

Influence de la carbonatation sur la microstructure, la
minéralogie et la lixiviation du cuivre pour les matériaux
traités par stabilisation/solidification avec ou sans bentonite

par

Sarra EL BEDOUI

THÈSE PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DU
DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

MONTREAL, LE 18 NOVEMBRE 2024

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. François Duhaime, directeur de thèse
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Jean-Sébastien Dubé, codirecteur de thèse
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Tan Pham, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Claudiane Ouellet-Plamondon, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Benoit Plante, examinateur externe
Département de génie minéral à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT)

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 10 OCTOBRE 2024

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je vais essayer dans ce petit paragraphe de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon enchaînement de mon projet de doctorat et son acheminement.

Je commence tout d'abord par exprimer ma gratitude à mon directeur de recherche, Monsieur François Duhaime ainsi que mon co-directeur, Monsieur Jean-Sébastien Dubé, professeurs au département de génie de la construction, pour leur aide, leur encadrement, leurs conseils précieux et leur disponibilité tout au long de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Tan Pham pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et à Mme Claudiane Ouellet-Plamondon, professeure au département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure et M. Benoit Plante, professeur au département de génie minéral à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), pour avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse.

Un grand merci à Michael Dubois, Sébastien Menard, Marielle Jacques, Victor Brial, Salah Eddine Brika et Mohammad Saadati pour m'avoir consacré de leur temps et de m'avoir donné l'occasion de d'acquérir plus d'expérience en profitant de leurs connaissances et de leurs conseils précieux dans diverses analyses expérimentales.

Je tiens aussi à remercier mes chers collègues Ghassan, Amir, Pouyan, Céline, Maxime, Khalil et Dania avec qui j'ai partagé ces années de thèse. C'est grâce à eux que j'ai pu concilier avec bonheur recherche théorique et appliquée tout au long de ces années d'études.

Un immense merci à mes amies Hanen Mkacher, Wafaa Baabou et Salma Mnasri pour leur support moral et leur présence pendant les moments difficiles.

À ceux qui ont attendu avec patience les fruits de leur bonne éducation, je dédie ce travail en témoignage de ma profonde gratitude et mon grand amour à mes très chers parents. J'adresse

également d'affectueux remerciements à mon mari qui m'a soutenu, encouragé et aidé à surmonter les obstacles tout au long de la période de mes études. Je ne saurais oublier de remercier ma sœur, mon frère et mes beaux-parents pour leur encouragement qui m'a beaucoup aidé à affronter les difficultés. Une pensée particulière va à mon cher fils qui m'a comblé d'amour et d'affection.

Influence de la carbonatation sur la microstructure, la minéralogie et la lixiviation du cuivre pour les matériaux traités par stabilisation/solidification avec ou sans bentonite

Sarra EL BEDOUI

RÉSUMÉ

La stabilisation/solidification (S/S), une méthode efficace et économique de traitement des sols contaminés, consiste à mélanger le sol avec un liant hydraulique, souvent du ciment Portland. Cette technique d'immobilisation des contaminants réduit la solubilité et la mobilité des contaminants inorganiques (stabilisation) et forme un monolithe qui encapsule physiquement les contaminants (solidification). Cette méthode est économique et peut être utilisée pour traiter de grands sites contaminés. L'impact de la carbonatation sur la lixiviation du cuivre, la minéralogie et la microstructure des pâtes de ciment S/S fait l'objet de notre étude. Le remplacement partiel du ciment par 30 % de bentonite riche en montmorillonite sera également traité. Les matériaux ont été soumis à deux méthodes de carbonatation. Des tests de lixiviation avec de l'acide nitrique, de l'hydroxyde de sodium et de l'eau ont été utilisés pour évaluer la solubilité du cuivre, de l'aluminium, du silicium et du calcium en fonction du pH.

Pour les échantillons sans bentonite, le cuivre est libéré davantage à la suite de la carbonatation induite. La carbonatation accélérée agit positivement sur la solubilité du cuivre en favorisant son immobilisation jusqu'au pH neutre. La bentonite riche en montmorillonite joue un rôle important sur l'adsorption du cuivre pour les matériaux non carbonatés et carbonatés. Cependant, elle affaiblit la capacité tampon des pâtes de ciment S/S à cause de l'appauvrissement en portlandite, qui a un effet tampon important pour résister aux attaques acides. Les résultats de microtomographie à rayons X (CT scan) montrent que la porosité diminue après la carbonatation accélérée et induite pour un matériau composé à 100 % de ciment. En revanche, lorsque la pâte de ciment est mélangée à de la bentonite (30 % dans notre cas), la porosité augmente après la carbonatation accélérée contrairement à la carbonatation induite qui baisse la porosité et la connectivité des pores. Les analyses thermogravimétriques (TGA) montrent que la carbonatation accélérée provoque respectivement une dissolution presque totale et partielle de la portlandite et du C-S-H pour former du carbonate de calcium pour un matériau sans bentonite (SB-CA). Pour les matériaux argileux appauvris en portlandite (B-CA), ce phénomène provoque la décalcification du C-S-H en partie pour former de la calcite. Des observations au microscope à balayage électronique (MEB) et une simulation des équilibres chimiques à l'aide du code géochimique PHREEQC ont été également réalisés afin de confirmer les hypothèses émises concernant l'effet de la carbonatation et de l'ajout de la bentonite sur la solubilité du cuivre.

Mots clés: stabilisation/solidification, carbonatation, lixiviation du cuivre, bentonite, minéralogie, microstructure.

Influence of carbonation on copper leaching, microstructure and mineralogy of cement pastes treated by stabilization/solidification with or without bentonite

Sarra EL BEDOUI

ABSTRACT

Stabilization/solidification (S/S), an effective and economical method of treating contaminated soils, involves mixing the soil with a hydraulic binder, often Portland cement. This contaminant immobilization technique reduces the solubility and mobility of inorganic contaminants (stabilization) and forms a monolith that physically encapsulates the contaminants (solidification). This method is economical and can be used to treat large, contaminated sites. The impact of carbonation on copper leaching, mineralogy and microstructure of S/S cement pastes is the subject of our study. The partial replacement of cement with 30 % montmorillonite-rich bentonite will also be discussed. The materials were subjected to two carbonation methods. Leaching tests with nitric acid, sodium hydroxide and water were used to assess the solubility of copper, aluminum, silicon and calcium as a function of pH.

