diminution des teneurs en azote dans l'argile et une augmentation de l'ammonium en solution.

Tableau 6 : Concentration molaire des solutions initiales, et valeurs des paramètres après interaction: pH, d_{001}, teneurs en carbone et azote dans l'argile, concentrations en ammonium dans la solution. n.d. = non déterminé

NH_4-SWy2 en interaction avec :		Concentration $mol.L^{-1}$	pH	d_{001}	$[C]_{argile}$ $mg.g^{-1}$ ± 0.5	$[N]_{argile}$ $mg.g^{-1}$ ± 0.8	$[NH_4^+]_{solution}$ $mg.L^{-1}$
Eau	H-O-H	-	6,4	1,19	2,9	7,8	4,9
Acide acétique pKa=4,76		0,01 0,1 1	3,9 3,1 2,5	1,19 1,20 1,24	2,5 2,2 2,3	6,6 5,5 5,0	26,3 40,5 42,1
Acide formique pKa=3,74		0,01 0,1 1	3,1 2,4 1,8	1,19 1,21 1,32	2,0 2,0 2,2	5,2 4,2 2,6	28,1 51,3 72,6
Acide chloroacétique pKa=2,87		0,01 0,1 1	2,7 1,8 1,4	1,21 1,27 1,39	2,8 9,3 14,7	5,0 3,4 1,4	37,9 66,3 80,6
Acide oxalique pKa_1=1,27 pKa_2=4,27		0,01 0,1 1	2,3 1,6 1,1	1,21 1,25 1,26	2,8 7,7 36,4	4,6 1,8 0,8	n.d.

Ainsi, l'échange cationique entre NH_4^+ de l'argile et H_3O^+ de la solution est le principal effet des interactions entre les acides acétique et formique avec NH_4-SWy2. Pour le traitement à l'acide chloroacétique, le mécanisme d'échange cationique NH_4^+-H_3O^+ est également mis en évidence. Cependant, la spectroscopie IR révèle aussi une fixation moléculaire avec notamment une bande large à 1722 cm^{-1} due aux élongations C=O et une bande à 1428 cm^{-1} (figure 28). Cette adsorption d'acide est confirmée par l'augmentation de carbone dans l'argile. Après interaction avec l'acide oxalique, le spectre IR de l'argile montre une bande très large vers 1700 cm^{-1} (contributions à 1718, 1702, 1689 cm^{-1} avec des épaulements à 1748 et 1660 cm^{-1}), et une autre centrée à 1415 cm^{-1}, tandis que les teneurs en carbone augmentent très significativement. Par conséquent, outre l'échange cationique NH_4^+-H_3O^+, il est démontré une fixation de l'acide oxalique sur l'argile. Cependant, après un rinçage à l'eau pendant une heure, les bandes caractéristiques de la fixation de l'acide oxalique disparaissent, ce qui prouve une adsorption faible (figure 28c).

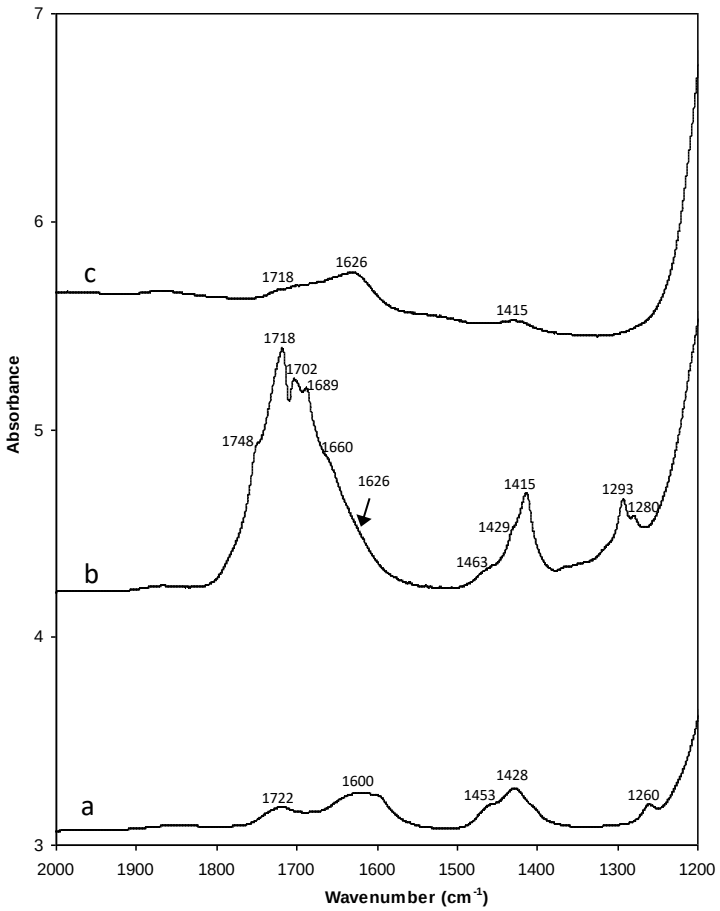


Figure 28 : Zoom sur la région 1200-2000 cm^{-1} des spectres infra-rouge de NH_4–SWy2 après interaction avec (a) l'acide chloroacétique 1M, (b) l'acide oxalique 1M, (c) spectre FTIR de NH_4-SWy2 après interaction avec l'acide oxalique 1M puis rinçage à l'eau pendant une heure.

Hormis la nature de l'acide, il est essentiel de prendre en compte la valeur du pH de la solution pour évaluer les interactions argile-solution. Pour cela, le taux d'échange, correspondant au rapport entre les teneurs en azote dans l'argile après et avant le traitement à l'acide, a été calculé et tracé en fonction du pH (figure 29). Quel que soit l'acide étudié, le taux d'échange augmente avec la diminution du pH et, de plus, pour un pH donné, ce taux est identique pour les quatre acides organiques mais aussi pour l'acide chlorhydrique, acide minéral pris comme référence. Ainsi, l'échange cationique avec les acides organiques est directement lié au pH de la solution et la fixation n'influence pas le taux d'échange NH_4^+-H_3O^+.

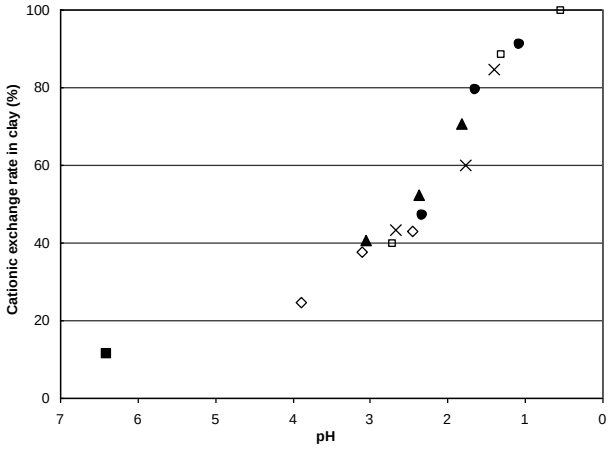


Figure 29 : Evolution du taux d'échange en fonction du pH de la solution (100.[N]finale/[N]initiale) dans NH_4-SWy2 après 7 jours d'interaction avec : ■ l'eau, ◊ l'acide acétique, ▲l'acide formique, X l'acide acétique, ● l'acide oxalique et □ l'acide chlorhydrique comme référence

Il a été clairement montré que les interactions entre la smectite ammoniée et les acides organiques carboxyliques consistent en un échange de l'ammonium NH_4^+ par des ions hydronium H_3O^+, donc dépendant du pH, et en une dissolution partielle de la smectite. Seuls les acides chloroacétique et oxalique s'adsorbent sur la smectite, cette fixation s'effectue sur la surface des particules et/ou sur les faces latérales, soit par des liaisons hydrogènes (entre le groupe carbonyle et une molécule d'eau ou entre le groupe hydroxyle et l'oxygène des couches), soit par une fixation sur le cation (ion-dipôle directement ou en formant des liaisons hydrogènes par l'intermédiaire d'une molécule d'eau). Cependant, ces acides chloracétique et oxalique peuvent également se désorber relativement facilement. Dans des conditions d'acidité extrême, l'extraction des ions Al^{3+} et Mg^{2+} des feuillets se manifeste par une réorganisation structurale avec modification de la nature des cations compensateurs de charge dans les domaines interfoliaires.

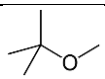
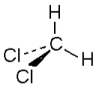
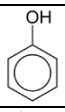
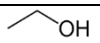
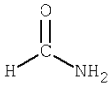
✓ **Molécules organiques simples**

La même démarche expérimentale et analytique a été appliquée pour étudier les interactions entre la smectite ammoniée et neuf autres molécules organiques simples, choisies pour leur présence dans les lixiviats, la représentativité des groupes fonctionnels, et le caractère simple de la molécule pour mieux appréhender les mécanismes de fixation (tableau 7). Trois concentrations ont été étudiées : 0,01 mol/L, 1 mol/L et le produit pur.

Les résultats FTIR, DRX et chimiques (C, N) ont montré que trois grands groupes de molécules ont été mis en évidence d'après leur comportement:

1) les molécules qui ne s'adsorbent pas sur la smectite ammoniée : l'acétonitrile, le méthyl-tert-butyl-éther (MTBE), le dichlorométhane et le benzène (qui peut présenter une faible adsorption mais qui se désorbe très facilement) ;
2) les molécules qui présentent une sorption faible : l'éthanol, l'acétone et le phénol, ce dernier étant un peu plus fixé notamment sur le cation interfoliaire ;
3) les molécules qui s'adsorbent fortement : l'aniline et le formamide.

Tableau 7 : Concentration molaire et pH des solutions initiales, teneurs en carbone et azote dans l'argile après interaction.

Composés		Groupe fonctionnel	Solubilité dans l'eau mol.L^{-1}	Concentration mol.L^{-1}	pH	$[C]_{argile}$ mg.g^{-1} ± 0.5	$[N]_{argile}$ mg.g^{-1} ± 0.8
Acétonitrile C_2H_3N		Nitrile	soluble	0,01 1 pure	6,1 6,7 4,7[a]	2,6 2,5 1,2	7,0 7,4 8,7
Méthyl-tert-butyl-ether (MTBE) $C_5H_{12}O$		Ether	0,136	0,01 1 pure	5,7 7,0 n.d.	2,5 1,4 1,9	6,9 7,1 6,9
Dichlorométhane CH_2Cl_2		Hydrocarbure aliphatique halogéné	0,207	0,01 1 pure	6,8 7,1 n.d.	3,3 2,0 1,3	7,2 7,3 6,7
Benzène C_6H_6		Hydrocarbure aromatique	0,023	0,01 pure	6,0 4,5[a]	3,0 1,6	7,2 6,6
Phénol C_6H_6O		Alcool aromatique	0,74	0,01 solution saturée	6,2 5,3	1,8 15,9	6,3 7,1
Ethanol C_2H_6O		Alcool aliphatique	miscible	0,01 1 pure	4,5 6,6 5,8	8,7 2,2 1,1	7,2 7,2 6,5
Acétone C_3H_6O		Cétone aliphatique	soluble	0,01 1 pure	5,2 7,1 5,3[a]	6,3 1,7 1,0	7,3 7,5 6,5
Aniline C_6H_7N		Amine aromatique	0,387	0,01 1 pure	7,3 7,2 7,3[a]	6,2 17,5 42,8	8,3 10,1 13,7
Formamide CH_3ON		Amide	soluble	0,01 1 pure	5,9 5,6 7,5[a]	2,3 48,3 104,7 5,5[b]	7,4 91,5 182,8 11,3[b]

[a]Valeurs mesurées et données à titre indicatif ; [b]concentrations après un séchage supplémentaire à 110°C

Concernant les composés aliphatiques neutres, Hoffman and Brindley (1960) ont étudié en particulier les nitriles, les éthers et les alcools, et ont montré qu'une longueur de chaîne minimale de 5 ou 6 CH_2 était nécessaire pour observer une adsorption de la molécule présente en phase aqueuse sur une montmorillonite calcique. Cela explique que nos composés aliphatiques de courte chaîne (acétonitrile, MTBE, dichlorométhane, éthanol, acétone) soient peu ou pas adsorbés car présentant peu de points d'ancrage. L'adsorption très faible et facilement réversible d'acétonitrile est due aux forces de Van der Waals entre cette molécule et la surface de l'argile (Zhang *et al.*, 1990). De même, Greenwood *et al.* (2007) ont mis en évidence la très faible adsorption de MTBE sur des argiles.

Au contraire, l'aniline et la formamide sont fortement adsorbés sur l'argile ammoniée, dont le mode de fixation principal mis en évidence est une sorption sur les cations : soit ion-dipôle directement sur NH_4^+, soit par la formation de liaisons hydrogène. Ces résultats montrent la forte affinité de NH_4^+ pour les molécules comportant un groupement azoté. Pour la formamide, une suspension de type gel est obtenue après interaction. En s'intercalant en plusieurs couches entre les feuillets, la formamide permet le gonflement osmotique de l'argile. Lorsque les concentrations en formamide sont élevées, la molécule s'intercale sous forme de dimère, tandis que c'est la forme monomère qui est privilégiée pour des concentrations faibles.

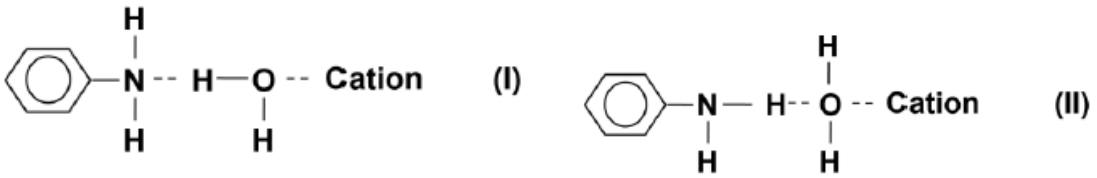


Figure 30 : Configurations possibles impliquant une liaison hydrogène entre l'aniline et la molécule d'eau interfoliaire de la smectite

Dans le cas de l'aniline, ses molécules sont fortement adsorbées sur l'argile ammoniée par des liaisons hydrogène entre aniline et les molécules d'eau interfoliaire (figure 30). Une fixation de la forme protonée (anilinium) est également envisagée par échange cationique. **Cependant, l'adsorption de l'aniline a une conséquence potentiellement très pénalisante : son adsorption conduit à une perte du caractère hydrophile de la smectite ammoniée, ce qui peut accroître la perméabilité de la barrière argileuse !**

3.3.2. Cas des produits pharmaceutiques

Cadre de cette recherche :

Thèse de Thomas Thiebault réalisée à l'ISTO de 2012 à 2015 sous la direction de Mohammed Boussafir et le co-encadrement de Lydie Le Forestier et Régis Guégan

Publications issues de cette recherche :

Thiebault T. (2015) L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales: processus et applications environnementales. *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 16 décembre 2015*.

Thiebault T., Boussafir M., Le Forestier L., Le Milbeau C., Monnin L., Guégan R. (2016) Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC Advances* 6, 65257-65265. DOI: 10.1039/C6RA10655B

Les compartiments aquatiques sont pollués par des micropolluants d'origine anthropique, tels les produits pharmaceutiques. Ces pollutions sont principalement engendrées par le rejet continu des effluents des stations d'épuration des eaux usées. Parmi les traitements innovants et à bas coût envisagés pour améliorer les capacités épuratoires de ces polluants émergents, il est proposé d'utiliser les argiles, et en particulier les smectites, du fait de leurs très bonnes propriétés d'adsorption. Les interactions entre les argiles et les micropolluants organiques en général sont principalement influencées par les paramètres physico-chimiques comme le pH, la force ionique ou les groupements fonctionnels du polluants sélectionné (Lagaly *et al.*, 1984 ; Gao and Pedersen, 2005 ; Guo *et al.*, 2014). Avant de tester les interactions en simulant le milieu naturel, il a été jugé pertinent de simplifier le système et de travailler (i) avec la smectite de référence du Wyoming (SWy-2) et (ii) dans une solution d'eau pure pour éviter un effet de compétition avec les électrolytes et/ou les matières organiques naturelles qui pourrait impacter l'adsorption du produit pharmaceutique (Yan *et al.*, 2012).

Pour tenter de mieux comprendre les mécanismes d'interaction, la majorité des études utilise des solutions (i) volontairement dopées en produits pharmaceutiques (de quelques $mg.L^{-1}$ à plusieurs $g.L^{-1}$!) par rapport au milieu naturel car elles sont plus faciles à doser et les résultats

plus faciles à modéliser et (ii) avec une seule molécule pharmaceutique à la fois pour s'affranchir des problèmes de compétition (Scheytt *et al.*, 2005 ; Behera *et al.*, 2012 ; Yan *et al.*, 2012 ; Chang *et al.*, 2014 ; Thiebault *et al.*, 2015). En revanche, l'objectif de mieux appréhender le rôle des argiles pour le piégeage des produits pharmaceutiques dans le milieu naturel ne peut se réaliser qu'en choisissant des concentrations proches de la réalité et avec un mélange de produits pharmaceutiques. Pour répondre à cette problématique, nous avons choisi une solution complexe de 11 composés pharmaceutiques avec des concentrations initiales de chaque produit légèrement supérieures au milieu naturel (de 0,1 à 1 mg.L^{-1}) mise en interaction (en batch) avec la smectite SWy-2.