For samples without bentonite, copper is released more as a result of induced carbonation. Accelerated carbonation acts positively on the solubility of copper by promoting its immobilization down to neutral pH. Bentonite rich in montmorillonite plays an important role on copper adsorption for non-carbonate and carbonate materials. However, it weakens the buffering capacity of S/S cement pastes due to the depletion of portlandite, which has an important buffering effect to resist acid attacks. X-ray microtomography (CT scan) results show that porosity decreases after accelerated and induced carbonation for a material composed of 100 % cement. On the other hand, when the cement paste is mixed with bentonite (30 % in our case), the porosity increases after the accelerated carbonation unlike the induced carbonation which lowers the porosity and connectivity of the pores. Thermogravimetric analyzes (TGA) show that accelerated carbonation causes almost total and partial dissolution of portlandite and C-S-H, respectively, to form calcium carbonate for a bentonite-free material (SB-CA). For clay materials depleted in portlandite (B-CA), this phenomenon causes the decalcification of the C-S-H in part to form calcite. Observations using a scanning electron microscope (SEM) and a simulation of chemical equilibria using the geochemical code PHREEQC were also carried out in order to confirm the hypotheses put forward concerning the effect of carbonation and the addition of bentonite on the solubility of copper.

Keywords: stabilization/solidification, carbonation, copper leaching, bentonite, mineralogy, microstructure.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	9
1.1 Principe de la stabilisation/Solidification (S/S)	9
1.2 Ciment Portland (CP).....	10
1.2.1 Portlandite ou hydroxyde de calcium (CH)	11
1.2.2 Silicates de calcium hydratés (C-S-H).....	12
1.3 Inconvénients de l'utilisation du ciment	14
1.4 Ajouts cimentaires	14
1.5 Bentonite	15
1.6 Carbonatation des matériaux cimentaires	21
1.6.1 Principe de la carbonatation.....	21
1.6.2 Effet de la carbonatation sur la composition chimique et minéralogique des monolithes	23
1.6.2.1 Dissolution de la portlandite et des C-S-H	23
1.6.2.2 Dissolution des AFm et AFt	26
1.6.2.3 Effet sur le pH des monolithes et la lixiviation des contaminants inorganiques.....	27
1.6.3 Effet de la carbonatation sur la microstructure des monolithes.....	29
1.6.4 Paramètres ayant un impact sur le taux de carbonatation	31
1.7 Essais de caractérisation de la carbonatation et de son effet sur la lixiviation du cuivre.....	35
1.7.1 Essais de lixiviation	35
1.7.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
1.7.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	37
1.7.4 Analyses de microtomographie aux rayons X (CT scan)	38
1.8 Carbonatation accélérée et induite	38
CHAPITRE 2 PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE EXPÉRIMENTALE.....	43
2.1 Matériaux	43
2.1.1 Matériaux utilisés.....	43
2.1.2 Propriétés de la bentonite.....	44
2.2 Préparation des matrices S/S.....	47
2.3 Carbonatation induite.....	50
2.4 Carbonatation accélérée	50
2.5 Capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC).....	53
2.6 Prétraitement des échantillons	54
2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	55
2.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
2.9 Analyses de microtomographie aux rayons X (CT scan)	57

CHAPITRE 3	RÉSULTATS THERMOGRAVIMÉTRIQUES, MICROSTRUCTURALES ET ÉLECTRIQUES	59
3.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	59
3.2	Résultats des analyses au CT scan	64
3.3	Conclusions	69
CHAPITRE 4	RÉSULTATS MINÉRALOGIQUES	71
4.1	Observation de la minéralogie des six types de matériaux étudiés au microscope électronique à balayage (MEB)	71
4.2	Distributions cartographiques des éléments dans les six types de matériaux étudiés	82
CHAPITRE 5	RÉSULTATS DES ESSAIS DE LIXIVIATION	91
5.1	Capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC) des matériaux cimentaires avec et sans bentonite	91
5.2	Effet de la bentonite sur la solubilité du cuivre et des autres éléments en fonction du pH	96
5.2.1	Lixiviation du cuivre et des autres éléments dans les matériaux cimentaires sans bentonite	96
5.2.2	Lixiviation du cuivre et des autres éléments dans les matériaux S/S avec bentonite	102
5.3	Conclusions	108
CHAPITRE 6	MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE	113
6.1	Modélisation géochimique par PHREEQC	114
6.2	Résultats de la modélisation de la carbonatation	116
6.2.1	Échantillon sans bentonite (SB-CA)	116
6.2.2	Échantillon avec bentonite (B-CA)	122
6.3	Résultats de la modélisation de la lixiviation	126
6.3.1	Échantillon sans bentonite (SB-CA)	126
6.3.2	Échantillon avec bentonite (B-CA)	131
CONCLUSION GÉNÉRALE		131
RECOMMANDATIONS		142
ANNEXE I	SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA CARBONATATION DE L'ÉCHANTILLON SANS BENTONITE (SB-CA)	144
ANNEXE II	SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA CARBONATATION DE L'ÉCHANTILLON AVEC BENTONITE (B-CA)	152
ANNEXE III	SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA LIXIVIATION DE L'ÉCHANTILLON SANS BENTONITE (SB-CA)	160

ANNEXE IV	SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA LIXIVIATION DE L'ÉCHANTILLON AVEC BENTONITE (B-CA).....	166
ANNEXE V	RÉSULTATS DE DISSOLUTION / PRÉCIPITATION DES PHASES ÉCHANTILLON SB-CA.....	172
ANNEXE VI	RÉSULTATS DE DISSOLUTION / PRÉCIPITATION DES PHASES ÉCHANTILLON B-CA.....	176
ANNEXE VII	COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BENTONITE DÉTERMINÉE PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	180
ANNEXE VIII	CT SCAN EN 2 D DE LA POROSITÉ DES MATÉRIAUX SANS BENTONITE: SB-CI, SB-SC ET SB-CA ET AVEC BENTONITE: B-CI, B-SC ET B-CA (DUPLICATA)	182
ANNEXE IX	CT SCAN EN 3D DE LA POROSITÉ DES MATÉRIAUX SANS BENTONITE: SB-CI, SB-SC ET SB-CA ET AVEC BENTONITE: B-CI, B-SC ET B-CA.....	184
ANNEXE X	OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES PHASES MINÉRALES.....	188
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		200

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Conditions de formation de la calcite, vatérite et aragonite.....25
Tableau 2.1	Composition chimique et caractéristiques du ciment Portland.....44
Tableau 2.2	Composition chimique de la bentonite46
Tableau 2.3	Composition minéralogique de la bentonite46
Tableau 2.4	Description des six échantillons étudiés49
Tableau 2.5	Proportions des mélanges des six monolithes avec (B) et sans bentonite (SB)49
Tableau 3.1	Quantités de matière mesurées par ATG (mol.L^{-1}) des C-S-H, de la portlandite (CH) et du carbonate de calcium (CC)64
Tableau 3.2	Perte de l'eau de la bentonite en fonction de la température (mol.L^{-1}).....64
Tableau 3.3	Calcul de la porosité.....68
Tableau 6.1	Indices de saturation des principales phases à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de SB-CA.....119
Tableau 6.2	Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de SB-CA.....120
Tableau 6.3	Indices de saturation des principales phases à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de B-CA124
Tableau 6.4	Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de B-CA124
Tableau 6.5	Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la lixiviation de SB-CA131
Tableau 6.6	Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la lixiviation de B-CA135
Tableau 6.7	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 9.4172
Tableau 6.8	Indices de saturation des principales phases au pH = 9.4172
Tableau 6.9	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 8.453173

Tableau 6.10	Indices de saturation des principales phases au pH = 8.453	173
Tableau 6.11	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 7.011	174
Tableau 6.12	Indices de saturation des principales phases au pH = 7.011	174
Tableau 6.13	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 5.094	175
Tableau 6.14	Indices de saturation des principales phases au pH = 5.094	175
Tableau 6.15	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 9.484	176
Tableau 6.16	Indices de saturation des principales phases au pH = 9.484	176
Tableau 6.17	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 8.446	177
Tableau 6.18	Indices de saturation des principales phases au pH = 8.446	177
Tableau 6.19	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 7.050	178
Tableau 6.20	Indices de saturation des principales phases au pH = 7.050	178
Tableau 6.21	Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 5.177	179
Tableau 6.22	Indices de saturation des principales phases au pH = 5.177	179

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	pH de stabilité de quelques hydrates de ciment13
Figure 1.2	Représentation schématique du ciment hydraté.....13
Figure 1.3	Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) par la bentonite17
Figure 1.4	Effet du dosage de l'adsorbant sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) par la bentonite18
Figure 1.5	Effet du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) par la bentonite.....18
Figure 1.6	Comparaison entre un système d'adsorption mono et multi-métaux: a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) et d) Pb(II) par la bentonite19
Figure 1.7	Spéciation du CO ₂ en fonction du pH.....22
Figure 1.8	Carbonatation de la portlandite et des C-S-H24
Figure 1.9	Représentation schématique de l'évolution du pH en champ proche : étape 1 : pH >12,5 dû à la dissolution du sodium et les oxydes de potassium ; étape 2 : pH ~12,5 tamponné par la portlandite Ca(OH) ₂ ; étape 3a : pH de 12,5 à 9,8 contrôlés par la dissolution incongrue des C-S-H ; étape 3b : pH ~9,8 contrôlé par la dissolution congrue des C-S-H; étape 4 : pH <9 contrôlé par la calcite Adaptée de Baston et al. (2012)26
Figure 1.10	Solubilité et relargage du cuivre en fonction du pH pour un matériau S/S non carbonaté (SR002.0) et carbonaté (Carb SR002.0)28
Figure 1.11	Solubilité de Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) en fonction du pH29
Figure 1.12	Vue globale d'un matériau (a) non carbonaté et (b) carbonaté31
Figure 1.13	Effet du rapport E/C sur l'hydratation du ciment et la porosité33
Figure 1.14	Influence du rapport E/C sur les coefficients de diffusion des ions I ⁻ et CS ⁺ à 30 °C34
Figure 1.15	Influence de l'humidité relative sur le taux de carbonatation34

Figure 1.16	Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)	38
Figure 1.17	Schéma général du dispositif de la carbonatation accélérée	40
Figure 1.18	Principe de la carbonatation induite.....	41
Figure 2.1	Morphologie et analyse élémentaire de la bentonite.....	45
Figure 2.2	Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la bentonite.....	47
Figure 2.3	Principe de l'essai de carbonatation accélérée.....	51
Figure 2.4	Montage expérimental de l'essai de carbonatation accélérée	52
Figure 3.1	Résultats ATG et DTG des six échantillons: SB-SC, SB-CI, SB-CA, B-SC, B-CI et B-CA et de la bentonite: B	61
Figure 3.2	Calcul de l'aire des pics DTG pour les échantillons B-CA et B-CI.....	62
Figure 3.3	CT scan en 2D de la porosité des matériaux sans bentonite: SB-CI, SB-SC et SB-CA et avec bentonite: B-CI, B-SC et B-CA	67
Figure 3.4	Volume total des pores en fonction du diamètre équivalent des six échantillons: SB-SC, SB-CI, SB-CA, B-SC, B-CI et B-CA et de la bentonite: B.....	69
Figure 4.1	Observation au MEB du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC).....	72
Figure 4.2	Analyse X du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)	72
Figure 4.3	Observation au MEB d'un macropore, matériau sans bentonite non carbonaté	73
Figure 4.4	Observation au MEB du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)	75
Figure 4.5	Analyse X du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)	75
Figure 4.6	Observation au MEB du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI).....	76
Figure 4.7	Analyse X du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite	77
Figure 4.8	Observation au MEB du matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC).....	77

Figure 4.9	Analyse X du matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)	78
Figure 4.10	Observation au MEB des pores, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)	79
Figure 4.11	Observation au MEB du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA).....	80
Figure 4.12	Analyse X du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)	80
Figure 4.13	Observation au MEB matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI).....	81
Figure 4.14	Analyse X du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI).....	81
Figure 4.15	Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC) (Zone de la figure 4.1)	82
Figure 4.16	Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC) (Zone de la figure 4.8)	84
Figure 4.17	Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI) (Zone de la figure 4.6).....	85
Figure 4.18	Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI) (Zone de la figure 4.13).....	86
Figure 4.19	Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA) (Zone de la figure 4.4)	87
Figure 4.20	Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA) (Zone de la figure 4.11).....	88
Figure 5.1	Capacité de neutralisation des acides des matrices S/S avec bentonite (B): B-SC (sans carbonatation), B-CI (carbonatation induite) et B-CA (carbonatation accélérée) et sans bentonite (SB): SB-SC, SB-CI et SB-CA	93

Figure 5.2	Solubilité du cuivre en fonction du pH du lixiviat pour SB-SC, SB-CI et SB-CA.....	98
Figure 5.3	Solubilité du calcium en fonction du pH du lixiviat pour SB-SC, SB-CI et SB-CA.....	100
Figure 5.4	Solubilité du silicium en fonction du pH du lixiviat pour SB-SC, SB-CI et SB-CA.....	101
Figure 5.5	Solubilité de l'aluminium en fonction du pH du lixiviat pour SB-CA.....	102
Figure 5.6	Solubilité du cuivre en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA	104
Figure 5.7	Solubilité du calcium en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA	106
Figure 5.8	Solubilité du silicium en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA	107
Figure 5.9	Solubilité de l'aluminium en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA	107
Figure 6.1	Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	117
Figure 6.2	Précipitation du carbonate de cuivre à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	118
Figure 6.3	Précipitation du silicate d'hydroxyde de cuivre à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	118
Figure 6.4	Simulation de la dissolution du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	119
Figure 6.5	Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	120
Figure 6.6	Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	121
Figure 6.7	Simulation de la précipitation de la calcite à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	121
Figure 6.8	Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	123