Les résultats des isothermes d'adsorption ont été modélisés par l'équation de Freundlich, ce qui a permis d'extraire les paramètres thermodynamiques nécessaires pour quantifier précisément l'affinité des produits pharmaceutiques avec l'argile (figure 31). L'équation de la droite de Freundlich est donnée par : $\ln qe = \ln KF + \frac{1}{n} \ln Ce$

où *qe* représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g^{-1}), *Ce* la concentration à l'équilibre dans la solution (mol L^{-1}), K_F la constante d'affinité de Freundlich (L.g^{-1}) et *n* une constante indiquant le degré de non-linéarité entre l'adsorbant (composé pharmaceutique) et l'adsorbat (smectite).

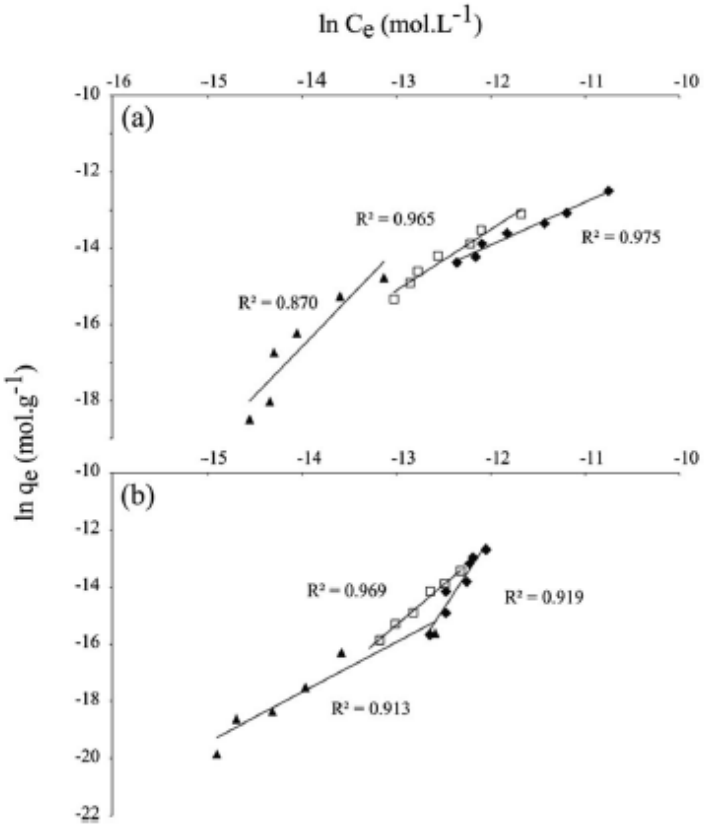


Figure 31 : Isothermes d'adsorption (a) de l'ibuprofène et (b) du diclofénac sur la smectite SWy-2 avec des concentrations initiales de 0,1 mg.L^{-1} (triangles), 0,5 mg.L^{-1} (carrés) et 1 mg.L^{-1} (losanges). Les droites sont obtenues avec le modèle de Freundlich et R^2 est leur coefficient de corrélation (Thiebault *et al.*, 2016)

La charge des composés pharmaceutiques est le paramètre clé pour définir le(s) mécanisme(s) mis en jeu (figure 32). Ainsi, la **rétention des produits pharmaceutiques cationiques (doxépine, métoprolol, tramadol) est gouvernée par des interactions électrostatiques par échange avec les cations inorganiques de l'argile** et est presque

complète dans toutes les conditions expérimentales, le seul facteur limitant étant la CEC de l'argile. Au contraire, les **composés pharmaceutiques neutres et anioniques sont adsorbés à la surface des minéraux argileux (groupes silanols en bordure de feuillet, cations inorganiques) à l'aide d'autres mécanismes impliquant les interactions ion-dipole et de type Van der Waals** : cela entraîne une compétition entre les molécules organiques dont la nature chimique (charge électrique, hydrophobicité) joue aussi un rôle pour leur adsorption.

L'adsorption des produits pharmaceutiques anioniques (kétoprofène, naproxène, diclofénac, acide salicylique) diminue légèrement avec l'augmentation du rapport solide/liquide. En revanche, la rétention des composés neutres (acétaminophène, carbamazépine) et des autres composés anioniques (gemfibrozil et ibuprofène) n'est pas influencée par ce rapport solide/liquide et est significativement augmentée.

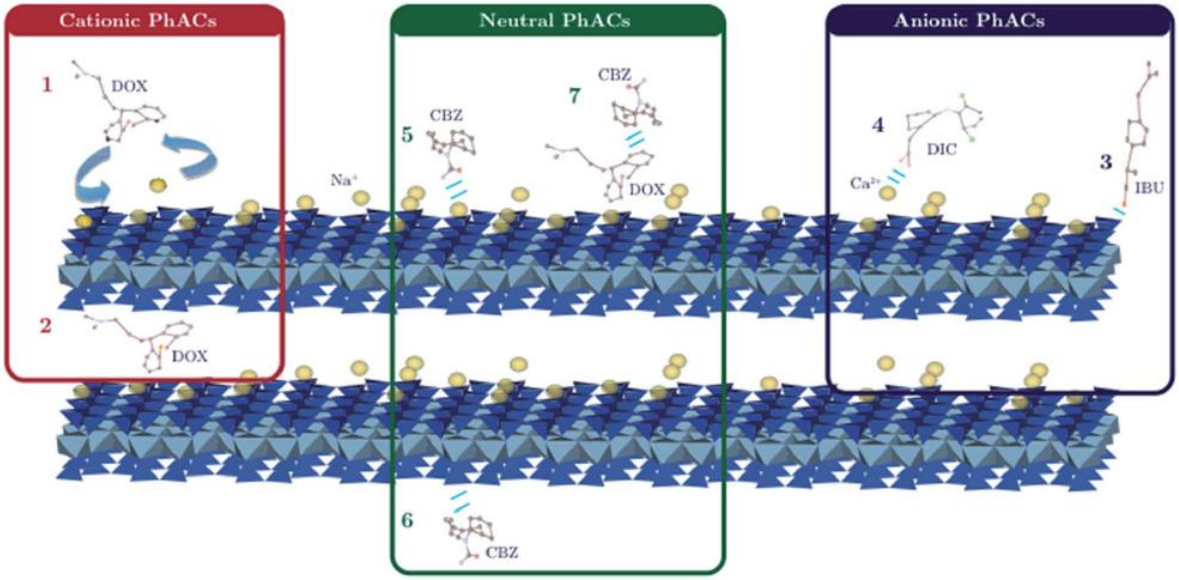


Figure 32 : Schéma des mécanismes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur la smectite du Wyoming en fonction de leur charge. (1) et (2) : échange cationique avec l'exemple de la doxépine (DOX), (3) : adsorption sur les sites de bordure avec l'exemple de l'ibuprofène (IBU), (4) pont cationique avec l'exemple du diclofénac (DIC), (5) interaction donneur-accepteur d'électrons et (6) liaison hydrogène avec l'exemple de la carbamazépine (CBZ), (7) interaction hydrophobe CBZ-DOX (Thiebault *et al.*, 2016)

3.4. Interactions smectites – contaminants en contexte dynamique

3.4.1. Propriétés hydro-mécaniques

Cadre de cette recherche :

Contrat ANVAR N°J0003032F/JJ (2000) Porteurs A. Jullien, C. Proust, L. Le Forestier, P. Baillif (IR), P. Lecomte (T)

Thèse de Mathieu Gautier réalisée à l'ISTO de 2004 à 2008 sous la direction de Fabrice Muller et le co-encadrement de Lydie Le Forestier et Jean-Michel Bény

Projet ANR JCJC Metalclay (novembre 2007-avril 2012). Coordinatrice L. Le Forestier.

Publications issues de cette recherche

Jullien A., Proust C., Le Forestier L., Baillif P. (2002) Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science* 21, 143-153. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00084-9

Proust C., Jullien A., Le Forestier L. (2004) Détermination indirecte des limites d'Atterberg par gravimétrie dynamique. *Comptes Rendus Geoscience* 336, 1233-1238. DOI: 10.1016/j.crte.2004.06.003

Le Forestier L., Muller F., Villiéras F., Pelletier M. (2010) Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science* 48, 18-25. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.038

Gauthier M., Muller F., Le Forestier L., Bény J.M., Guégan R. (2010) NH_4-smectite: characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Applied Clay Science* 49, 247-254. DOI: 10.1016/j.clay.2010.05.013

La démarche suivie fait appel à une technologie originale, qui permet de reproduire à l'échelle du laboratoire les conditions de stockage de surface : une cellule œdométrique équipée avec un système d'injection sous pression séparé qui a été développé et breveté à l'Université d'Orléans par des collègues mécaniciens (Jullien and Lecomte, 2000) (figure 33). La cellule œdométrique, d'un diamètre de 40 mm et usinée en matériau inoxydable, 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 (= gonflement). Des disques poreux en bronze fritté surmontés d'un anneau en téflon sont disposés en faut et en bas de la cellule pour permettre le passage de la solution au travers de l'échantillon. Ces disques sont protégés par des filtres en papier pour éviter l'obstruction des pores par l'argile. Le système d'injection est constitué d'un piston relié à un comparateur pour la lecture des variations de hauteur de solution et à un réservoir pour la recharge en solution. La cellule œdométrique et le système d'injection sont connectés au réseau d'air comprimé et équipés 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 paramètres expérimentaux, tels les pressions de compaction et d'infiltration, ont été optimisés (Pothier, 2001 ; Pothier *et al.*, 2003), afin de reproduire les conditions hydromécaniques des sites de stockage de surface. Pour chaque expérience, la première étape consiste à compacter par paliers l'échantillon d'argile (environ 8 grammes), préalablement séché à 40°C et mis dans la cellule œdométrique, jusqu'à une pression verticale de 0,5 MPa, afin de simuler la surconsolidation des barrières argileuses des sites de stockage. Puis la pression est relâchée, et la solution de composition choisie (de l'eau déminéralisée pour les premières études) est ensuite injectée à l'aide du piston avec une pression constante de 0,3 MPa, pour se placer dans les conditions de stockage une fois les déchets en place. Une pression mécanique équivalente de 0,3 MPa est appliquée à la base de la galette d'argile. Lors de l'expérience, plusieurs paramètres sont suivis : (i) l'épaisseur de la galette d'argile, (ii) la hauteur de solution dans le piston, et (iii) le lixiviat, correspondant à la solution ayant percolé à travers la galette d'argile. Le lixiviat est régulièrement prélevé, afin de mesurer sa masse, le pH et d'analyser sa composition chimique. Les cations sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique et, si besoin, les anions sont dosés par chromatographie ionique.

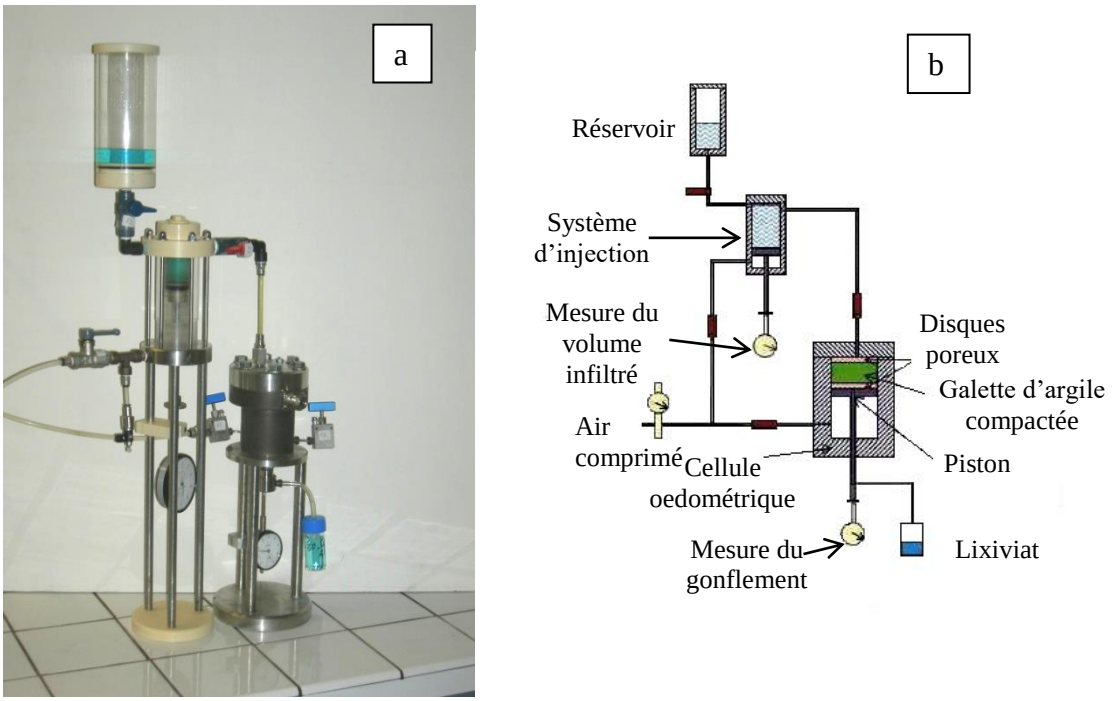


Figure 33 : Cellule œdométrique munie d'un système d'injection sous pression : a) vue du dispositif expérimental, b) schéma (modifié de Jullien *et al.*, 2002)

Avant de mettre en interaction les smectites avec des solutions de polluants métalliques, il est essentiel de déterminer le comportement à l'eau de ces matériaux argileux. Ces expériences œdométriques d'infiltration à l'eau déminéralisée ont porté sur plusieurs échantillons : (i) Fo-Ca, matériau argileux issu du Bassin Parisien, plastique et polyphasé (Jullien *et al.*, 2002) ; (ii) SWy-2, fraction inférieure à 2 µm de la montmorillonite de référence du Wyoming comprenant 5% d'impuretés (Chipera and Bish, 2001) ; (iii) Na-SWy2, montmorillonite SWy2 qui a été purifiée et échangée sodique ; (iv) Ca-SWy2, montmorillonite SWy2 qui a été purifiée et échangée calcique et (v) NH_4-SWy2, montmorillonite SWy2 qui a été purifiée et échangée par l'ammonium, cation majeur dans les lixiviats de déchets ménagers (Gautier *et al.*, 2010).

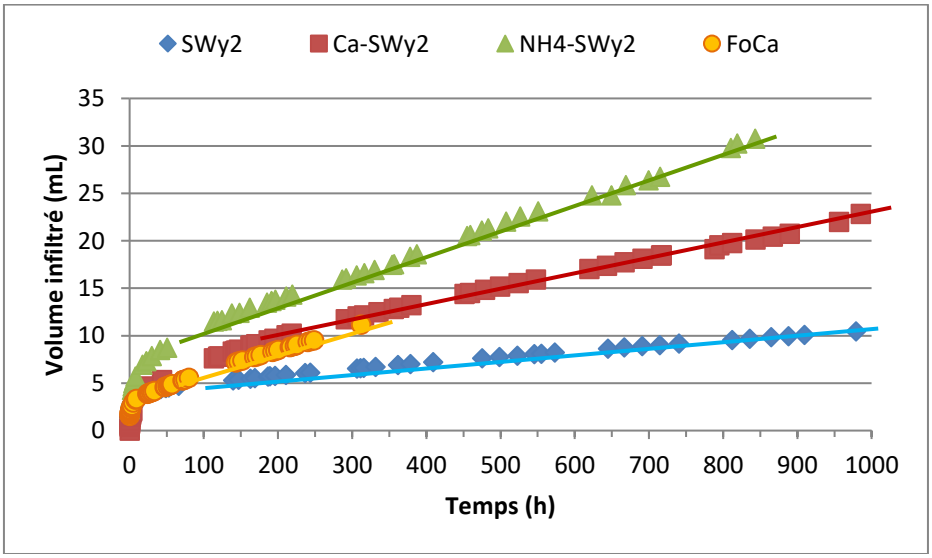


Figure 34 : Expériences d'infiltration d'eau sous pression dans différentes argiles compactées : volume infiltré en fonction du temps

Le régime hydraulique permanent est atteint dès que du lixiviat apparaît dans le tube à la sortie de l'œdomètre et que le débit d'infiltration est constant. Pour les smectites, ce régime permanent est atteint après une centaine d'heures d'infiltration (figure 34). Il est à noter que l'expérience d'infiltration avec Na-SWy2 a été réalisée avec un autre équipement : un mini-œdomètre de diamètre 10 mm (cf paragraphe 3.2.), donc la courbe du volume infiltré ne peut pas être reportée directement sur la figure 34 mais la conductivité hydraulique calculée de Na-SWy2 est notée dans le tableau 7. La conductivité hydraulique k ($m.s^{-1}$) peut être calculée grâce à la loi de Darcy, qui est établie pour un milieu saturé, ce qui est le cas ici :

$$k = \frac{e_f}{h} \cdot \frac{Q}{S}$$

avec k la conductivité hydraulique ($m.s^{-1}$), e_f l'épaisseur finale de la galette d'argile (m), h le potentiel d'eau (h=30m qui correspond à 0,3MPa de pression d'infiltration), Q le débit d'infiltration ($m^3.s^{-1}$) déduit du volume infiltré mesuré, S l'aire de la section de l'œdomètre (m^2). Le rapport e_f/h représente le gradient hydraulique.
Les conductivités hydrauliques des argiles étudiées présentent toutes des valeurs très faibles, de 10^{-12} à 10^{-13} $m.s^{-1}$, ce qui confirme les excellentes propriétés d'étanchéité des smectites (tableau 8). Plus précisément, le matériau argileux Fo-Ca est un peu moins imperméable que la montmorillonite du Wyoming, car la Fo-Ca est moins pure et contient, outre de la smectite en majorité, des phases annexes telles le quartz, la goethite et la calcite. En outre, la montmorillonite échangée avec les ions ammonium, NH_4-SWy2, se caractérise par une conductivité hydraulique deux fois plus importante que ses homologues calcique et sodique, mais qui reste toutefois très faible (10^{-12} $m.s^{-1}$). Le rôle néfaste de l'ammonium sur les propriétés hydriques des argiles a été mieux précisé par l'expérience œdométrique où un échantillon de SWy2 a été infiltré sous pression par une solution 1M de NH_4Cl (Gautier, 2008). Cette concentration choisie est légèrement supérieure à celle des lixiviats de déchets ménagers. La conductivité hydraulique résultante est de $1{,}8.10^{-11}$ $m.s^{-1}$, soit 60 fois plus élevée que celle obtenue par percolation à l'eau, mais toujours inférieure à la valeur de la réglementation (10^{-9} $m.s^{-1}$), ce qui est rassurant pour la pérennité des barrières argileuses de stockage de déchets.