Figure 6.9	Simulation de la dissolution du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	123
Figure 6.10	Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	125
Figure 6.11	Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	125
Figure 6.12	Simulation de la précipitation de la calcite à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC.....	126
Figure 6.13	Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	128
Figure 6.14	Simulation de la dissolution du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	128
Figure 6.15	Simulation de la précipitation du diopside à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	129
Figure 6.16	Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	129
Figure 6.17	Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	130
Figure 6.18	Simulation de la dissolution de la calcite à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC	130
Figure 6.19	Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC	132
Figure 6.20	Simulation de la dissolution du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC	132
Figure 6.21	Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC	133
Figure 6.22	Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC	134
Figure 6.23	Simulation de la dissolution de la calcite à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC	134
Figure 6.24	CT scan en 3D de la porosité du matériau sans bentonite sans carbonatation (SB-SC)	184

Figure 6.25	CT scan en 3D de la porosité du matériau sans bentonite avec carbonatation accélérée (SB-CA)184
Figure 6.26	CT scan en 3D de la porosité du matériau sans bentonite avec carbonatation induite (SB-CI).....185
Figure 6.27	CT scan en 3D de la porosité du matériau avec bentonite sans carbonatation (B-SC)185
Figure 6.28	CT scan en 3D de la porosité du matériau avec bentonite avec carbonatation accélérée (B-CA).....186
Figure 6.29	CT scan en 3D de la porosité du matériau avec bentonite avec carbonatation induite (B-CI)186
Figure 6.30	Observation au MEB et analyse X de la portlandite, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)188
Figure 6.31	Observation au MEB et analyse X des C-S-H, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)188
Figure 6.32	Observation au MEB et analyse X de plusieurs amas d'ettringite, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)189
Figure 6.33	Observation au MEB et analyse X de la portlandite, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC).....189
Figure 6.34	Observation au MEB et analyse X des C-S-H, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC).....190
Figure 6.35	Observation au MEB et analyse X de plusieurs amas d'ettringite, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)190
Figure 6.36	Observation au MEB et analyse X de la montmorillonite, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)191
Figure 6.37	Observation au MEB et analyse X de la portlandite, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI).....191
Figure 6.38	Observation au MEB et analyse X des C-S-H couverts de quelques cristaux de calcite, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI).....192
Figure 6.39	Observation au MEB et analyse X des aiguilles d'ettringite, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI)192

Figure 6.40	Observation au MEB et analyse X de : a) portlandite et b) C-S-H, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI).....	193
Figure 6.41	Observation au MEB et analyse X de cristaux de calcite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI).....	193
Figure 6.42	Observation au MEB et analyse X de : a) ettringite et b) montmorillonite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI).....	194
Figure 6.43	Observation au MEB et analyse X de la portlandite recouverte de cristaux de carbonate de calcium, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA).....	194
Figure 6.44	Observation au MEB et analyse X des C-S-H recouverts de cristaux de carbonate de calcium, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA).....	195
Figure 6.45	Observation au MEB et analyse X des cristaux de carbonate de calcium, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)	195
Figure 6.46	Observation au MEB et analyse X du gel de silice, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA).....	196
Figure 6.47	Observation au MEB et analyse X de : a) portlandite recouverte de montmorillonite et de carbonate de calcium et b) ettringite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)..	196
Figure 6.48	Observation au MEB et analyse X des C-S-H, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA).....	197
Figure 6.49	Observation au MEB et analyse X du gel de silice recouvert de montmorillonite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA).....	197
Figure 6.50	Observation au MEB et analyse X de la montmorillonite recouverte de carbonate de calcium, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA).....	198
Figure 6.51	Observation au MEB et analyse X du carbonate de calcium, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)	198

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

A	Alumine ou trioxyde d'aluminium (Al_2O_3)
AFm	Aluminate Ferrite Monosubstitué
AFt	Aluminate Ferrite Trisubstitué
ANC/BNC	Acid/Basic Neutralization Capacity: Capacité de Neutralisation Acide/Basique
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG /TGA	Analyse Thermogravimétrique / Thermogravimetric Analysis
C	Oxyde de calcium (CaO)
CP	Ciment Portland
C-S-H	Silicate de Calcium Hydraté
CT	Computed Tomography
DTG	Dérivées Thermogravimétriques
E/C	Eau/Ciment
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
E/L	Eau/Liant
F	Oxyde de fer(III) (Fe_2O_3)
GU	General Use
H	Molécule d'eau (H_2O)
HR	Humidité Relative
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
IS	Indice de saturation
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
L/S	Liquide/Solide
MEB / SEM	Microscopie Électronique à Balayage /Scanning Electron Microscopy
PHREEQC	PH REactive EQUilibrium in water Chemistry
S	Silice (SiO_2)
S'	Sulfate (SO_4^{2-})

S/S	Stabilisation/Solidification
T	Température
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
XRF	X-Ray Fluorescence : Fluorescence des Rayons X
3D	3Dimension

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Al	Aluminium
B-CA	Avec bentonite avec carbonatation accélérée
B-CI	Avec bentonite avec carbonatation induite
B-SC	Avec bentonite sans carbonatation
Ca	Calcium
C	Carbone
Carb SR002.0	Matrice carbonatée selon le protocole SR002.0
CC	Carbonate de calcium
Cd	Cadmium
CH	Portlandite
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Fe	Fer
Hg	Mercure
K	Potassium
M _{CO2}	Masse molaire du dioxyde de carbone
Mg	Magnésium
M _{H2O}	Masse molaire de l'eau
n	Quantité de matière (mol/L)
Na	Sodium
n _{cc}	Quantité de matière du carbonate de calcium
n _{ch}	Quantité de matière de la portlandite
Ni	Nickel
O	Oxygène
Pb	Plomb
S	Soufre
SB-CA	Sans bentonite avec carbonatation accélérée
SB-CI	Sans bentonite avec carbonatation induite

SB-SC	Sans bentonite sans carbonatation
Si	Silicium
SR002.0	Matrice non carbonatée selon le protocole SR002.0
Zn	Zinc
% CO ₂	Perte de masse du dioxyde de carbone associée à CC
% H ₂ O	Perte de masse d'eau associée à CH
ρ	Masse volumique du monolithe de sol traité par S/S
atm	Atmosphère
cm ³ /mol	Centimètre cube par mole
g/L	Gramme par litre
keV	Kiloélectronvolts ou kiloélectrons-volts
mg/L	Milligramme par litre
mol/kg	Mole par kilogramme
mol/L	Mole par litre
μm	Micromètre
°C	Degré Celsius

INTRODUCTION

Les polluants inorganiques, constituent une source non négligeable de contamination des sols en raison de leurs provenances diverses. On nomme le Pb, Cd, Cu, Hg, Ni, Cr, Fe et Zn qui sont les plus courants. Ils sont introduits dans l'environnement par le biais de phénomènes naturels et d'activités humaines, telles que les pratiques agricoles, les transports, les décharges, les activités industrielles, l'extraction de minerais et l'élimination des déchets (Hani, 2009; Gasparatos, 2022). Ce type de polluant persiste plus longtemps dans le sol devenant ainsi une source permanente de contamination des eaux souterraines en cas de pluie ou de lessivage et un danger pour l'environnement (Sobti et al., 2017; Keshavarzi et al., 2021). L'exposition à ce genre de contamination présente un risque élevé pour l'être humain ainsi que la faune et la flore à long terme (Mustăţea et al., 2019; Tran et al., 2022).

De nos jours, on trouve diverses techniques de réhabilitation des sols contaminés. La stabilisation/solidification (S/S) des résidus industriels, boues et sols contaminés se démarque dans ce domaine. En effet, c'est une technologie attractive pour réduire la mobilité des polluants (en particulier les espèces inorganiques) et leur toxicité et donc le risque de contaminer les eaux souterraines (Sobiecka et al., 2014; Dassekpo et al., 2018; Maiti et al., 2022). C'est également une méthode efficace et assez économique pour traiter une grande quantité de sols (Silva et al., 2007). L'utilisation de la S/S au Canada reste limitée. Cependant, de grands projets ont opté pour cette technique de réhabilitation, comme le projet de nettoyage des étangs bitumeux et des sites de fours à coke de Sydney, qui sont considérés comme étant l'un des plus grands sites de contamination industrielle du Canada.

Dans la terminologie, la stabilisation est un processus de conversion d'un déchet toxique en une forme physiquement et chimiquement plus stable, c'est-à-dire qu'elle modifie chimiquement les déchets dangereux pour produire une forme moins toxique ou moins mobile. Il s'agit d'interactions chimiques entre les déchets et le liant (Santos et al., 2021). En contrepartie, la solidification transforme les déchets liquides, les boues semi-solides ou une poudre en une forme monolithique ou un matériau granulaire qui permettra une manipulation

relativement facile et leur transport vers les sites d'enfouissement. Cette méthode permet donc d'atteindre et de maintenir une meilleure intégrité physique, une faible perméabilité et haute résistance. Elle permet également de stabiliser chimiquement ou lier de façon permanente les contaminants (Li, 2019; Zhan et al., 2018; Li et al., 2019; Todaro et al., 2020).

Bien que le traitement par stabilisation/solidification ait montré une grande efficacité à court terme, il existe un risque d'impact environnemental négatif dû à la dégradation des matrices cimentaires à long terme. Nous nous intéressons à la carbonatation des matériaux S/S à long terme causée par le dioxyde de carbone en phase gazeuse ou dissous dans la phase aqueuse. En effet, la carbonatation atmosphérique est un processus de surface important et fréquent qui peut influencer la performance des sols S/S à court et à long terme (Al-Tabbaa et al., 2005; Liu et al., 2006; Liu et al., 2008; Nakarai et al., 2015; Duggan et al., 2020; Vitale et al., 2020; Geetanjali et al., 2022). Ce phénomène implique la diffusion du CO_2 présent dans l'air dans la solution des pores des monolithes entraînant la dissolution des principaux produits d'hydratation : l'hydroxyde de calcium ou portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en premier lieu et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) par la suite. Ces hydrates de ciment sont alors transformés en carbonate de calcium (CaCO_3) (Liu et al., 2008).

La carbonatation provoque la baisse du pH de la matrice de deux à trois unités (Garrabrants et al., 2004) rendant la matrice cimentaire plus vulnérable aux attaques acides (Sweeney et al., 1998). Certaines recherches montrent que la carbonatation a un effet positif sur l'immobilisation des contaminants inorganiques en favorisant leur fixation par précipitation ou encore substitution (Benzaazoua et al., 2004; Antemir et al., 2010; Muthu et al., 2018; Berber et al., 2020; Habte et al., 2020; Popov et al., 2021). D'autres ont rapporté que ce phénomène a un impact négatif sur la solubilité des polluants et leur transport vers les eaux souterraines (Walton et al., 1997).

La stabilisation/solidification à base de ciment est largement utilisée dans le monde depuis environ 50 ans (Conner et al., 1998; Malviya et al., 2006; Li et al., 2019). Cependant, il faut mélanger du clinker, du gypse et divers ajouts pour produire du ciment. La formation du clinker

est une procédure assez polluante et émettrice de gaz à effet de serre (GES). En effet, il faut chauffer 80 % de calcaire et 20 % d'argile à très haute température entraînant la décarbonatation du calcaire et la libération d'une grande quantité de dioxyde de carbone, sans oublier la libération indirecte de ce gaz liée au chauffage et au broyage (Bogue, 1955; Namouniara, 2015). L'industrie du ciment produit environ 7 % du GES émis mondialement (Chen et al., 2010; Sharma et al., 2018). De ce fait, limiter la consommation du clinker et le remplacer partiellement par des ajouts cimentaires ayant un faible impact carbone peut s'avérer intéressant pour réduire l'émission de GES. Cette voie est innovante et limite considérablement l'impact de la formation du ciment sur l'environnement et le réchauffement climatique. Cependant, la durabilité à long terme des sols traités par la S/S à fort dosage d'additions minérales est mise en question. Il est donc important d'approfondir les connaissances sur la performance de ces matériaux à long terme.

Dans ce contexte, les argiles se distinguent par leur disponibilité et abondance dans la nature, leur grande surface d'adsorption et leur capacité d'éliminer les polluants inorganiques (Uddin, 2017; Bouazza et al., 2018). La montmorillonite, en particulier, possède un fort potentiel d'adsorption des contaminants. Ceci peut s'effectuer soit par la formation de produits stables à travers Si-O et Al-O ou bien par l'échange d'ions dans les intercalaires de l'argile ayant une charge négative constante (Li, 2003; Kraepiel et al., 1999). Ces deux processus sont fortement liés à la variation du pH. Il a été reporté par Batchelor (1998) qu'un pH acide peut engendrer la lixiviation des polluants adsorbés. Il est donc nécessaire d'améliorer les connaissances sur l'impact du pH sur la capacité d'adsorption de la montmorillonite dans les sols S/S.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'impact de la carbonatation sur la minéralogie et la microstructure des matériaux traités par la S/S. Elle traite également de la lixiviation du cuivre des sols contaminés traités par S/S. Le cuivre est un polluant inorganique assez répandu dans l'environnement. Par ailleurs, cette thèse examine la durabilité des sols S/S avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite riche en montmorillonite. La carbonatation de ces matériaux sera étudiée ainsi que la capacité de cette argile à adsorber le cuivre.