Tableau 8 : Valeurs de conductivité hydraulique k ($m.s^{-1}$) et de déformation axiale ε_1 (%) obtenues pour différentes argiles compactées et infiltrées à l'eau

	Fo-Ca	SWy2	Ca-SWy2	Na-SWy2	NH_4-SWy2
k ($m.s^{-1}$)	$1{,}2.10^{-12}$	$3{,}2.10^{-13}$	$6{,}1.10^{-13}$	6.10^{-13}	$1{,}4.10^{-12}$
ε_1 (%)	2,1	10,1	0,5	37,4	2,4

Le second paramètre clé pour définir les propriétés hydro-mécaniques d'une argile est le gonflement macroscopique, qui correspond à la déformation axiale de la galette d'argile, notée ε_1 (%). Cette grandeur peut être déduite de la mesure du déplacement vertical du piston :

$$\varepsilon_1 = \frac{(e - e_0) \times 100}{e_0}$$

avec e l'épaisseur de la galette lue sur le comparateur (mm), et e_0 l'épaisseur initiale de la galette (mm). Le tableau 8 présente les valeurs ε_1 obtenues en régiment mécanique permanent (i.e. valeur à l'asymptote). La montmorillonite sodique Na-SWy2 atteint un gonflement important de 37% tandis que son homologue calcique Ca-SWy2 ne gonfle pas. La Fo-Ca gonfle très peu également (2%) car dans ce matériau argileux, les smectites sont essentiellement calciques. La

montmorillonite SWy2 non échangée gonfle modérément (10%) car elle contient à la fois des cations interfoliaires Na^+ et Ca^{2+}. Ainsi, le gonflement macroscopique est fortement dépendant de la nature des cations échangeables adsorbés dans les feuillets. Les smectites fortement saturées par les cations monovalents (par exemple, Na^+) gonflent facilement, comme c'est le cas de Na-SWy2. Selon Laird (2006), lorsque les smectites sont placées dans l'eau distillée ou dans une solution d'électrolyte diluée, la plupart des quasi-cristaux des Na-smectites de faible charge sont spontanément cassés étant donné que les doubles couches diffuses se forment et séparent les feuillets individuels de la smectite. En revanche, la plupart des Ca-smectites ne peuvent pas être délaminées même après une agitation importante (figure 35).

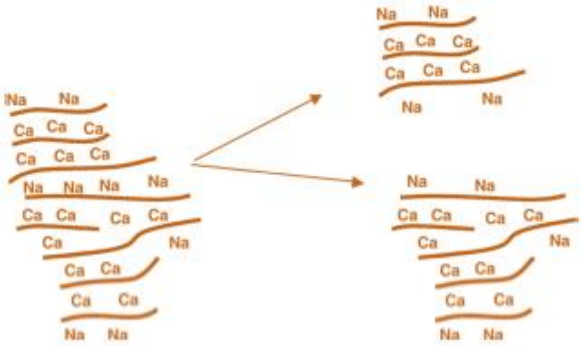


Figure 35 : Schéma illustrant la démixtion du calcium et du sodium et la rupture préférentielle des espaces interfoliaires occupés majoritairement par le sodium (d'après Laird, 2006)

Ainsi, ces résultats expérimentaux confirment que les smectites présentent des performances hydro-mécaniques élevées, donc très intéressantes pour l'application comme barrière argileuse de stockage de déchets.

✓ **Conception d'un œdomètre adapté pour les faibles quantités de matériaux : Cas des argiles de synthèse**

Pour les œdomètres classiques, chaque essai consomme environ 8 grammes de matériau, ce qui est problématique pour les matériaux de synthèse ou purifiés dont les quantités disponibles sont faibles. Une des finalités du projet METALCLAY a été de concevoir et de construire une mini cellule œdométrique, qui ne nécessite que 0,3 g de matériau, et qui est couplée à un injecteur à pression contrôlée, également conçu au laboratoire et validé après suppression des frottements du piston (figure 36). Ce système d'injection a l'avantage d'être muni d'un moteur pas à pas qui garantit une pression d'injection constante.

Je tiens à souligner que cet équipement a pu être conçu et construit grâce aux compétences conjuguées de Patrick Lecomte en mécanique et de Didier Bellenoue en électronique, tous deux personnels techniques à l'ISTO.

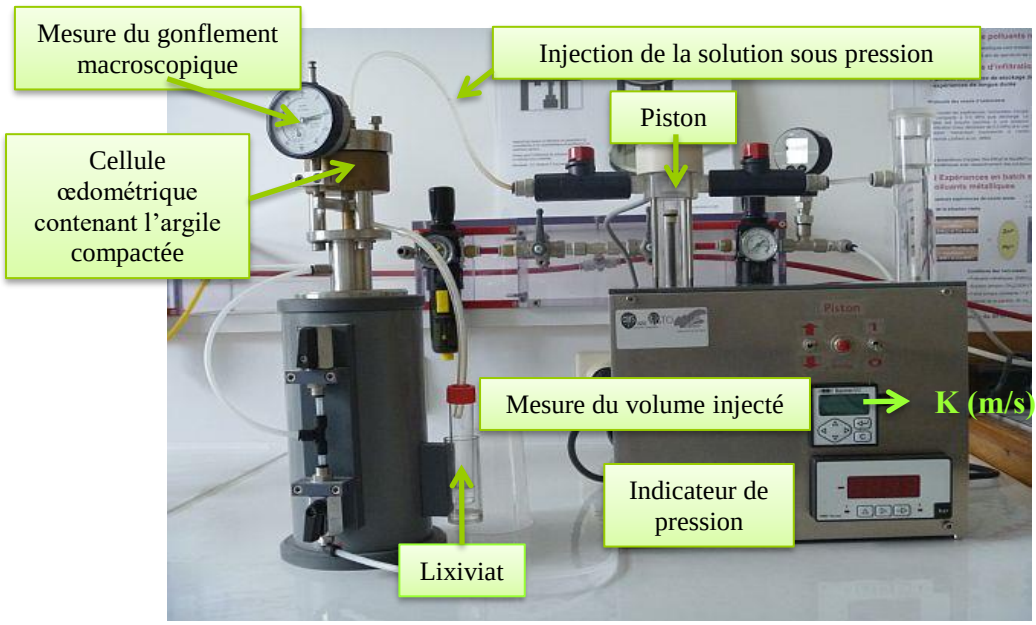


Figure 36 : Mini-œdomètre couplé à un injecteur à pression contrôlée : appareil conçu au laboratoire pour infiltrer sous pression des solutions polluantes dans des argiles compactées afin de simuler le comportement des barrières argileuses des sites de stockage de déchets

Les expériences œdométriques d'infiltration d'eau sous pression ont mis en évidence une perméabilité très faible des montmorillonites de synthèse Na-S-MMT et naturelle Na-SWy2, avec une conductivité hydraulique de 10^{-12} m/s. En revanche, la smectite naturelle sodique Na-SWy2 se caractérise par un gonflement macroscopique important ($\varepsilon_1 = 37\%$), tandis que l'argile de synthèse Na-S-MMT ne gonfle pas. Il est à noter qu'en présence d'eau et en absence de contrainte mécanique, la smectite naturelle forme un gel et gonfle (phénomène bien connu), ce qui n'est pas le cas de l'argile de synthèse. Les propriétés hydro-mécaniques des smectites, telles que la conductivité hydraulique et le gonflement macroscopique, mesurées à une échelle macroscopique, sont évidemment en lien avec l'organisation multi-échelle de la porosité et aussi des propriétés géométriques et énergétiques de surface des particules. Une explication possible est la taille plus petite des particules d'argiles synthétiques (cf figure 20 : 0,2 µm pour Na-S-MMT contre 0,8 à 1,25 µm en moyenne pour Na-SWy2): celles-ci semblent ne pas avoir une longueur suffisante pour obtenir une phase gel, et l'anisotropie texturale doit être prise en compte pour atteindre la transition sol/gel.

En conclusion, le projet METALCLAY a permis de développer de nouveaux équipements expérimentaux pour travailler par analogie par rapport au milieu naturel, d'une part des autoclaves à chauffage externe pour la synthèse hydrothermale d'argiles, et d'autre part, un mini-injecteur à pression contrôlée couplé à une cellule œdométrique.

✓ **Etude complémentaire sur les propriétés hydromécaniques des argiles : Limites de liquidité et de plasticité**

Cette étude est volontairement peu détaillée car elle est issue d'une collaboration avec Chantal Proust, porteur de ce projet.

Ce travail s'est intéressé à la détermination des limites d'Atterberg, paramètres essentiels pour comprendre le comportement hydro-mécanique des argiles, et plus généralement pour classer les sols. Ces limites d'Atterberg sont des constantes physiques conventionnelles (teneur en eau pondérale) qui marquent les seuils entre :

- le passage d'un sol de l'état liquide à l'état plastique : limite de liquidité W_L,
- le passage d'un sol de l'état plastique à l'état solide : limite de plasticité W_P.

Ces paramètres sont déterminés de façon empirique, grâce à l'appareil de Casagrande pour la limite de liquidité et par la méthode des « petits rouleaux » pour la limite de plasticité. Hors, pour certaines argiles polluées ou des mélanges d'argiles, la détermination de WP par cette technique est impossible, du fait de l'écrouissage du matériau lors de sa consolidation. L'originalité de cette étude a été de développer une nouvelle méthode de mesure des limites d'Atterberg par dessiccation dynamique, c'est-à-dire de déterminer les valeurs de teneurs en eau caractéristiques des changements d'état d'échantillons de boues argileuses. Cette méthode est basée sur le principe de transfert de masse en phase vapeur à humidité relative ambiante. La succion est appliquée sur la surface de la face supérieure du matériau contenu dans une cellule verticale (figure 37a). La cellule, d'une contenance maximale de 250 g de boue, est constituée d'un cylindre en matériau transparent gradué pour une lecture directe du tassement.
La base de la cellule est raccordée à une veine de dessiccation de 10 cm de diamètre, dans laquelle circule de l'air à une vitesse de 10 $m.s^{-1}$, générée par un ventilateur positionné à l'extrémité du circuit, engendrant une dépression dans la veine. La cellule est positionnée sur une balance d'une précision de 0,01 g, connectée à un ordinateur permettant de mesurer la masse en continu de l'échantillon. Et à partir de cette masse instantanée et de la teneur en eau initiale de la boue, il est possible d'en déduire la teneur en eau globale instantanée, qui est tracée en fonction du temps (figure 37b).

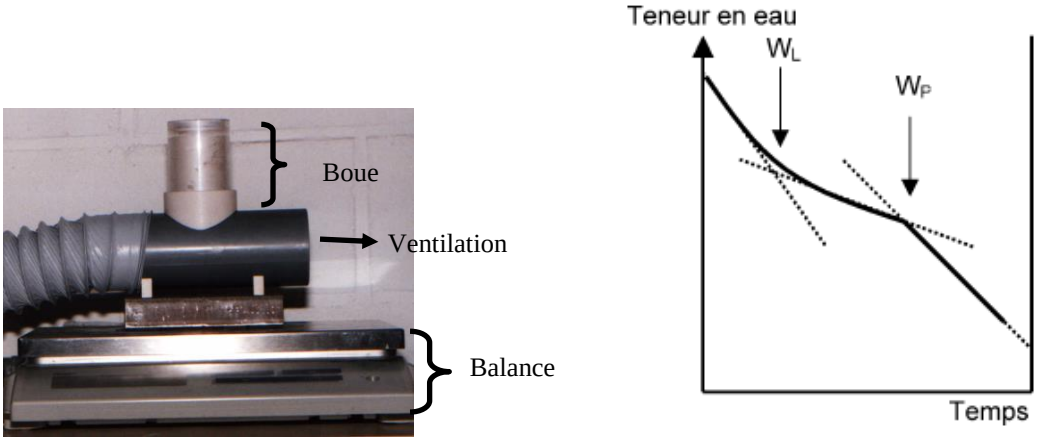


Figure 37 : Gravimétrie dynamique : a) dispositif expérimental de dessiccation des boues, b) évolution de la teneur en eau instantanée en fonction du temps pour une boue argileuse (Proust *et al.*, 2004)

Les intersections des tangentes de la courbe obtenue correspondent à des valeurs particulières, que sont les limites de liquidité W_L puis de plasticité W_P. Les valeurs de limites d'Atterberg

obtenues sur des argiles courantes par la méthode de dessiccation se révèlent peu différentes de celles déterminées par la méthode de Casagrande. Ainsi, ces résultats permettent de considérer cette méthode de dessiccation comme une caractérisation physique de boues argileuses.

3.4.2. Simulation des barrières argileuses de stockage de déchets

Cadre de cette recherche :

Projet ANR JC-JC « METALCLAY » (nov. 2007 – mai 2012) coordonné par L. Le Forestier.

Publications issues de cette recherche

Jullien A., Proust C., Le Forestier L., Baillif P. (2002) Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked by Cu solutions, *Applied Clay Science* 21, 143-153. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00084-9

Proust C., Jullien A., Lédée R., Le Forestier L. (2012) Modelling of metal pollutant leaching through a smectite. *Applied Clay Science* 59-60, 13-18. DOI: 10.1016/j.clay.2012.01.017

Ghayaza M. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage de déchets. *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 24 février 2012.*

Jusqu'à présent, les études se sont surtout focalisées sur les interactions argiles-métaux à l'échelle locale (micro- à nanoscopique). Ces expériences ont été réalisées à pression atmosphérique (sans contrainte mécanique), par le biais d'expériences en batch. Elles ont permis de mieux définir les mécanismes d'adsorption de métaux potentiellement toxiques sur les argiles, en faisant varier les paramètres suivants : pH (Abollino *et al.*, 2003 ; Sen Gupta and Bhattacharyya, 2005), force ionique (Brigatti *et al.*, 1995 ; Auboiroux *et al.*, 1996), nature de l'adsorbant tel que la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite (Helios Rybicka *et al.*, 1995 ; Srivastava *et al.*, 2005 ; Sen Gupta and Bhattacharyya, 2005 ; Gu and Evans, 2007), nature de l'ion métallique tel que Pb^{2+} (Delattre-Louvel *et al.*, 1993), Ni^{2+} (Bradbury and Baeyens, 1999 et 2005 ; Dähn *et al.*, 2003 ; Tertre *et al.*, 2005), ou Zn^{2+} (Bradbury and Baeyens, 1999 et 2005; Schlegel *et al.*, 2001). D'autre part, quelques études ont été consacrées à la description des conditions hydromécaniques des matériaux argileux lors de leur mise en place dans les alvéoles de stockage (Jullien *et al.*, 2002 ; Pothier *et al.*, 2003 ; Lemaire *et al.*, 2004).

Par conséquent, l'objectif principal du projet METALCLAY a été **d'associer ces deux approches, géochimique et hydromécanique**. L'intérêt est de pouvoir suivre conjointement l'évolution des propriétés hydro-mécaniques des argiles et les interactions entre argiles et métaux. Pour cela, les conditions de compaction des barrières argileuses et d'infiltration sous pression par des lixiviats ont été reproduites au laboratoire grâce à un dispositif expérimental, constitué d'une cellule œdométrique associé à un système d'injection sous pression (cf 3.4.1.). Les solutions sont régulièrement récupérées en sortie après percolation dans l'argile compactée, puis analysées (mesure du pH, dosage des cations par spectrométrie d'absorption atomique). Ces analyses chimiques nous donnent des informations sur l'évolution des interactions argile-

cations, notamment sur le taux d'adsorption des métaux, la saturation de l'argile et sur la stabilité du matériau d'un point de vue thermodynamique. **Il faut préciser que chaque expérience œdométrique dure entre quelques semaines à plusieurs mois voire une année**, en fonction de la conductivité hydraulique de l'argile. C'est pourquoi le choix des expériences de percolation doit être pertinent !