Deux types de carbonatation ont été étudiés :

- ✓ La carbonatation accélérée : le matériau S/S ayant déjà subi une cure humide est exposé à une atmosphère riche en CO_2 (50 % de CO_2 dans notre cas) pendant une certaine période à la température ambiante du laboratoire. Le CO_2 réagit dans ce cas avec les hydrates de ciment, principalement la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et les C-S-H. Il peut réagir aussi avec les anhydres du ciment le cas échéant;
- ✓ La carbonatation induite : le barbotage du CO_2 se fait dans le mélange initial (dans l'eau de gâchage) avant la cure humide jusqu'à l'obtention d'un pH constant. Dans ce contexte, le CO_2 réagit avec les composants non hydratés du ciment soit le silicate tricalcique (C_3S) et le silicate bicalcique (C_2S) principalement.

Les hypothèses que cette étude vise à vérifier sont :

- ✓ La bentonite favorise la formation des C-S-H aux dépens de la portlandite et de ce fait, elle diminue considérablement la capacité des matériaux cimentaires à faire face aux agressions acides (chapitres 3, 4 et 5);
- ✓ La porosité du matériau cimentaire diminue après la carbonatation (induite et accélérée) (chapitre 3);
- ✓ La bentonite peut affecter la microstructure du matériau carbonaté (chapitre 3);
- ✓ La capacité des matériaux S/S à résister aux attaques acides est affectée par les deux types de carbonatation étudiés soit la carbonatation accélérée et induite (chapitre 5);
- ✓ Les deux types de carbonatation peuvent agir différemment sur la solubilité du cuivre (chapitre 5);
- ✓ La bentonite joue un rôle important dans l'adsorption du cuivre (chapitre 5).

Cette thèse se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature sur le traitement par stabilisation/solidification (S/S), le ciment Portland et les ajouts cimentaires. Le phénomène de la carbonatation sera aussi bien expliqué ainsi que son impact sur l'aspect chimique, minéralogique et microstructural des matériaux cimentaires. Les facteurs

pouvant affecter la carbonatation seront brièvement cités. Les essais de caractérisation de la carbonatation et de son effet sur la lixiviation du cuivre ainsi que la différence entre la carbonatation accélérée et induite seront également présentés. Le deuxième chapitre présente la méthodologie de notre campagne expérimentale: les matériaux utilisés ainsi que le contaminant étudié, la méthode de préparation et d'hydratation des matrices cimentaires soumises au traitement de la S/S, les protocoles de carbonatation accélérée et induite. Ce chapitre donne un aperçu aussi sur les essais de lixiviation acido-basiques et les essais expérimentaux utilisés. Le chapitre 3 est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG). La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation des résultats de l'imagerie au CT scan. Le quatrième chapitre expose les résultats des observations au microscope électronique à balayage et les analyses élémentaires X des six types de matériaux S/S étudiés. La comparaison avec les résultats de l'ATG et du CT scan sera également faite. Le chapitre 5 est destiné à l'exposition et la discussion des résultats des essais de lixiviation à l'acide nitrique et/ou à l'hydroxyde de sodium, soit la capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC) des matériaux cimentaires avec ou sans carbonatation, et avec ou sans remplacement partiel du ciment par de la bentonite. Les résultats de la solubilité du cuivre, calcium, silicium et aluminium en fonction du pH seront également discutés. Le dernier chapitre présente les résultats de la modélisation géochimique de la carbonatation des pâtes de ciment traitées par stabilisation/solidification (S/S) à long terme en utilisant le code informatique PHREEQC. Le modèle élaboré nous a permis de vérifier les hypothèses émises relativement à la dissolution et la précipitation des phases minérales contenant le cuivre. Un article scientifique présentant nos résultats expérimentaux et numériques a été rédigé.

Notre étude s'est basée sur l'aspect chimique, microstructural et minéralogique des pâtes de ciment soumis à la carbonatation. La réalisation des essais physiques et mécaniques pourrait compléter notre recherche (résistance à la traction, à la compression et au cisaillement...). De plus, la modélisation de la sorption du cuivre sur la surface de la bentonite, de l'ettringite et des C-S-H permettrait d'améliorer notre modèle géochimique qui ne prend pas en considération ce phénomène assez important dans la fixation des contaminants.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, nous allons présenter la technique de stabilisation/solidification (S/S) et donner un aperçu sur le ciment Portland et les ajouts cimentaires. Nous allons également expliquer le phénomène de la carbonatation et son impact sur l'aspect chimique, minéralogique et microstructural des matériaux cimentaires. Les facteurs pouvant affecter la carbonatation seront brièvement cités. Nous allons également présenter quelques méthodes de suivi de la carbonatation et expliquer la différence entre la carbonatation accélérée et induite.

1.1 Principe de la stabilisation/solidification (S/S)

Contrairement à d'autres méthodes de réhabilitation des sites contaminés qui visent l'enlèvement des polluants du sol, la stabilisation/solidification (S/S) est une méthode de fixation des contaminants par adsorption, substitution, encapsulation, précipitation et oxydoréduction. Pour ce faire, on utilise un liant hydraulique, le plus souvent du ciment Portland, qu'on mélange avec le sol contaminé et l'eau pour former un monolithe dur et rigide (Deschamps et al., 2006; Rémillard, 2012; St-Laurent et al., 2012). Son principe consiste à immobiliser les contaminants chimiquement par des mécanismes chimiques comme la formation d'hydroxydes métalliques, due à la forte alcalinité de la solution interstitielle, et l'adsorption par les hydrates du ciment (stabilisation). En effet, le matériau S/S possède une capacité tampon qui lui permet d'avoir un pH assez élevé. Cette capacité tampon est d'abord le résultat de la dominance d'ions alcalins (Na^+ , K^+) présents dans la solution des pores du ciment. Le matériau cimentaire possède alors un pH égal ou supérieur à 13. Par la suite, la portlandite (principal hydrate du ciment) tamponne le pH à 12.5 (pH de précipitation de cette phase minérale). En plus de stabiliser certains contaminants, cette propriété des matrices cimentaires leur permet de rétablir la basicité du milieu par la dissolution de la portlandite en premier lieu (Vernet, 1992). Cette technique permet également de rendre le matériau sous forme d'un solide rigide et résistant aux agressions environnementales, qu'on appelle matrice cimentaire ou monolithe, ayant des propriétés mécaniques et structurales améliorées.

(solidification). La S/S s'avère alors une méthode de décontamination assez économique et efficace (Silva et al., 2007).

Deux types de liants sont couramment utilisés dans cette technique :

- ✓ Les liants hydrauliques : ce sont des matériaux qui se caractérisent par leur prise en masse résultant des réactions entre les phases existantes et l'eau (hydratation). Le ciment Portland est l'exemple le plus utilisé pour le traitement de la S/S;
- ✓ Les liants pouzzolaniques : ce sont des ajouts cimentaires qui ont la propriété de réagir avec l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 , qui peuvent être utilisés comme liants ou en mélange avec le ciment (Peyronnard, 2008).

1.2 Ciment Portland (CP)

Afin de faciliter la rédaction des réactions chimiques et faciliter l'écriture des phases du ciment, on utilise beaucoup la notation cimentaire dans le domaine du génie civil : C = CaO , S = SiO_2 , A = Al_2O_3 , F = Fe_2O_3 , S' = SO_4^{2-} et H = H_2O . On utilise souvent le ciment Portland (CP) comme liant hydraulique dans la technique de S/S. Le ciment Portland est composé essentiellement de clinker avec du gypse qui va réguler la prise. Le clinker est le résultat d'une cuisson à haute température d'un mélange d'argiles et de calcaire (Peyronnard, 2008). Il est formé principalement par des silicates de calcium: 50 à 70 % d'alite ou silicate tricalcique (3CaO , SiO_2 ou C_3S), 20 à 30 % de bélite ou silicate bicalcique (C_2S), 5 à 12 % de célite ou aluminat tricalcique (C_3A) et 5 à 12 % de ferrite ou ferroaluminat tétracalcique (C_4AF) (Chen et al., 2009a).

En s'hydratant en présence d'eau, le ciment forme des hydrates qui assurent sa prise et la dureté des matériaux cimentaires. L'hydratation du ciment comprend les étapes suivantes:

- ✓ Solubilisation : les ions ayant une forte solubilité se dissocient en contact avec l'eau de gâchage, dégageant ainsi une forte chaleur. Le pH de la solution interstitielle acquière alors une alcalinité élevée dans très peu de temps (pH ~13);

- ✓ Induction : au cours de cette étape (environ quelques heures), l'hydratation des phases minérales du ciment, soit le C_2S et C_3S , est freinée par un composé amorphe formé;
- ✓ Accélération : l'hydratation du clinker devient rapide, formant ainsi les C-S-H (à l'origine de la résistance mécanique du matériau cimentaire) et la portlandite;
- ✓ Poursuite de l'hydratation : la formation des hydrates de ciment se poursuit lentement en fonction de la teneur en eau disponible. La production de l'ettringite (sous forme d'aiguilles) a lieu dans cette période, pouvant engendrer des fissures dans le monolithe (Peyronnard, 2008).

Les principales phases minérales formées par la cure à l'eau du ciment sont : 20 à 25 % de portlandite (CH), 60 à 70 % de silicates de calcium hydratés amorphes (C-S-H) et 5 à 15 % d'ettringite (AFt : aluminat ferrite trisubstitué) de formule $C_6AS'_3H_{32}$ et de monosulfate (AFm : aluminat ferrite monosubstitué) de formule $C_4AS'H_{12}$ (Deschamps et al., 2006; Antemir et al., 2010; El Bedoui, 2016). Ces deux derniers produits sont le résultat de l'hydratation du ciment en particulier les phases aluminates (C_3A et C_4AF) en présence de gypse (Morandeau, 2013). Après la période de cure, le matériau cimentaire peut contenir des grains de ciment non hydratés (anhydres). Dans les sections suivantes, nous allons présenter les principaux hydrates du ciment, portlandite et C-S-H, qui vont jouer un rôle important dans la carbonatation des matrices cimentaires.

1.2.1 Portlandite ou hydroxyde de calcium (CH)

La portlandite ($Ca(OH)_2$) est formée par l'hydratation de l'alite et de la bélite, phases initiales du ciment définies dans la section précédente. Cet hydrate de ciment a peu d'importance d'un point de vue mécanique. Cependant, grâce à sa grande solubilité (1.6 g/L à 25 °C), cette phase minérale possède un effet tampon considérable qui est à l'origine de l'alcalinité des matrices cimentaires, du maintien de cette alcalinité et de la régulation de l'équilibre de l'eau des pores en cas d'attaques acides. En effet, étant la phase minérale la moins stable, le CH se dissout en premier lieu (figure 1.1). Le pH des matériaux cimentaires varie entre 12.4 (pH de précipitation du CH) et 13 au début de l'hydratation, et peut atteindre 13.7 à la fin du durcissement et la cure

humide. En microscopie électronique à balayage, on observe les cristaux de portlandite sous une forme hexagonale cristallisés seuls ou en amas. Cet hydrate de ciment augmente de taille lorsque le rapport eau/ciment (E/C) augmente (Morandea, 2013; Gallucci et al., 2007). L'immobilisation des contaminants dans les hydrates du ciment se fait grâce à une combinaison d'absorption, de réactions chimiques et d'encapsulation (Li et al., 2019). Toutes les phases du ciment sont capables de fixer des polluants métalliques par substitution (de Al, Ca, Fe, Si, sulfates) dans leur réseau cristallin.

1.2.2 Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

La consolidation, la résistance mécanique et la cohésion des sols S/S provient essentiellement des C-S-H grâce au gel particulaire (figure 1.2) formé lors de l'hydratation du ciment (Tognonvi, 2009; Dai et al., 2014; Cerato et al., 2018). Comme le montre la figure 1.1, la dissolution des C-S-H ainsi que celle de l'ettringite commencent à la suite de l'épuisement de la portlandite en cas d'agressions environnementales acides. Lorsque le matériau est composé uniquement de ciment, les C-S-H sont formés à partir de l'hydratation de ce dernier, particulièrement de l'alite et de la bélite. Cependant, lorsque le monolithe renferme des ajouts cimentaires de nature pouzzolanique, cet hydrate de ciment peut être le résultat de la réaction entre la silice réactive de ces ajouts et la portlandite. Les C-S-H ainsi formés sont alors enrichis en silicium. C'est pour cela que ce type de matériau est pauvre en portlandite. Généralement, on observe les C-S-H sous forme de feuillets au microscope électronique. Les C-S-H ont un effet significatif dans la fixation des contaminants par adsorption ou substitution (Morandea, 2013). En effet, cet hydrate de ciment se caractérise par une charge surfacique et une nanoporosité assez élevées pour lui procurer un potentiel de sorption important. Il est important de mentionner aussi que les C-S-H riches en calcium sont chargés positivement, ce qui attire les anions comme les sulfates et les chromates. En revanche, ceux riches en silicium (comme ceux produits par la réaction pouzzolanique à la suite de l'ajout d'additions minérales comme la bentonite dans notre cas) sont chargés négativement et, donc, attirent les cations métalliques comme le cuivre (Glasser, 1993; Halim et al., 2004; Peyronnard, 2008). En plus de la

substitution, les C-S-H peuvent piéger des polluants dans leurs espaces interfoliaires (Bhatty et al., 1985). L'adsorption est également importante au niveau des C-S-H (Cocke, 1990).