- ✓ **Etanchéité**

Dans le contexte du stockage de déchets, une des questions concerne la pérennité des propriétés d'étanchéité des barrières argileuses lorsqu'elles sont soumises à des lixiviats acides et chargés en métaux. C'est pourquoi lors de nos expériences œdométriques de longue durée (une année), le choix s'est porté sur la montmorillonite échangée calcique Ca-SWy2 (Ca étant le cation interfoliaire majoritaire des barrières argileuses) et des solutions métalliques (nitrates de Pb ou Zn) en milieu tamponné à pH égal à 5 (CH_3COOH/CH_3COONa) en présence d'un fond ionique (sel $CaCl_2$). Les résultats obtenus ont montré que les conductivités hydrauliques calculées à partir du débit et de la loi de Darcy présentent des valeurs très faibles, de 10^{-12} à 10^{-13} m/s. Elles sont du même ordre de grandeur (i) que ce soit avec les montmorillonites sodique ou calcique, (ii) et ne varient pas quand l'eau ou la solution tampon est remplacée par des solutions métalliques de nitrate de plomb ou de zinc.

La montmorillonite a conservé ses très bonnes propriétés d'étanchéité lors de l'interaction avec des polluants métalliques, même après une année de percolation continue ce qui est un résultat important pour la durabilité des barrières argileuses de stockage de déchets.

- ✓ **Rétention des métaux**

Les analyses des lixiviats ([Ca^{2+}] ou [Na^+], [Pb^{2+}] ou [Zn^{2+}] selon l'expérience) montrent que la rétention du polluant métallique est totale durant les premiers mois de percolation. Au bout de presque une année, plus de 75% du zinc infiltré est retenu par la galette d'argile, tandis que seulement 30% du plomb infiltré reste piégé (figures 38 et 39). Ces résultats montrent que la montmorillonite est très performante pour fixer le zinc mais moins pour le plomb, qui présente donc un potentiel polluant vis-à-vis de l'environnement.
L'ajout du fond ionique $CaCl_2$ a pour but de stabiliser l'argile et d'empêcher le départ des cations Ca^{2+} interfoliaires : les quantités de Ca^{2+} en sortie sont en effet identiques à celles en entrée donc le calcium n'est ni adsorbé par la galette d'argile ni relargué en solution. Les sites d'adsorption de Ca-SWy2 sont saturés majoritairement par le sodium tout le long de l'infiltration : après 300 jours d'infiltration, 70% de la CEC est occupée par les ions Na^+, 10% par Ca^{2+} et 2% par Zn^{2+} (figure 38). Concernant l'expérience avec le plomb, 60% de la CEC est occupée par Na^+ et seulement 4% par Pb. Ces résultats en conditions dynamiques confirment la sélectivité d'adsorption des cations dans la smectite, où le sodium est adsorbé par échange cationique avec le calcium.

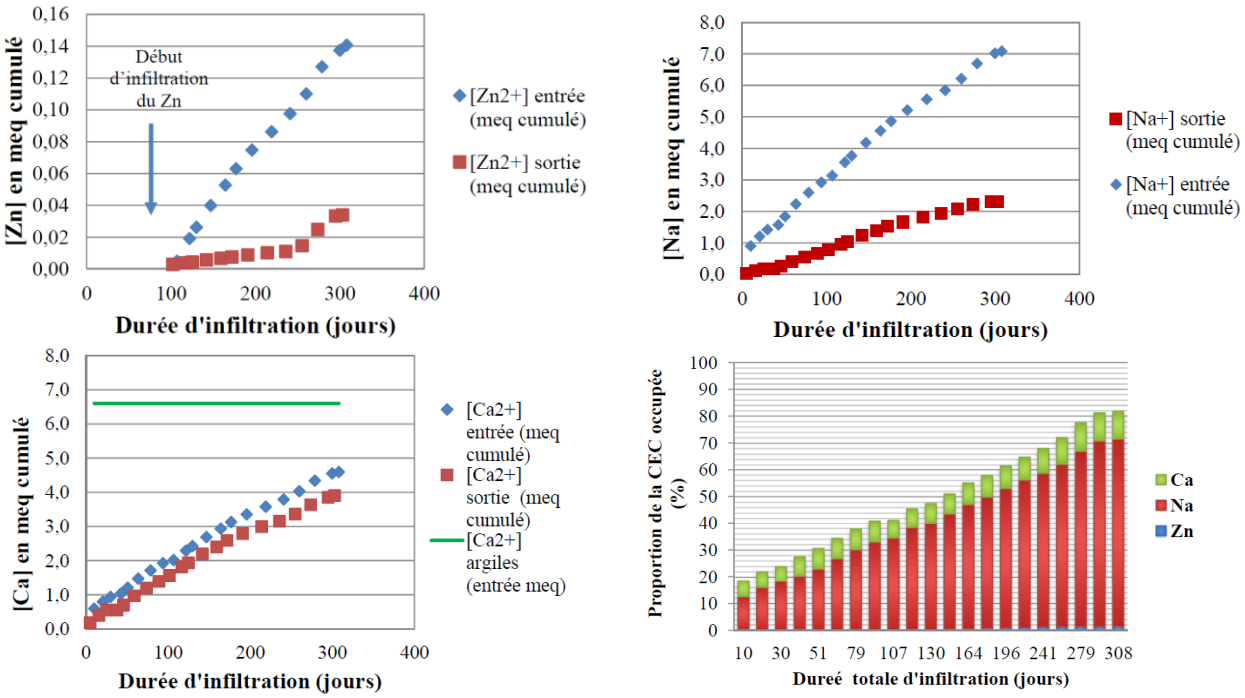


Figure 38 : Evolution des concentrations cumulées en zinc, sodium et calcium dans la solution en entrée et dans le lixiviat. En bas à droite, proportion de la CEC de la galette d'argile Ca-SWy2 occupée par les cations Ca^{2+}, Na^{+} et Zn^{2+} en fonction de la durée totale d'infiltration

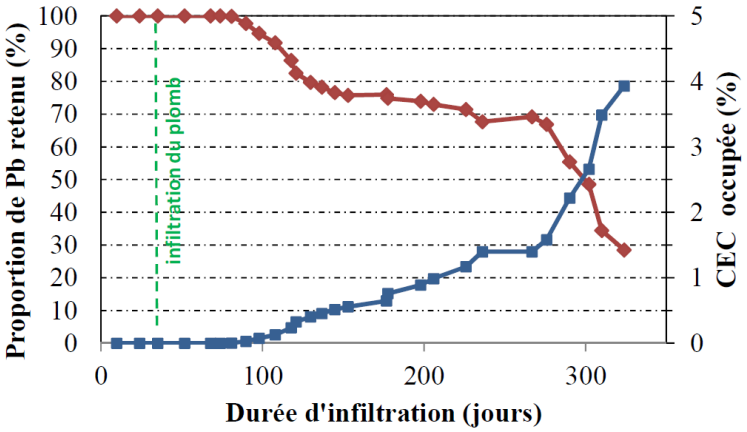


Figure 39 : Proportion de plomb retenu (losanges rouges) par la montmorillonite échangée calcique Ca-SWy2 et de la CEC occupée par le plomb en fonction de la durée totale d'infiltration

A la fin des expériences en œdométrie, une partie des galettes d'argiles compactées est imprégnée sous vide dans de la résine afin d'être consolidée pour permettre leur caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microsonde électronique (figure 40). Les observations au MEB révèlent une fissuration horizontale donc perpendiculaire à la pression d'injection, certainement produite lors de la décompression en fin d'expérience. Les analyses élémentaires selon des profils du haut vers le bas de la galette (sens de l'infiltration) et la cartographie élémentaire à la microsonde montrent que les teneurs en Ca, Na, Pb, Zn sont homogènes dans l'ensemble des galettes d'argile.

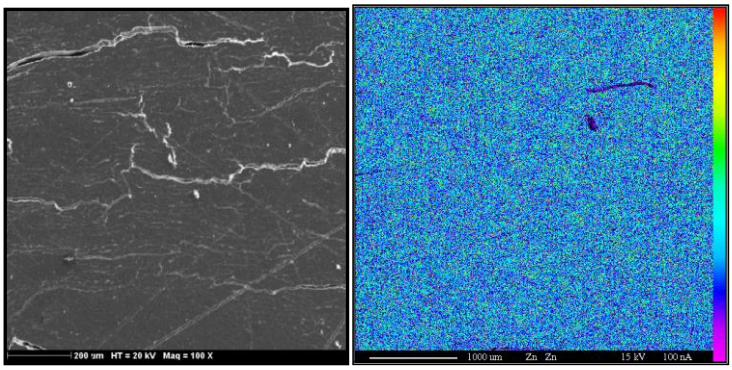
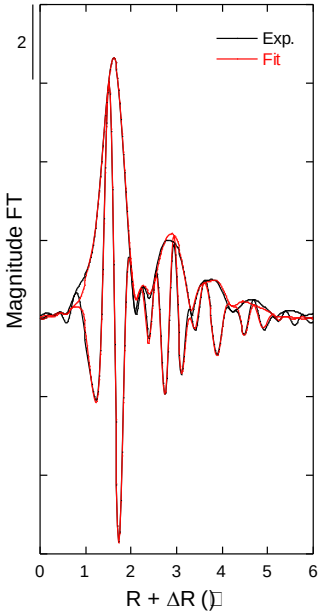


Figure 40 : Centre de la galette d'argile Ca-SWy2 après compaction et percolation pendant 300 jours avec une solution métallique de Zn. A gauche : cliché MEB en électrons secondaires (grossissement x100). A droite : cartographie élémentaire des teneurs en Zn obtenue à la microsonde électronique

L'environnement local du zinc dans l'argile compactée et infiltrée avec une solution de zinc a pu être déterminé par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) (*collaboration avec Farid Juillot et Guillaume Morin, IMPMC*). L'analyse détaillée des données EXAFS indique que le zinc est entouré d'environ 6 voisins oxygène (4,6 ± 20%) ce qui est la signature du zinc en coordinence octaédrique (figure 41). Les seconds et troisièmes voisins sont constitués par des atomes d'aluminium et de silicium à des distances respectives d'environ 3 Å et 3,25 Å. L'analyse des données indique environ 3 voisins aluminium (2,3 ± 20%) et 4 voisins silicium (3.7 ± 20%). Ceci suggère que **le zinc est incorporé dans les sites octaédriques des feuillets alumineux**. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des couches plus lointaines de voisins qui indiquent des contributions d'atomes d'oxygène, d'aluminium et de silicium à des distances en accord avec l'incorporation du zinc dans les sites octaédriques des feuillets alumineux d'un phyllosilicate dioctaédrique.



Path	R (Å)	N	σ^2	ΔE_0
Zn-O	2.05	4.6	0.087	-1.7
Zn-Al	3.00	2.3	0.087	-1.7
Zn-Si	3.25	3.7	0.087	-1.7
MS	4.15	11.6	0.087	-1.7
Zn-O2	4.35	2.0	0.087	-1.7
Zn-Si2	4.47	1.1	0.087	-1.7
Zn-Al2	5.05	2.7	0.087	-1.7

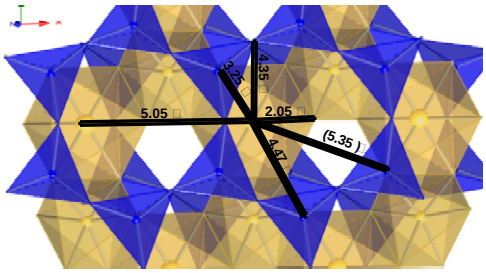


Figure 41 : A gauche, transformée de Fourier. En haut à droite, données EXAFS au seuil K du zinc En bas à droite, représentation schématique d'un phyllosilicate dioctaédrique (cis vacant) avec les distances caractéristiques trouvées à l'issue de l'analyse des données EXAFS au seuil du zinc

✓ **Modélisation géochimique couplée au transport unidirectionnel**

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Christophe Tournassat (BRGM).

Le but de ce travail est de pouvoir modéliser la percolation des polluants métalliques (Pb, Zn) à travers l'argile compactée, afin de mieux appréhender leur cinétique de transfert et leur réactivité avec l'argile. Ce couplage chimie-transport pourra donner des éléments de réponse pour prédire l'évolution des barrières argileuses au contact de lixiviats chargés en polluants métalliques. Pour cela, nous avons utilisé les données des expériences œdométriques de percolation sous pression acquises avec la montmorillonite calcique et des solutions métalliques (Pb ou Zn). Les modélisations sont réalisées à l'aide du code de calcul PHREEQC qui permet de simuler de manière couplée différents mécanismes, d'une part (i) le transfert des solutés d'une colonne unidimensionnelle, par advection (i.e. le soluté se déplace à la même vitesse que l'eau) et par diffusion-dispersion (transferts liés aux gradients de concentration décrits par la loi de Fick), et d'autre part (ii) les réactions de spéciation chimique en solution, de précipitation/dissolution, d'échange cationique et de complexation de surface. La conservation de la masse d'une substance chimique qui est transportée est donnée par l'équation d'advection-dispersion-réaction (Parkurst and Appelo, 1999) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v\frac{\partial C}{\partial x^2} + D_L\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}$$

où C est la concentration dans la solution (moles/kg H_2O), t le temps (s), v la vitesse d'écoulement de l'eau dans les pores (m/s), x la distance (m), q la concentration dans la phase solide (moles/kg H_2O dans les pores) et D_L le coefficient de dispersion hydrodynamique (en m^2/s) avec $D_L = D_e + \alpha_L . v$ où D_e est le coefficient de diffusion effectif et α_L la dispersivité (m).

Le terme $-v\frac{\delta C}{\delta x^2}$ représente le transport advectif, le terme $D_L\frac{\delta^2 C}{\delta x^2}$ représente le transport dispersif et $\frac{\delta q}{\delta t}$ est le changement de la concentration dans la phase solide en raison des réactions.

La galette d'argile est partagée en plusieurs cellules dont le nombre va conditionner la longueur de chaque cellule, x_{cell} (figure 42). Dans un premier temps, les paramètres d'entrée pour le transport réactif ont été déterminés et validés expérimentalement avec un traceur non réactif (ion chlorure) pour s'affranchir du terme de réaction $\frac{\delta q}{\delta t}$: la porosité totale finale Θ (V_{final}/V_{sec}), la section efficace Se (section de l'œdomètre S x Θ), le débit d'infiltration Q, le flux de la section efficace F (Q / Se), le débit dans une cellule Q_{cell} (Q x *nb de cellules* / $V_{eau\ à\ la\ fin}$) le temps nécessaire pour le passage de la solution d'une cellule à l'autre appelé *time step* (1 / Q_{cell}).

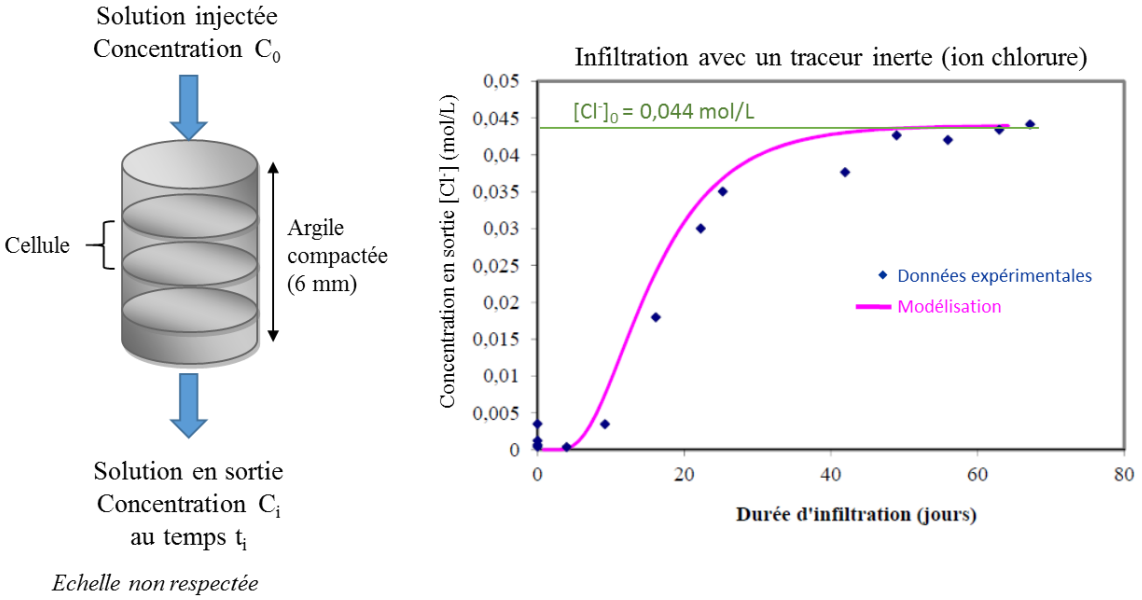


Figure 42 : A gauche, schéma de la colonne où la solution est infiltrée dans une galette d'argile subdivisée en cellules. A droite, expérience d'infiltration avec un traceur inerte sans retard (ion chlorure) : la courbe modélisée (trait continu rose) prend en compte le transport couplant advection et dispersion.

Grâce à ces paramètres, nous avons pu calculer la vitesse d'écoulement de l'eau dans les pores v (x_{cell} / *time step*), soit une valeur de $8{,}8.10^{-9}$ m/s. La dispersivité α_L a pu être obtenue en modélisant la courbe de concentration du traceur en sortie (figure 42 : courbe rose), soit une valeur de $4{,}5.10^{-4}$ m pour un coefficient de dispersion dynamique D_L de $2{,}27.10^{-3}$. La valeur du coefficient de diffusion D_e dans l'argile est extraite de Tournassat and Appelo (2011) : 5.10^{-11} m^2/s.

Dans un second temps, le terme relatif aux réactions entre argile et solution métallique a été pris en compte dans le modèle. Les constantes thermodynamiques décrivant les mécanismes d'adsorption ayant été préalablement définies et validées par les expériences en batch, nous avons pu les injecter dans ce modèle couplé chimie-transport : ces constantes sont la CEC de l'argile pour l'échange cationique, et le nombre de sites forts et faibles pour les mécanismes de complexation de surface. Le modèle reproduit relativement bien l'allure de la courbe expérimentale avec un temps de sortie du zinc (=temps de percée) en bas de l'œdomètre de 117 jours au lieu de 134 jours pour l'expérience. Les teneurs en Zn en sortie, obtenues par le modèle et par l'expérience, n'atteignent pas la teneur infiltrée (0,002 mol/L) au bout de 200 jours et leurs écarts sont acceptables (figure 43).

Le modèle réactif chimie-transport permet de prédire correctement le temps de traversée du zinc à travers l'argile compactée. Il pourrait donc être transposé aux conditions d'une alvéole de stockage de déchets, en termes de dimensions d'une barrière argileuse, de concentration en zinc dans les lixiviats, et pour une durée de plusieurs années. En revanche, concernant le plomb, le modèle donne un temps de percée plus court qu'expérimentalement (37 jours *vs* 80 jours), et doit encore être amélioré.

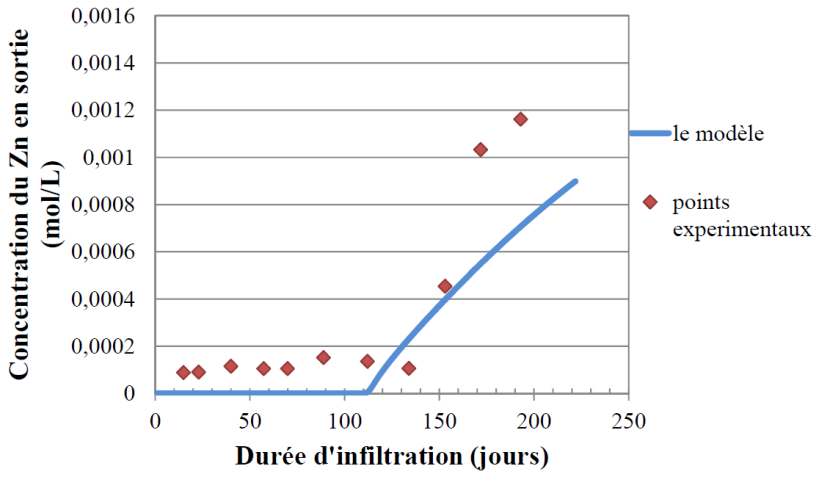


Figure 43 : Concentration du zinc en sortie (mol/L) en fonction de la durée d'infiltration (jours) dans l'argile Ca-SWy2. Losanges rouges : points expérimentaux (analyses des lixiviats). Trait bleu : courbe obtenue par le modèle couplant chimie-transport. La concentration en zinc dans la solution infiltrée (en entrée) de 0,002 mol/L

Que ce soit avec l'eau ou des solutions de polluants métalliques (Pb, Zn), en milieu neutre ou acide, et pour des durées d'infiltration jusqu'à une année, les argiles purifiées étudiées présentent des conductivités hydrauliques très faibles (< 10^{-12} m.s^{-1}), preuve de la pérennité de leur excellente étanchéité, et une très bonne rétention des polluants. Ces argiles pourraient être utilisées comme des membranes géosynthétiques étanches dans les alvéoles de stockage de déchets sur une épaisseur de quelques millimètres uniquement, au lieu des matériaux actuellement utilisées sur une épaisseur d'un mètre.

3.4.3. Simulation de filtres argilo-sableux pour dépolluer les effluents

Cadre de cette recherche :

Thèse de Thomas Thiebault réalisée à l'ISTO de 2012 à 2015 sous la direction de Mohammed Boussafir et le co-encadrement de Lydie Le Forestier et Régis Guégan

Publications issues de cette recherche

Thiebault T. (2015) L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales: processus et applications environnementales. *Doctorat de l'Université d'Orléans, soutenu le 16 décembre 2015*.

Thiebault T., Boussafir M., Guégan R., Le Milbeau C., Le Forestier L. (2016) Clayey-sand filter for the pharmaceuticals removal from wastewater effluent: percolation experiments. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2, 529-538. DOI: 10.1039/c6ew00034g

Après avoir mieux compris les différents mécanismes d'adsorption des produits pharmaceutiques par les smectites grâce à des expérimentations en batch, i.e. en conditions statiques sans renouvellement de la solution (cf 3.3.2.), il nous est apparu pertinent de tester les

capacités de rétention lors d'expérimentations en conditions dynamiques. L'objectif de cette étude était d'évaluer l'efficacité de rétention d'un mélange de 14 produits pharmaceutiques lors de leur percolation dans différents mélanges smectite-sable afin de simuler le fonctionnement de filtres argilo-sableux qui pourraient être envisagés en sortie de STEP. L'adsorbant à sélectionner doit posséder des propriétés hydrodynamiques adéquates en vue d'une application en conditions réelles, i.e. être suffisamment perméable pour permettre l'écoulement des solutions (rôle du sable dans ce filtre), mais pas trop pour permettre la rétention des composés pharmaceutiques (rôle de la smectite). Pour cela, l'influence du cation interfoliaire (Ca^{2+} et Na^{+}) de la smectite SWy2 a été testée ainsi que différents ratios argile/sable. Les résultats expérimentaux ont montré qu'un filtre constitué avec un mélange argile-sable de 5%-95% en masse avec la smectite calcique Ca-SWy2 permettait d'atteindre une conductivité hydraulique ($k = 4{,}8.10^{-8}$ $m.s^{-1}$) cohérente pour une application à l'échelle du terrain. En outre, la diminution de la pression d'injection est favorable pour la rétention des produits pharmaceutiques (efficacité de 45% à 0,2 MPa contre 75% à 0,1 MPa). De plus, nous avons mis en évidence l'influence de la matrice de la solution injectée : ainsi, les composés pharmaceutiques cationiques sont davantage adsorbés dans le cas d'une matrice composée uniquement d'eau ultra-pure, tandis que les composés anioniques sont mieux retenus dans le cas d'une matrice complexe constituée d'effluents provenant d'une STEP. Les produits pharmaceutiques cationiques sont certainement en compétition pour l'adsorption sur l'argile avec les cations organiques ou inorganiques contenus dans l'effluent de la STEP.

Malgré ces variations de rétention, le filtre argilo-sableux peut représenter une solution à bas coût et efficace pour améliorer l'épuration actuelle des effluents des STEP vis-à-vis des contaminants pharmaceutiques.

Chapitre III

Travaux en cours et projet de recherche

Projet de recherche : Réactivité et mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes (CMM) en contexte fortement anthropisé

Une grande partie de mes recherches antérieures s'est attachée à mieux préciser les mécanismes d'adsorption et de transfert des contaminants (qu'ils soient métalliques ou organiques) sur des matériaux modèles que sont les argiles naturelles purifiées ou de synthèse. Les compétences que j'ai acquises pourront être utiles pour les transposer dans des milieux plus complexes que sont les sites contaminés. Cette complexité est liée d'une part à la variabilité des constituants du milieu : diversité des minéraux adsorbants (minéraux argileux, oxy-hydroxydes, sulfures, …), hétérogénéité texturale (granulométrie argileuse à sableuse), « cocktail » de CMM, influence de la matière organique et de la rhizosphère ; et d'autre part à la variabilité des facteurs environnementaux tels que le pH et le potentiel d'oxydo-réduction.

Les deux principales questions scientifiques que je me pose et pour lesquelles je voudrais apporter ma contribution sont les suivantes :

Quelle est l'influence de changements de paramètres environnementaux sur la mobilité et la réactivité des CMM ?

Ce premier questionnement scientifique étant très vaste, j'envisage dans les prochaines années à le décliner selon trois axes principaux :

- Quelle influence du changement du potentiel d'oxydo-réduction lors de la remobilisation des sédiments ?
- Quel impact lors de la variation du pH avec l'ajout d'amendements inorganiques ou organiques dans les Technosols miniers ?
- Quel rôle de la rhizosphère lors d'une mise en place d'un couvert végétal sur un Technosol minier ?

Comment prédire le devenir des CMM en terme de réactivité et mobilité dans des sites contaminés ?

Je souhaite ajouter la dimension temporelle aux trois dimensions spatiales pour appréhender la mobilité et la réactivité des CMM dans des Technosols miniers.

<u>Un point sur les Technosols :</u>

Avant de rentrer dans le détail de mes recherches actuelles et futures, il me semble important de préciser ce qu'est un Technosol. Selon le WRB (World Reference Base for Soil Resources), les Technosols sont des sols urbains et/ou industriels fabriqués par l'homme (Rossiter, 2007). Ces Technosols correspondent aux Anthroposols artificiels du référentiel pédologique (Baize, 2008), ils résultent entièrement de l'activité humaine par des apports de matériaux variés, non pédologiques (déchets, déblais de carrière, résidus miniers, boues…) sur une épaisseur d'au moins 50 cm. L'étude des Technosols est une thématique scientifique très récente (première publication en 2007 avec le mot-clé Technosol) et qui se développe de façon significative depuis ces cinq dernières années (Figure 44). Il reste encore un vaste champ d'investigations pour mieux comprendre le fonctionnement de ces Technosols et je vais essayer d'y apporter ma contribution.

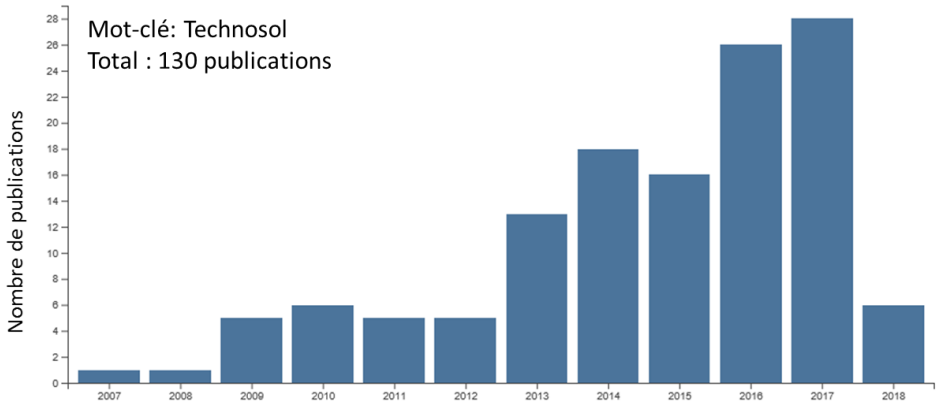


Figure 44 : Evolution du nombre de publications comportant le mot-clé Technosol selon Web of Science (données au 26 janvier 2018)

Cadre de mes activités de recherches:

Mes travaux de recherche actuels et futurs s'appuient/s'appuieront sur plusieurs projets de recherche, soit déjà financés, soit en demande de financement. La question scientifique concernant l'impact du changement d'oxydo-réduction lors de la remobilisation de sédiments sera étudiée dans le **projet RAMSES** (précisé en page 18). Les questions relatives à l'influence des variations de pH lors d'amendements organiques et inorganiques et du rôle de la rhizosphère lors de la mise en place d'un couvert végétal sont/seront développées dans le cadre du **projet PhytoSELECT** que je coordonne (précisé en page 18). Enfin, le devenir des CMM dans ces milieux fortement anthropisés, en d'autres termes l'impact de la pédogenèse des Technosols sur la mobilité et réactivité des CMM sera au cœur des questionnements de la **thèse** que je propose pour octobre 2018. Si elle est financée, cette thèse sera réalisée en collaboration avec le BRGM-D3E et co-encadrée avec Nicolas Devau (géochimiste, spécialiste en modélisation géochimique couplé au transport réactif) et Philippe Bataillard (pédologue, spécialiste des sites contaminés).

1. Remobilisation des métaux dans les sédiments : influence du changement du potentiel d'oxydo-réduction et vers une meilleure compréhension des mécanismes aux interfaces eaux/sédiments

Contexte :

L'augmentation de la contamination des eaux douces par les métaux cause de sérieux problèmes environnementaux dans la plupart des pays industrialisés (Schwarzenbach *et al.*, 2006). Dans les eaux naturelles, de nombreux facteurs sont susceptibles de contrôler la mobilité des métaux, notamment la répartition entre la phase dissoute et solide fortement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, potentiel d'oxydo-réduction). Les contaminants métalliques contenus dans les sédiments fluviatiles peuvent ainsi être soumis à une remobilisation lors de différentes opérations humaines telles que le dragage ou le curage des

cours d'eau. Ces opérations entraînent en effet des conditions aérobies, propices à des réactions oxydantes qui conduisent à une diminution du pH et une augmentation du potentiel redox. Le pH et le potentiel redox sont considérés comme les facteurs clés pour gouverner la mobilité des métaux (Calmano *et al.*, 1983 ; van den Berg *et al.*, 2001). Le potentiel redox des sédiments peut atteindre des valeurs très basses de -300 mV en conditions réductrices et, au contraire, des valeurs élevées de +400 à +700 mV en conditions oxygénées (Patrick *et al.*, 1996).

Objectif :

L'objectif de ce projet pluridisciplinaire est d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes qui contrôlent la distribution des contaminants métalliques entre les eaux et les sédiments fluviatiles à partir de zones identifiées potentiellement à risque à l'échelle régionale (i.e. zones avec d'accumulations élevées de sédiments couplées avec la présence suspectée de contaminants métalliques). L'approche expérimentale et la triple caractérisation minéralogique / organique / isotopique constituent le cœur de ce projet. Le but est de (i) caractériser les phases porteuses organiques et inorganiques des métaux (Pb, Zn, Cu) dans les sédiments, (ii) comprendre les processus de remobilisation de ces contaminants métalliques à la faveur de changements des conditions du milieu lors de la remise en suspension des sédiments et (iii) caractériser les fractionnements isotopiques (Zn, Cu) induits lors de ces processus.

Méthodologie :

La première étape de ce projet est mise en œuvre par le bureau d'études Géo-Hyd dont la méthodologie est basée sur l'analyse multicritère de cartographie SIG (Système d'Informations géographiques). Je ne suis pas impliquée dans cette tâche, je vais tout de même la décrire succinctement car cette première étape est essentielle dans la démarche générale du projet. L'objectif de cette analyse multicritère est de définir un nombre restreint de sites potentiels (une dizaine) à l'échelle de la Région Centre Val-de-Loire. Pour cela, les paramètres pris en compte sont la proximité de zones avec présence potentielle de métaux (sites et sols pollués, industries, rejets divers identifiés), les zones d'accumulation maximale de sédiments (carte des intensités d'érosion, du relief, des pentes), le réseau hydrographique (présence de méandres qui favorisent l'accumulation de sédiments), la présence de matière organique et les débits des cours d'eau. Après cette pré-sélection d'une dizaine de sites potentiellement à risque, je suis complètement impliquée dans les étapes suivantes. Le choix définitif du site pilote se fera après validation par une analyse complète des sédiments prélevés dans la dizaine de sites pré-sélectionnés. Le site retenu devra répondre aux critères suivants : fortes teneurs en métaux dans les sédiments et granulométrie favorable (matières fines), mais aussi être accessible et représentatif à l'échelle régionale. Il sera ensuite nécessaire de déployer sur le terrain sélectionné une méthodologie de prélèvement de sédiments et de conservation car en milieu anoxique et réduit. Ensuite, il faudra conceptualiser et définir un dispositif expérimental qui reproduise au laboratoire les effets de la remise en suspension des sédiments dans un cours d'eau (aspects mécaniques et physico-chimiques) : des expériences en batch apparaissent comme la solution la plus adaptée car elles se caractérisent par un rapport liquide/solide élevé, ce qui se rapproche le plus des échanges dissous/sédiments, en termes d'intensité et de cinétique, qui ont lieu dans les rivières en milieu naturel. Puis il faudra définir précisément les paramètres clés à faire varier (Eh, O_2, pH). Les expérimentations seront mises en œuvre au niveau de la plateforme expérimentale PRIME (Plateforme pour la Remédiation et l'Innovation au service de la Métrologie Environnementale) du projets PIVOTS et hébergée au BRGM (https://www.plateformes-pivots.eu/plateforme/prime).

Dans la littérature, cette approche expérimentale en batch en faisant varier le potentiel redox est souvent couplée à des extractions séquentielles pour investiguer les changements sur la

mobilité des contaminants métalliques. La majorité des études utilise en effet les extractions séquentielles pour connaître la distribution des métaux dans les différentes fractions (soluble, échangeable, réductible, oxydable, résiduelle…) des sédiments et donc avoir des éléments de réponse quant à la spéciation et la disponibilité des métaux (par ex : Zoumis *et al.*, 2001 ; Popenda *et al.*, 2014 ; Ferronato *et al.*, 2015). **L'originalité de notre étude est de coupler une caractérisation chimique et minéralogique classique avec une caractérisation isotopique (Pb, Zn, Cu).** Les signatures isotopiques sont reconnues comme traceurs environnementaux pour identifier les sources de Pb, Zn et Cu dans des milieux anthropisés. Ainsi, des signatures isotopiques contrastées ont été mises en évidence entre les différentes sources anthropiques de Pb des aérosols (Carignan *et al.*, 2005), entre le Zn géogénique et le Zn anthropique dans des sols proches d'aciéries (Juillot *et al.*, 2011), mais ces signatures isotopiques entre le métal naturel et le métal anthropique sont parfois trop proches pour pouvoir identifier la source (Bigalke *et al.*, 2010a). D'autre part, les signatures isotopiques peuvent aussi être fractionnées lors d'interactions chimiques avec des minéraux ou des substances biologiques. Par exemple, ces fractionnements peuvent avoir lieu lors d'adsorption de Zn sur des phyllosilicates (Guinoiseau *et al.*, 2016), lors de la complexation de Cu avec les acides humiques (Bigalke *et al.*, 2010b). Ainsi, la caractérisation isotopique de nos échantillons de sédiments avant et après leur remise en suspension par expérimentation sera réalisée au BRGM par ICP-MS-MC (spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et multi-collection) Neptune : les isotopes du Pb permettront de tracer les sources de leurs phases porteuses, les isotopes du Zn pourront tracer les processus d'adsorption/désorption, tandis que les isotopes du Cu pourraient tracer les effets liés aux changements d'oxydo-réduction.

2. Mobilité et réactivité des contaminants métalliques et métalloïdes dans le continuum sol-eau-rhizosphère : application à la phytostabilisation

2.1. Contexte

La reconquête des friches industrielles est maintenant une évidence pour les collectivités et les industriels, due à la pression foncière, à l'opportunité de redynamiser un secteur économique, à la préservation de la biodiversité et des espaces naturels. Une des techniques de gestion de ces sites contaminés consiste en leur re-végétalisation dans le but de favoriser la pédogenèse et provoquer la transformation des résidus contaminés en Technosols. On parle alors de **phytoremédiation** qui se réfère à l'application des sciences et technologies pour étudier les problèmes de sols contaminés et proposer des solutions basées sur les plantes et leurs microorganismes associés (Mench *et al.*, 2009). Il s'agit d'une technique alternative aux traitements intrusifs et intensifs (ex : excavation, traitements physico-chimiques), prometteuse pour la restauration écologique de sites contaminés aux métaux sur de grandes surfaces (Ali *et al.*, 2013 ; Mahar *et al.*, 2016), comme c'est le cas des anciens sites miniers. La phytoremédiation est également attendue pour présenter un coût de traitement moindre que les techniques intrusives.

La phytoremédiation se décline ainsi en (Favas *et al.*, 2014 ; figure 45):

(i) phytodégradation : cas des contaminants organiques qui sont dégradés ou minéralisés à l'intérieur des cellules de la plante par des enzymes spécifiques,

(ii) phytovolatilisation : cette technique repose sur la capacité de certaines plantes à absorber et volatiliser certains composés inorganiques (en particulier Hg, Se, As) et organiques

(iii) phytoextraction : cela comprend l'absorption des contaminants par les racines puis leur translocation et leur accumulation dans les parties aériennes de la plante ; cette technique est surtout appliquée pour les métaux et elle utilise des plantes hyper-accumulatrices qui ont la capacité de stocker des teneurs élevées en métaux spécifiques (Cu et/ou Zn et/ou Ni et/ou Pb) dans leurs tiges et feuilles (de 0,01 à 1% en masse sèche)

(iv) phytostabilisation

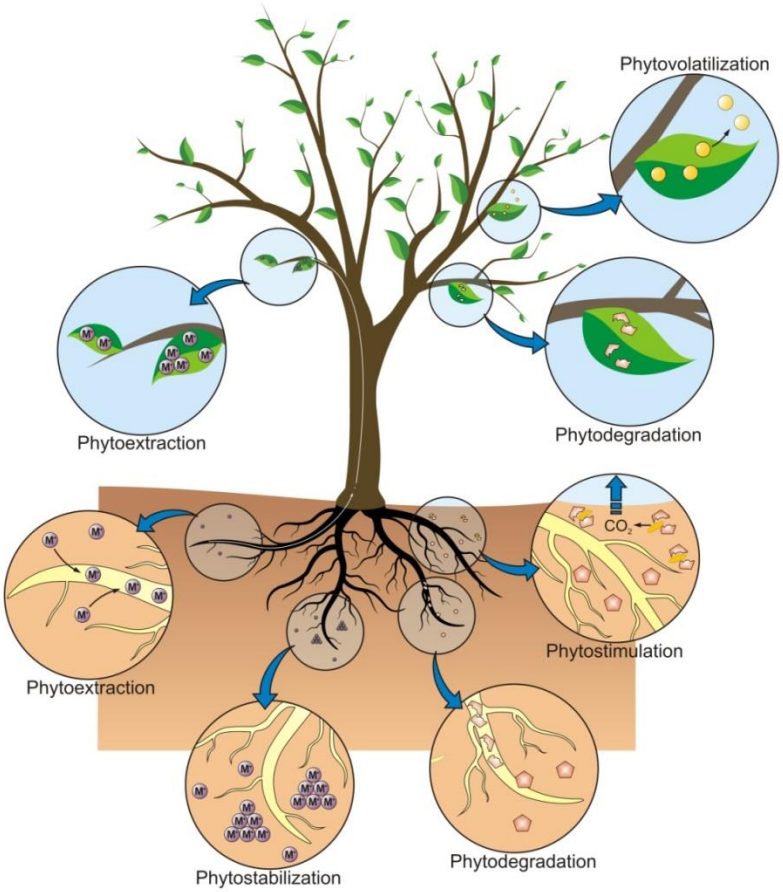


Figure 45 : Représentation schématique des stratégies de phytoremédiation (d'après Favas *et al.*, 2014)

Dans mon projet de recherche, l'accent sera mis sur la **phytostabilisation**, qui conduit à l'**immobilisation *in situ* des métaux et métalloïdes dans les sols contaminés**, **en réduisant la fraction disponible de ces contaminants,** notamment au niveau de la **rhizosphère**, et donc

en diminuant les risques liés à leur lixiviation, écotoxicité, absorption par les plantes et exposition humaine.

2.2. Objectif et approche méthodologique

Le principal objectif de ce projet de recherche est de contribuer à une meilleure compréhension des **processus biogéochimiques** contrôlant la réactivité et la mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes (CMM) dans le continuum sol-eau-rhizosphère-plante. Le verrou scientifique majeur est la compréhension des mécanismes aux interfaces permettant de stabiliser ces contaminants à l'aide des supports solides (solides minéraux sous influence des processus microbiologiques et physico-chimiques et solides organiques).

Afin d'apporter des éléments de réponse à cette question scientifique, j'ai choisi une démarche basée sur une **expérimentation multi-échelles**, pouvant être associée à des observations de **terrain**, et couplée à des **analyses chimiques, minéralogiques et microbiologiques**, le tout étant associé à des travaux de **modélisation mécaniste** (figure 46).

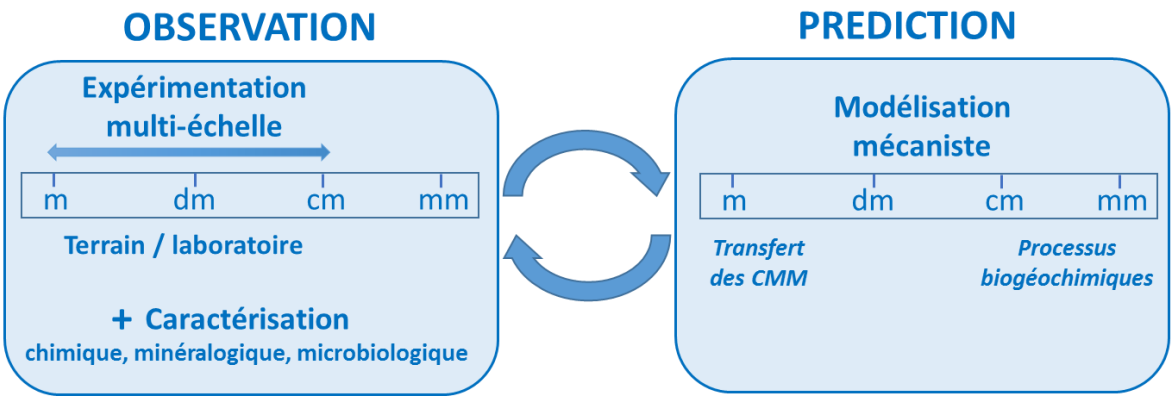


Figure 46 : Représentation schématique de ma démarche scientifique

Les données chimiques, minéralogiques et microbiologiques acquises lors des observations aux différentes échelles permettront d'alimenter un modèle mécaniste chimie-transport afin de prédire à plus long terme la réactivité et la mobilité des CMM dans les Technosols. En retour, ce modèle devra ensuite être validé après confrontation des résultats de simulation avec les observations du terrain et des expériences.

Afin de mieux préciser la démarche expérimentale qui sert de fil conducteur pour mes recherches actuelles et futures, je propose cette représentation schématique (figure 47). A l'échelle centimétrique, des expériences en microcosmes seront réalisées en ne faisant varier à chaque fois qu'un seul paramètre, afin d'identifier l'effet de celui-ci sur la réactivité des CMM (cf paragraphe 2.3. dans le cas des amendements). A l'échelle décimétrique, des expériences en pots avec des plantes sélectionnées seront menées afin de mettre en évidence le rôle de la rhizosphère (cf paragraphe 2.4.). Enfin, à l'échelle métrique, quelques expériences judicieusement choisies seront mises en œuvre en utilisant le(s) mésocosme(s) instrumenté(s) de PRIME (cf figure 15 de ce manuscrit). Ainsi, le transfert et la réactivité des CMM à l'échelle métrique pourront être évalués au laboratoire lors de ces expériences en mésocosme mais aussi sur le terrain lors d'observations de profils de Technosols (cf paragraphe 2.5.). Outre cette variabilité d'échelle spatiale, les expérimentations auront également une variabilité temporelle : de quelques semaines pour les expériences en microcosmes jusqu'à une année environ pour les expériences en mésocosme.

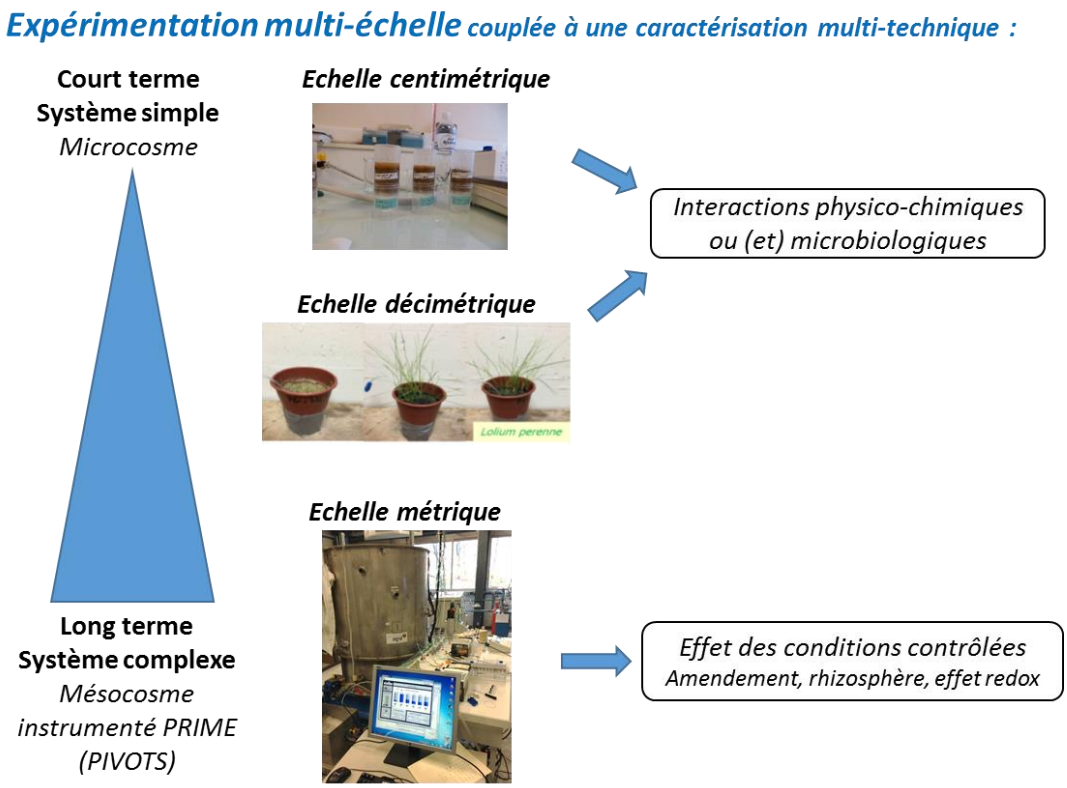


Figure 47 : Représentation schématique de ma démarche expérimentale

2.3. Impact des amendements sur la réactivité et la mobilité des CMM

Pour améliorer la phytostabilisation, il est souvent judicieux d'avoir recours à des **amendements** organiques et inorganiques. Cette approche de phytoremédiation est appelée la **phytostabilisation assistée**. Mes premiers travaux de recherche dans cette thématique ont porté sur la mobilité et la phytodisponibilité du cuivre de sols sableux de surface contaminés au Cu et au CCA (Cr, Cu, As) d'un ancien site de traitement du bois. L'étude a mis en évidence l'influence d'amendements minéraux basiques (laitiers) sur le fractionnement et l'écodynamique du cuivre dans ces Technosols (Le Forestier *et al.*, 2017). Dans cette continuité, mes recherches actuelles et futures portent sur la réactivité et la mobilité des CMM dans les Technosols miniers dans un contexte de revégétalisation, et se situent dans le cadre du projet PhytoSELECT. Ce projet s'appuie sur le site pilote de Pontgibaud (Puy-de-Dôme) qui est une ancienne mine à gîtes filoniens de galène argentifère avec pyrite, sphalérite, et sur lequel le DPSM (Département de Prévention et de Sécurité Minière) du BRGM développe un plan de gestion environnementale. Les principaux contaminants sont l'arsenic, le plomb, et dans une moindre mesure le zinc et le cadmium.

Ainsi, dans ce contexte de phytostabilisation aidée, ma démarche consiste à (i) rechercher et à quantifier l'efficacité d'amendements organiques et inorganiques permettant de diminuer la biodisponibilité des CMM *in situ* et de limiter le transfert de ces contaminants vers les parties aériennes des végétaux, et (ii) apporter des éléments de réponse sur les processus (bio)géochimiques responsables. Cet axe de recherche sera réalisé à l'échelle centimétrique à l'aide de **microcosmes**.

Les **amendements organiques** ont comme premier rôle d'aider à la croissance des plantes et aussi à fonctionnaliser les Technosols (fonction de pédogenèse), ils vont subir dans les sols des transformations d'ordre biologique et géochimique (biodégradation, production de molécules organiques simples, minéralisation). Les phases minérales préexistantes peuvent ainsi être modifiées et conduire à de nouvelles phases minérales (par ex, suite au changement du potentiel d'oxydoréduction). Les bactéries initialement présentes dans le Technosol et celles apportées par les amendements organiques sont susceptibles de modifier la mobilité des CMM de manière directe (transformation des CMM) ou indirecte (modification des phases porteuses ou des conditions micro-environnementales). Il faudra être vigilant car la matière organique (MO) ajoutée entraine souvent la remobilisation de l'arsenic provoquée par la compétition entre les arséniates et la MO dissoute pour les mêmes sites d'adsorption ou à cause de la nature souvent alcaline de cette MO (Bauer and Blodau, 2006). La MO peut stimuler des bactéries qui réduisent le fer présent dans les minéraux du Technosol et libèrent ainsi des contaminants, comme l'arsenic et les métaux divalents, associés au fer. De plus, la matière organique peut complexer les métaux et les rendre plus solubles, former des complexes organiques arséniés mobiles ou réduire les arséniates en arsénites, forme d'As plus soluble dans l'eau porale du sol.

En complément, des **amendements inorganiques** judicieusement choisis seront ajoutés et leur influence sur la mobilité des CMM sera étudiée. Les amendements minéraux peuvent agir positivement (Kumpiene *et al.*, 2008) :

- en augmentant le pH du sol ce qui entraîne une diminution de la mobilité des métaux divalents (ex : Pb^{2+}, Zn^{2+}). Ainsi, l'ajout de chaux, carbonates ou laitiers contribuent à la précipitation de ces CMM
- en favorisant les réactions chimiques de complexation de surface, telles que celles de métaux divalents Me^{2+} et d'As sur des surfaces d'oxydes métalliques X non chargées :
  $\equiv XOH^0 + Me^{2+} \rightarrow \equiv XOMe^+ + H^+$
  $\equiv XOH^0 + AsO_4^{3-} \rightarrow \equiv XOHAsO_4^{3-}$
- en favorisant la co-précipitation des métaux avec des oxydes métalliques secondaires (ex : $MnPbO_3$, $FeAsO_4.2H_2O$),
- en modifiant la spéciation des CMM (ex : As^{3+} mobile en As^{5+} insoluble)

Cependant, la contamination des sites contaminés aux CMM est dans la majorité des cas concernée par un « cocktail » de CMM. Ainsi, bien que les CMM puissent en général être retenus par les amendements de type oxydes métalliques grâce à leurs propriétés d'adsorption, ces amendements ne conviennent pas pour tous les CMM (Komárek *et al.*, 2013) : par exemple, les oxydes de manganèse sont très efficaces pour retenir Pb, mais ne sont pas adaptés pour stabiliser Cr, à cause de leurs fortes propriétés d'oxydation. En outre, l'ajout d'amendements inorganiques dans des sols contaminés peut avoir un effet contrasté sur le devenir de chacun de ces CMM en fonction de leur nature. Ainsi, le fer zérovalent réduit efficacement la mobilité et la biodisponibilité de l'arsenic, mais n'est pas adapté pour stabiliser le cuivre. Par exemple, l'ajout de seulement 1% en masse de Fe^0 (sous forme de grenaille de fer) peut abattre l'As mobile dans les eaux porales jusque 98% et 84% dans les pousses de plantes mais les fractions de Cu échangeable et biodisponible restent élevées (Kumpiene *et al.*, 2006). L'autre cas concerne les amendements qui augmentent le pH du sol avec stabilisation des métaux divalents (ex : l'ajout de chaux fait précipiter Pb^{2+} en $Pb(OH)_2$) mais simultanément entrainent une plus forte solubilisation de l'arsenic !

Quelques études ont mis en évidence des résultats prometteurs sur la **combinaison** d'amendements organiques et inorganiques pour réduire à la fois la mobilité des métaux et des métalloïdes. Par exemple, la phytostabilisation aidée à base de sulfate de fer et de compost est

appropriée dans le cas d'un site contaminé par As et Cu (Fresno *et al.*, 2018) : les oxydes de fer nouvellement formés à partir de $FeSO_4$ semblent contrôler la dynamique de l'As, en empêchant sa solubilisation par la matière organique.

2.4. Impact de la rhizosphère sur la réactivité et la mobilité des CMM

Un focus de mon projet de recherche sera également établi sur la **rhizosphère**, à savoir les quelques millimètres de sol entourant les racines des plantes et influencés par leur activité biologique. Ce compartiment spécifique du sol est un système très dynamique caractérisé par des boucles de rétroaction entre les caractéristiques du sol, les processus racinaires et la dynamique de la population microbienne associée. La rhizosphère correspond en effet à un micro-environnement géochimique influencé par l'activité des plantes : respiration, exsudats racinaires composés d'acides organiques et de sidérophores (peptides ayant une très forte affinité pour Fe^{3+}) et des microorganismes (minéralisation de la matière organique, …). Cette activité influence très localement la mobilité des éléments en trace métalliques (ETM) et donc des CMM. Cette influence est à la fois directe (précipitation, complexation, absorption des ETM) et indirecte (effets rhizosphériques sur le pH et le potentiel redox, dissolution de minéraux etc). En particulier, les mécanismes à l'origine du changement de pH à proximité des racines ont été décrits par Hinsinger *et al.* (2003). L'influence des processus rhizosphériques sur la mobilité, la disponibilité et la toxicité des CMM dans les sols est basé, en particulier, sur le rôle des associations racines-mycorhizes-bactéries dans la transformation de ces métaux. Leur étude est donc un enjeu majeur pour comprendre l'écodynamique des contaminants métalliques en contexte de phytostabilisation aidée. En effet, pour ce dernier point, les conditions du sol changent rapidement au niveau de la rhizosphère.

Lors de la phytostabilisation assistée, le choix des plantes pour re-végétaliser le site contaminé est crucial. Ainsi, simultanément à l'étude des Technosols miniers sélectionnés, une analyse des organismes autotrophes déjà présents sur le site devra être réalisée pour identifier les espèces végétales qui seront testées lors des expériences en pots et mésocosmes, puis, selon les résultats obtenus, qui pourront être retenues pour re-végétaliser le site. Cette analyse permettra de promouvoir l'utilisation d'espèces endogènes limitant les risques pour la biodiversité des écosystèmes entourant le site d'étude.

2.5. Impact de la pédogenèse sur la réactivité et le transfert des CMM : approche par un diagnostic 4D d'un Technosol minier

<u>Contexte</u> :

La mobilité et la réactivité des CMM doivent certes être mieux comprises à court terme (échelle saisonnière) lors de modifications des paramètres environnements sous l'effet d'amendements, de mise en place de la rhizosphère. Cependant, pour aller plus loin, il faudra apporter des éléments de réponse quant au **devenir à plus long terme de ces CMM** dans ces Technosols miniers en cours de formation. Cette question est au cœur de la thématique de la gestion des résidus miniers, avec une démarche d'anticipation de possibles effets néfastes de ce système contaminé sur l'environnement. En effet, l'application de la phytoremédiation n'a pas encore été correctement évaluée : il est supposé que la re-végétalisation réduit le départ de colloïdes par érosion éolienne, hydrique ou gravitaire, mais son action sur la mobilité des CMM n'est pas encore comprise. L'action des organismes autotrophes sur la physico-chimie des

Technosols peut augmenter la mobilité des CMM notamment en modifiant le pH, le potentiel redox ou à travers l'introduction de composés organiques de faibles poids moléculaires favorisant la formation de complexes organo-métalliques dont la mobilité est plus élevée que celle des contaminants seuls. A l'inverse, la présence des organismes autotrophes peut limiter la mobilité des CMM en favorisant la formation de nouveaux constituants sur lesquels ces contaminants peuvent venir s'adsorber tels que les hydroxydes de fer amorphes ou la matière organique solide.

Depuis quelques années, les Technosols développés sur des friches industrielles commencent à être étudiés (par ex, Zikeli *et al.*, 2002 ; Howard and Olszewska, 2010). Ainsi, le profil d'un Technosol développé depuis environ 50 ans sur une ancienne aciérie a été caractérisé et une évolution pédogénétique possible a été proposée (Huot *et al.*, 2013). Dans les premiers stades, la pédogenèse de ce Technosol semble plus rapide que celle d'un sol naturel (Andosol), due aux résidus finement divisés favorables à l'altération comparativement aux roches. Mais elle peut être ralentie selon les propriétés physiques (forte rétention en eau) et chimiques (cas d'un pH élevé) de ce nouveau sol. La variabilité et la distribution de la matière organique (naturelle *versus* anthropique) le long de ce profil ont également été décrites, et des éléments de réponse ont été apportés sur la préservation de la matière organique (Huot *et al.*, 2014). Une étude récente a proposé un cadre pour aider à la modélisation de la pédogenèse des Technosols (Leguédois *et al.*, 2016) : en se basant sur 18 modèles sélectionnés, cette publication définit les caractéristiques de cette pédogenèse particulière, et décrit les besoins pour sa modélisation, en se basant sur les concepts généraux de la pédogenèse (décrits dès 1941 par Jenny) et sur les outils de modélisation. Il s'avère ainsi nécessaire de se baser sur les modèles axés sur les processus de fonctionnement des sols en y ajoutant les propriétés particulières des matériaux anthropiques. Parmi les modèles biogéochimiques, deux au moins ont été utilisés pour les Technosols : MINTEQ a été utilisé pour évaluer le relargage de contaminants métalliques d'un Technosol développé à partir de cendres de fonderie (Rennert *et al.*, 2011), tandis que HYDRUS-1D a été appliqué pour estimer l'évolution des caractéristiques hydrauliques de différents Technosols (Technosol construit : Séré *et al.*, 2012 ; Technosols urbains : Cannavo *et al.*, 2014 ; Kodešová *et al.*, 2014).

Objectif :

Le principal objectif est de mieux comprendre la **formation, le fonctionnement et l'évolution des Technosols miniers**. En ce sens, il est nécessaire d'acquérir une compréhension de l'hétérogénéité spatiale de ces sites ainsi que de leur évolution au cours du temps, permettant de réaliser un diagnostic 4D (3 dimensions spatiales + temps). L'originalité de ce projet de recherche réside dans la détermination et la hiérarchisation des mécanismes régulant la réactivité et le transfert des CMM d'un Technosol minier en contexte de phytostabilisation, par une **approche combinant expérimentation multi-échelle et modèle numérique mécaniste.** Dans ces systèmes complexes de site contaminé, il sera en effet primordial de hiérarchiser les paramètres environnementaux, c'est-à-dire définir ceux qui vont gouverner le transfert des CMM. Ainsi, quand deux modifications du milieu ont des effets antagonistes (par exemple, baisse ou hausse du pH), quelle est celle qui va être prépondérante et déterminer la mobilité des CMM ?

Méthodologie :

A l'échelle du mésocosme de la plateforme PRIME, le monitoring biogéochimique complet des différents compartiments (eau, gaz, solide) permet de quantifier le transfert vertical du carbone et des CMM lié aux flux hydriques, en fonction du type de couvert végétal, du type d'amendement et des conditions de saturation en eau. La réactivité et la mobilité des CMM

seront étudiées tout le long de la colonne et en fonction du temps : (i) proche de la surface, dans la zone affectée par la rhizosphère et les amendements (rôle des microorganismes et de la matière organique), (ii) dans la zone non saturée permanente de la colonne (conditions oxydantes), et (iii) en bas de colonne dans la zone saturée en permanence (conditions réductrices).

L'ensemble des résultats acquis aux différentes échelles dans des conditions contrôlées et choisies fournira un important jeu de données, notamment au niveau de la géochimie des eaux et de la minéralogie, et servira de paramètres d'entrée pour modéliser les principaux processus identifiés (adsorption sur des sites spécifiques des minéraux, complexation avec la matière organique, précipitation de nouvelles phases minérales, solubilisation, réactivité au niveau de la rhizosphère). Un modèle de transport réactif sera ainsi construit pour modéliser la mobilité des CMM au sein d'un Technosol revégétalisé ainsi que son évolution au cours de la pédogenèse de ce sol. Différents codes de calculs de transport réactifs tels que MIN3P, MARTHE-PHREEQC pourront être utilisés. Une attention particulière sera portée à la description et à la simulation du continuum plante-sol-zone non saturée pour décrire correctement l'hétérogénéité spatiale présente à différentes échelles (rhizosphère, profil de sol, hétérogénéité anisotropique) au sein du profil de sol. L'outil ainsi développé sera utilisé pour tester différentes évolutions possibles de la mobilité des CMM au sein du Technosol étudié suivant les méthodes de gestion employée sur le site (re-végétalisation, type d'amendement apporté, …).

Références

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. *Water Research* 37, 1619- 1627.

Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (2016) Déchets - Chiffres clés. Edition 2016. 96 pages. www.ademe.fr

Ali H., Khan E., Sajad M.A. (2013) Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. *Chemosphere* 91, 869-881.

Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A. (2003) Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. Clays and Clay Minerals 51, 475-480.

Amokrane A., Comel C., Véron J. (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research* 31, 2775- 2782.

Astrup T., Dijkstra J.J., Comans R.J., Van der Sloot H., Christensen T.H. (2006) Geochemical modeling of leaching from MSWI air-pollution-control residues. *Environmental Science and Technology* 40, 3551-3557.

Auboiroux M., Baillif P., Touray J.C., Bergaya F. (1996) Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: preliminary results. *Applied Clay Science* 11, 117-126.

Baize D., Girard M.C. (2008) Référentiel pédologique. Association Française pour l'Etude des Sols. Editions Quae. 405 pages.

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373-380.

Bauer M., Blodau C. (2006) Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soil and sediments. *Science of the Total Environment* 354, 179-190.

Bayuseno A.P., Schmahl W.W. (2011) Characterization of MSWI fly ash through mineralogy and water extraction. Resources Conservation and Recycling 55, 524-534.

Behera S.K., Oh S.Y., Park H.S. (2012) Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology* 9, 85-94.

Bergaya F., Vayer M. (1997) CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* 12, 275-280.

Bickmore B.R., Rosso K.M., Nagy R.T., Cygan R.T., Tadanier C.J. (2003) Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: implications for acid-base reactivity. *Clays and Clay Minerals* 51, 359-371.

Bigalke M., Weyer S., Kobza J., Wilcke W. (2010a) Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6801-6813.

Bigalke M., Weyer S., Wilcke W. (2010b) Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environmental Science & Technology* 44, 5496-5502.

Bollhöfer A., Rosman K.J.R. (2001) Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1727-1740.

Bolt G.H. (1982) Thermodynamics of cation exchange. In: G.H. Bolt (Ed.), *Soil chemistry B. Physico-chemical models*. Elsevier, Amsterdam, p. 27-46.

Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M. (2007) Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 312, 297-310.

Bradbury M.H., Baeyens B. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 223-248.

Bradbury M.H., Baeyens B. (1999) Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 325-336.

Bradbury M.H., Baeyens B. (2005) Modelling the sorption of Mn(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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 875-892.

Brigatti M.F., Corradini F., Franchini G.C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. (1995) Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions. *Applied Clay Science* 9, 383-395.

Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.

Cadars S., Guégan R., Garaga M.N., Bourrat X., Le Forestier L., Fayon F., Vu Huynh T., Allier T., Nour Z., Massiot D. (2012) New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chemistry of Materials* 24, 4376-4389.

Cahill C.A., Newland L.W. (1982) Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 11, 227-239.

Calmano W., Förstner U. (1983) Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Science of the Total Environment* 28, 77-88.

Cannavo P., Vidal-Beaudet L., Grosbellet C. (2014) Prediction of long-term sustainability of constructed urban soil: impact of high amounts of organic matter on soil physical properties and water transfer. *Soil Use and Management* 30, 272-284.

Carignan J, Libourel G, Cloquet C, Le Forestier L. (2005) Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science & Technology* 39, 2018-2024.

Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (2004) Emissions dans l'air en France. http://www.citepa.org/pollution/index.htm.

Chang P.H., Jiang W.T., Li Z., Kuo C.Y., Jean J.S., Chen W.R., Lv G., (2014) Mechanism of amitriptyline adsorption on Ca-montmorillonite (SAz-2). *Journal of Hazardous Materials* 277, 44-52.

Chen Y., Zhou A., Liu B., Liang J. (2010) Tramadol hydrochloride/montmorillonite composite: preparation and controlled drug release. *Applied Clay Science* 49, 108-112.

Chipera S.J., Bish D.L. (2001) Baselines studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals* 49, 398-409.

Churchman G.J., Gates W.P., Theng B.K.G., Yuan G. (2006) Clays and clay minerals for pollution control. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Ed.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, p. 625-675.

Dähn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M.L., Baeyens B., Bradbury M.H., Chateigner D. (2003) Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: a polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1-15.

De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., Van Den Heuvel A., Osinga T.J. (1966) The t-curve of multimolecular N_2 adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 21, 405-414.

De Boom A., Degrez M. (2012) Belgian MSWI fly ashes and APC residues: a characterization study. *Waste Management* 32, 1163-1170.

Delattre-Louvel F., Lapeyre C., Striullou R., Arnold M. (1993) Retention mechanisms for toxic cations using artificial confinement barriers of clay-cement mixtures. *Engineering Geology* 34, 151-158.

Eighmy T.T., Eusden J.D., Krzanowski J.E., Domingo D.S., Stämpfli D., Martin J.R., Erickson P.M. (1995) Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environmental Science and Technology* 29, 629-646

Eighmy T.T., Kosson D.S. (1996) U.S.A. national overview on waste management. *Waste Management* 16, 361-366.

Favas P.J.C., João Pratas J., Varun M., D'Souza R., Paul M.S. (2014) Phytoremediation of soils contaminated with metals and metalloids at mining areas: potential of native flora. *Environmental risk assessment of soil contamination*, Chapter 17, p. 485-517. doi: 10.5772/57469

Ferronato C., Vianello G., Vittori Antisari L. (2015) Heavy metal risk assessment after oxidation of dredged sediments through speciation and availability studies in the Reno river basin, Northern Italy. *Journal of Soils and Sediments* 15, 1235-1245

Fresno T., Moreno-Jimenez E., Zornoza P., Penalosa J.M. (2018) Aided phytostabilisation of As- and Cu-contaminated soils using white lupin and combined iron and organic amendments. *Journal of Environmental Management* 205, 142-150.

Furuya K., Miyajima Y., Chiba T., Kikuchi T. (1987) Elemental characterization of particle size-density separated coal fly ash by spectrophotometry, ICP (inductively coupled plasma emission spectrometry), and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis, *Environmental Science and Technology* 21, 898-903.

Gaines G.I, Thomas H.C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *The Journal of Chemical Physics* 21, 714-718.

Gao J., Pedersen J.A. (2005) Adsorption of sulphonamide antimicrobial agents to clay minerals. *Environmental Science and Technology* 39, 9509-9516.

Gautier M. (2008) Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage de déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. *Doctorat de l'Université d'Orléans*.

Gautier M., Muller F., Bény J.M., Le Forestier L., Albéric P., Baillif P. (2009) Interactions of ammonium smectite with low-molecular-weight carboxylic acids. *Clay Minerals* 44, 207-219.

Gauthier M., Muller F., Le Forestier L., Bény J.M., Guégan R. (2010) NH_4-smectite: characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Applied Clay Science* 49, 247-254.

Gautier M., Muller F., Le Forestier L. (2017) Interactions of ammonium-smectite with volatile organic compounds from leachates. *Clay Minerals* 52, 143-158.

Ghayaza M., Le Forestier L., Muller F., Tournassat C., Bény J.M. (2011) Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid/acetate medium: experimental approach and geochemical modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* 326, 238-246.

Ghayaza M. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage de déchets. *Doctorat de l'Université d'Orléans*.

Greenberg R.R., Zoller W.H., Gordon G.E. (1978) Composition and size distributions of particles released in refuse incineration. *Environmental Science and Technology* 12, 566-573.

Greenwood M.H., Sims R.C., McLean J.E., Doucette W.J., Kuhn J. (2007) Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to hyporheic zone soils. *Soil and Sediment Contamination* 16, 423-431.

Gu X., Evans L.J. (2007) Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 317-325.

Guinoiseau D., Gelabert A., Moureau J., Louvat P., Benedetti M. (2016) Zn isotope fractionation during sorption onto kaolinite. *Environmental Science and Technology* 50, 1844-1852.

Guo N., Wang J.S, Li J., Teng Y.G., Zhai Y.Z. (2014) Dynamic adsorption of Cd^{2+} onto acid-modified attapulgite from aqueous solution. *Clays and Clay Minerals* 62, 415-424.

Haack U.K., Gutsche F.H., Plessow K., Heinrichs H. (2002) On the isotopic composition of Pb in cloudwaters in central Germany. A source discrimination study. *Water, Air, & Soil Pollution* 139, 261-288.

Harmsen J. (1983) Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Research* 17, 699-705.

Helios Rybicka E., Calmano W., Breeger A. (1995) Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental study. *Applied Clay Science* 9, 369-381.

Helmy A.K., Ferreiro E.A., Bussetti S.G. (1999) Surface area evaluation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 167-171.

Hinsinger P., Plassard C., Tang C., Jaillard B. (2003) Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. *Plant and Soil* 248, 43-59.

Hoffman R.W., Brindley G.W. (1960) Adsorption of non-ionic aliphatic molecules from aqueous solutions on montmorillonite. Clay-organic studies-II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 20, 15-29.

Howard J.L., Olszewska D. (2010) Pedogenesis, geochemical forms of heavy metals, and artefact weathering in an urban soil chronosequence, Detroit, Michigan. *Environmental Pollution* 159, 754-761.

Huot H., Simonnot M.O., Marion P., Yvon J., Morel J.L. (2013) Characteristics and potential pedogenetic processes of a Technosol developing on iron industry deposits. *Journal of Soils and Sediments* 13, 555-568.

Huot H., Faure P., Biache C., Lorgeoux C., Simonnot M.O., Morel J.L. (2014) A Technosol as archives of organic matter related to past industrial activities. *Science of the Total Environment* 487, 389-398.

Hyks J., Astrup T., Christensen T.H. (2009) Long-term leaching from MSWI air-pollution-control residues: leaching characterization and modelling. *Journal of Hazardous Materials* 162, 80-91.

Ineris (2010) Mercure et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-DRC-10-109974-00926A, version n°4, 120 pages.

Juillot F., Maréchal C., Morin G., Jouvin D., Cacaly S., Telouk P., Benedetti M.F., Ildefonse P., Sutton S., Guyot F., Brown G.E. (2011) Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2295-2308.

Jullien A., Lecomte P. (2000) Dispositif perméamétrique à injecteur à pression contrôlée séparé. Brevet Français n°00:07820.

Jullien A., Proust C., Le Forestier L., Baillif P. (2002) Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science* 21, 143-153.

Kirby C.S., Rimstidt J.D. (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environmental Science and Technology* 28, 443-451.

Kirby C.S., Rimstidt J.D. (1994) Interaction of municipal solid waste ash with water. *Environmental Science and Technology* 27, 652-660.

Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H. (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32, 297-336.

Klein D.H., Andren A.W., Carter J.A., Emery J.F., Feldman C., Fulkerson W., Lyon W.S., Ogle J.C., Talmi Y., Van Hook R.I., Bolton N. (1975) Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environmental Science and Technology* 9, 973-979.

Kodešová R., Fér M., Klement A., Nikodem A., Teplá D., Neuberger P., Bureš P. (2014) Impact of various surface covers on water and thermal regime of Technosol. *Journal of Hydrology* 519 (Part B), 2272-2288.

Komárek M., Vaněk A., Ettler V. (2013) Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution* 172, 9-22.

Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., Maurice C. (2006) Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental pollution* 144, 62-69.

Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. (2008) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management* 28, 215-225.

Lagaly G., Barrer R.M., Goulding K. (1984) Clay-organic interactions [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering Science* 311, 315-332.

Laird D. (2006) Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* 34, 74-87.

Le Forestier L. (1996) Résidus ultimes de l'incinération de déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement des verres à la lixiviation. *Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*.

Le Forestier L., Libourel G. (1998) Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science and Technology* 32, 2250-2256.

Le Forestier L., Libourel G. (2008) High temperature behavior of electrostatic precipitator ash from municipal waste combustors. *Journal of Hazardous Materials* 154, 373-380.

Le Forestier L., Muller F., Villiéras F., Pelletier M. (2010) Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science* 45, 18-25.

Leguédois S., Séré G., Auclerc A., Cortet J., Huot H., Ouvrard S., Watteau F., Schwartz C., Morel J.L. (2016) Modelling pedogenesis of Technosols. *Geoderma* 262, 199-212.

Lemaire T., Moyne C., Stemmelen D. (2004) Imbibition test in a clay powder (MX-80 bentonite). *Applied Clay Science* 26, 235-248

Mahamat Ahmat A. (2016) Rôle des interactions argilo-organiques dans la préservation de la matière organique sédimentaire. Études en contexte marin productif (Baie d'Antofagasta, Chili) et en milieu continental lacustre (Lac Pavin, Auvergne). *Doctorat de l'Université d'Orléans.*

Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., Valdes J., Guinez M., Sifeddine A., Le Forestier L. (2016) Organic matter-clay interaction along a seawater column of the Eastern Pacific upwelling system (Antofagasta bay, Chile): implications for source rock organic matter preservation. *Marine Chemistry* 179, 23-33.

Mahamat Ahmat A., Boussafir M., Le Milbeau C., Guégan R., de Oliveira T., Le Forestier L. (2017) Organic matter and clay interaction in a meromictic lake: implications for source rock OM preservation (Lac Pavin, Puy-de-Dôme, France). *Organic Geochemistry* 109, 47-57.

Mahar A., Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R., Zhang Z. (2016) Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated sites: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126, 111-121.

Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49, 341-428.

Mench M., Schwitzguebel J.P., Schroder P., Bert V., Gawronski S., Gupta S. (2009) Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. *Environmental Science and Pollution Research* 16, 876–900.

Mench M., Lepp N., Bert V., Schwitzguébel J.P., Gawronski S.W., Schröder P., Vangronsveld J. (2010) Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments* 10, 1039-1070.

Michot L.J., François M., Cases J.M. (1990) Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium adsorption procedure. *Langmuir* 6, 637-643.

Ministère de l'Environnement (1994) Arrêté Ministériel du 18 février 1994 modifiant l'arrêté du 18 décembre 1992 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations existantes. *Journal Officiel de la République Française*, 6117-6124.

Monna F., Lancelot J., Lewis, J.T. (1997) Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science and Technology* 31, 2277-2286.

Montagne D. (2006) Impact de la mise en culture et du drainage sur l'évolution récente des sols: cas des Luvisols dégradés de l'Yonne. *Doctorat de l'Université d'Orléans, spécialité Sciences du Sol*.

Montagne D., Cousin I., Le Forestier L., Daroussin J., Cornu S. (2007) Quantification of soil volumes in the Eg&Bt-horizon of an Albeluvisol using image analysis. *Canadian Journal of Soil Science* 87, 51-59.

Montagne D., Cornu S., Le Forestier L., Hardy M., Josière O., Caner L., Cousin I. (2008) Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol: input of mineralogical data in mass-balance modelling. *Geoderma* 145, 426-438.

Montagne D., Cornu S., Le Forestier L., Cousin I. (2009) Soil drainage as an active agent of recent soil evolution: a review. *Pedosphere* 19 (1), 1-13.

Nriagu J. O., Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 133, 134-139.

Ontiveros J.L., Clapp T.L., Kosson D.S. (1989) Physical properties and chemical species distributions within municipal waste combuster ashes. *Environmental Progress* 8, 200-206.

Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. In *Water Resources Investigations, US Geological Survey, Denver, Colorado* (Report 99-4259).

Patrick W.H., Gambrell R.P., Faulkner S.P. (1996) Redox measurements of soils. In Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods – SSSA Book Series No. 5, *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, Madison.

Perronnet M., Villiéras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J., Bonnin D. (2007) Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1463-1479.

Piantone P., Bodenan F., Derie R., Depelsenaire G. (2003) Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical, and balance approach. *Waste Management* 23, 225-243.

Plüss A., Ferrell R.E. (1991) Characterization of lead and other heavy metals in fly ash from municipal waste incinerators. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 8, 275-292.

Popenda A. (2014) Effect of redox potential on heavy metals and As behavior in dredged sediments. *Desalination and Water Treatment* 52, 3918-3927.

Pothier C. (2001) Etude des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvragées de stockages de déchets. *Doctorat de l'Université d'Orléans*.

Pothier C., Jullien A., Proust C., Lecomte P. (2003) Etude des phénomènes de transfert dans une smectite infiltrée par des métaux lourds. *Revue Française de Géotechnique* 103, 33-42.

Proust C., Jullien A., Le Forestier L. (2004) Détermination indirecte des limites d'Atterberg par gravimétrie dynamique. *Comptes Rendus Geoscience* 336, 1233-1238.

Proust C., Jullien A., Lédée R., Le Forestier L. (2012) Modelling of metal pollutant leaching through a smectite. *Applied Clay Science* 59-60, 13-18.

Quina M.J., Bordado J.C., Quinta-Ferreira R.M. (2008) Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: an overview. *Waste Management* 28, 2097-2121.

Reddy K. (2014) Evolution of geoenvironmental engineering. *Environmental Geotechnics* 1, 136-141.

Rennert T., Kaufhold S., Händel M., Schuth S., Meiβner S., Totsche K.U. (2011) Characterization of a Technosol developed from deposited flue-dust slurry and release of inorganic contaminants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 174, 721-731.

Rossiter D.G. (2007) Classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Resources. *Journal of Soils and Sediments* 7, 96-100.

Roy S. (1996) Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot, Paris 7, et de l'Institut de Physique du Globe de Paris.

Sakai S., Sawell S.E., Chandler A.J., Eighmy T.T., Kosson D.S., Vehlow J., Van der Sloot H.A., Hartlen J., Hjelmar O. (1996) World trends in municipal solid waste management. *Waste Management* 16, 341-350.

Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R., Heberer T. (2005) Determination of sorption of coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60, 245-253.

Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., Hazemann J.L. (2001) Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4155-4170

Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner T., Hofsetter T.B. , Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B. (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072-1077.

Sen Gupta S., Bhattacharyya K.G. (2005) Interactions of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Clay Science* 30, 199-208.

Séré G., Ouvrard S., Magnenet V., Pey B., Morel J.L., Schwartz C. (2012) Predictability of the evolution of the soil structure using water flow modeling for a constructed Technosol. *Vadose Zone Journal* 11.

Sobolev O., Le Forestier L., Gonzalez M.A., Russina M., Kemner E., Cuello G.J., Charlet L. (2009) Hydration of Na^{+}, Ni^{2+}, and Sm^{3+} in the interlayer of hectorite: a qualiselastic neutron scattering study. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 13801-13812.

Sobolev O., Cuello G.J., Scheinost A.C., Johnson M.R., Nikitenko S., Le Forestier L., Brendlé J., Charlet L. (2011) The short-range order of ions in clay minerals: Sm^{3+} coordination. *Physica Status Solidi (A), Applications and Materials* 208, 2293-2298.

Sposito G. (1984) The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.

Srivastava P., Singh B., Angove M. (2005) Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 290, 28-38.

Struis R.P.W.J, Ludwig C., Lutz H., Scheidegger A.M. (2004) Speciation of zinc in municipal solid waste incineration fly ash after heat treatment: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science and Technology* 38, 3760-3767.

Stuart B.J., Kosson D.S. (1994) Characterization of municipal waste combustion air pollution control residues as a function of particle size. *Combustion Science and Technology* 101, 527-548.

Stumm W., Morgan J.J. (1981) Aquatic Chemistry. Wiley, New York.

Tan X.L., Chang P.P., Fan Q.H., Zhou X., Yu S.M., Wu W.S., Wang X.K. (2008) Sorption of Pb(II) on Na-rectorite: effects of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 328, 8-14.

Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., Giffaut E. (2005) Experimental sorption of Ni^{2+}, Cs^{+} and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4937-4948.

Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M., Giffaut E. (2006) Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: experimental and modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4579-4599.

Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M., Giffaut E. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochemistry* 24, 1852-1861.

Thiebault T., Guégan R., Boussafir M. (2015) Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science* 453, 1-8.

Thiebault T. (2015) L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales: processus et applications environnementales. *Doctorat de l'Université d'Orléans*.

Thiebault T., Boussafir M., Le Forestier L., Le Milbeau C., Monnin L., Guégan R. (2016) Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC Advances* 6, 65257-65265

Thiebault T., Boussafir M., Guégan R., Le Milbeau C., Le Forestier L. (2016) Clayey-sand filter for the pharmaceuticals removal from wastewater effluent: percolation experiments. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2, 529-538.

Thouin H. (2016) Transfert de polluants inorganiques dans un Technosol de brûlage d'armes organo-arséniées soumis à un apport de matière organique et à des cycles de saturation/désaturation: expérimentation en mésocosme. *Doctorat de l'Université d'Orléans*.

Thouin H., Le Forestier L., Gautret P., Hube D., Laperche V., Dupraz S., Battaglia-Brunet F. (2016) Characterization and mobility of arsenic and heavy metals from a burning ground polluted by destruction of arsenical shells from the Great War. *Science of the Total Environment* 550, 658-669

Thouin H., Battaglia-Brunet F., Gautret P., Le Forestier L., Breeze D., Seby F., Norini M.P., Dupraz S. (2017) Effect of saturation/desaturation cycles and input of natural organic matter on C, N, As and metals biogeocycles in a chemical warfare agents burning impacted soil: a mesocosm study. *Science of the Total Environment* 595, 279-293

Thouin H., Battaglia-Brunet F., Norini M.P., Le Forestier L., Charron M., Dupraz S., Gautret P. (2018) Influence of environmental changes on As-bearing mineral phases and As-related microbial parameters in a soil polluted by the destruction of chemical weapons: a mesocosm study. *Science of the Total Environment* 627, 216-226.

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

Tournassat C., Ferrage E., Poinsignon C., Charlet L. (2004) The titration of clay-minerals. II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 234-246.

Tournassat C., Appelo C.A.J. (2011) Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3698-3710.

Van den Berg G.A., Meijers G.G.A., van der Heijdt L.M., Zwolsman J.J.G. (2001) Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in the Netherlands. *Water Research* 35, 1979-1986.

Véron A., Flament P., Bertho M.L., Alleman L., Flegal R., Hamelin B. (1999) Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmospheric Environment* 33, 3377-3388.

Villiéras F., Cases J.M., François M., Michot L.J., Thomas F. (1992) Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789-1795.

Villiéras F., Michot L.J., Bardot F., Cases J.M., François M., Rudzinski W. (1997) An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* 13, 1104-1117.

Yan W., Hu S., Jing C. (2012) Enrofloxacin sorption on smectite clays : Effects of pH, cations, and humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 372, 141-147.

Zhang Z.Z., Sparks D.L., Pease R.A. (1990) Sorption and desorption of acetonitrile on montmorillonite from aqueous solutions. Soil Science Society of America Journal 54, 351-356.

Zhu S., Hou H., Xue Y. (2008) Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite. *Applied Clay Science* 40, 171-178.

Zikeli S., Jahn R., Kastler M. (2002) Initial soil development in lignite ash landfills and settling ponds in Saxony-Anhalt, Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165, 530-536.

Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W. (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* 266, 195-202.

Résumé :

La réactivité des contaminants métalliques aux interfaces minérales et leur mobilité constituent le fil conducteur de mes recherches. Cette thématique a été déclinée autour de deux axes qui suivent le transfert des polluants depuis leur source (déchets, sols contaminés) jusqu'à leur cible (argiles, sols). Le premier axe est consacré à la détermination des phases porteuses des métaux dans des matrices minérales complexes afin de mieux prédire leur dynamique. Cela a été mis en œuvre dans le cas (i) des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) avec la détermination du partage des polluants entre phases volatiles/réfractaires, phases solubles/insolubles, (ii) d'un sol hydromorphe riche en concrétions ferromanganiques où le drainage est responsable d'évolutions du sol très rapides comparativement aux processus pédogénétiques naturels, et (iii) d'un technosol issu du brûlage d'armes organo-arséniées soumis à des changements environnementaux (apport de matière organique, variation de saturation en eau) influençant les cycles biogéochimiques d'As et Pb . Le second axe porte sur l'étude des argiles, et en particulier des smectites, et leur rôle sur les propriétés d'adsorption et de transfert des contaminants. Afin de s'affranchir des hétérogénéités morphologiques, chimiques et minéralogiques des argiles naturelles, des smectites de type montmorillonite ont pu être synthétisées. Le couplage entre expérimentation en batch et modélisation géochimique a permis de mieux comprendre les mécanismes d'interaction (échange cationique, complexation de surface) entre cette argile et les contaminants métalliques (Pb, Zn). Ensuite, l'évolution des propriétés macroscopiques (gonflement, conductivité hydraulique) des argiles a pu être évaluée grâce à des expériences œdométriques d'infiltration sous pression de solution d'eau ou de solutions contenant un polluant métallique. Cette approche expérimentale en conditions statiques et dynamiques a également été mise en œuvre pour des interactions argiles-molécules organiques, que ce soit les molécules organiques des lixiviats issus du stockage de déchets, ou bien les produits pharmaceutiques dans le contexte du traitement des eaux usées.