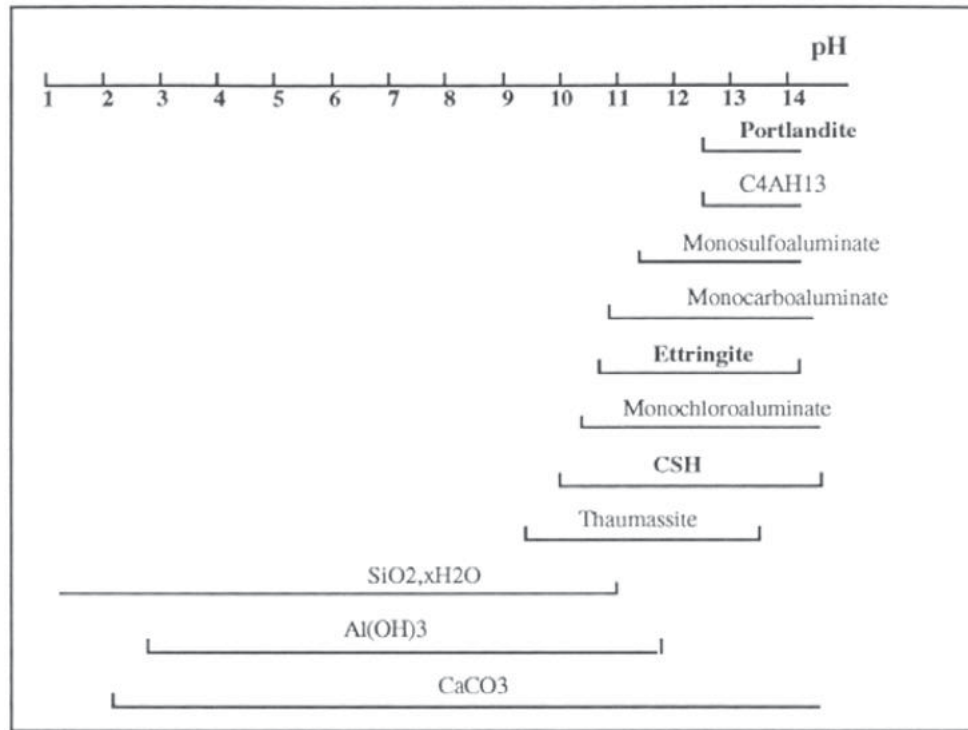


Figure 1.1 pH de stabilité de quelques hydrates de ciment
Tirée de Fried (2006), d'après Peyronnard (2008)

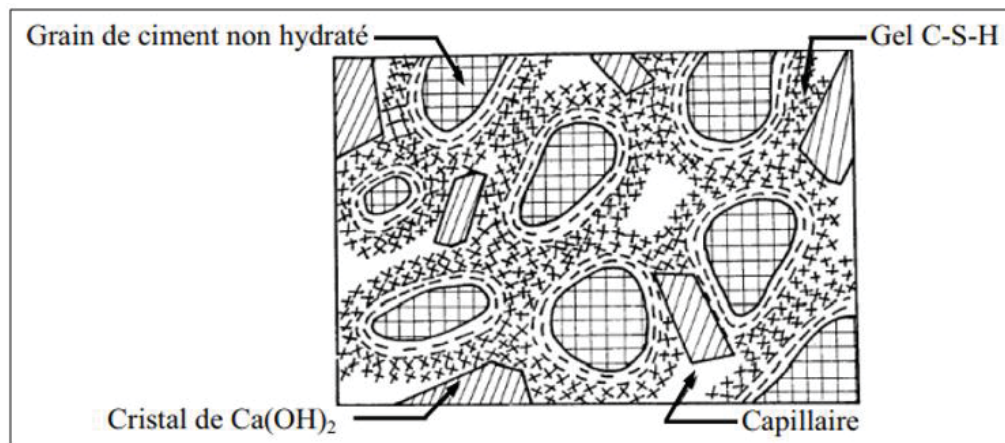


Figure 1.2 Représentation schématique du ciment hydraté
Tirée de Pigeon (1981)

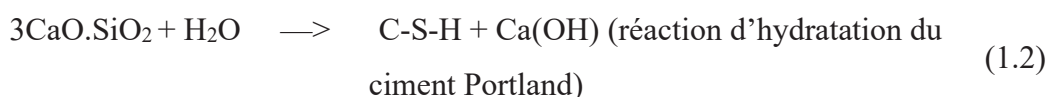
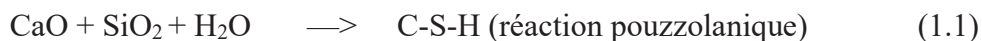
1.3 Inconvénients de l'utilisation du ciment

Lorsque les polluants sont organiques, le CP est connu pour être inefficace à cause des interactions entre les composés organiques et les phases du ciment. En effet, les composés organiques peuvent augmenter la porosité et diminuer la résistance mécanique de la pâte de ciment. On cite le 1-chloronaphtalène qui a un impact significatif à cet effet (Cioffi et al., 2001). Par ailleurs, la majorité des polluants organiques sont des retardateurs de la prise du ciment en formant un film protecteur autour du grain de ciment, empêchant ainsi la formation de la portlandite (Chandra et al., 1987; Paria et al., 2006). Sora et al. (2002) ont également rapporté qu'en plus de l'effet retardateur de l'hydratation, les alcools organiques tels que le méthanol et le phénol favorisent la production de phases minérales ayant un impact négatif sur la résistance à la compression des matériaux cimentaires. En outre, on ne peut pas négliger la grande quantité de gaz à effet de serre produite par la formation du clinker, constituant principal du ciment, en chauffant le calcaire à une température très élevée (Bogue, 1955; Chen et al., 2010). Le remplacement partiel du ciment CP par des ajouts cimentaires non polluants (par exemple les cendres volantes, les scories, la fumée de silice, le laitier de haut fourneau granulé et la bentonite) est largement accepté. En effet, certains ajouts permettent d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques de durabilité des matériaux cimentaires, comme une résistance plus élevée et une perméabilité plus faible. D'autres favorisent une meilleure capacité tampon et un potentiel de lixiviation réduit, ou encore une meilleure adsorption des contaminants (Moon et al., 2004; Ann et al., 2008). Cependant, les recherches sur la durabilité à long terme des matériaux cimentaires contenant ce type d'ajouts soumis à des agressions environnementales restent limitées. Il est donc nécessaire d'approfondir les connaissances à ce sujet.

1.4 Ajouts cimentaires

D'après la norme américaine ASTM C125-07 (2007), une pouzzolane naturelle réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (CH) pour produire des silicates de calcium hydratés (C-S-H) en présence d'eau (Thomas, 2013; Souchu, 2014). Les C-S-H ainsi formés sont similaires à ceux produits par l'hydratation du ciment Portland (en particulier le silicate

tricalcique (C_3S) mais plus riches en silicium. On peut écrire les réactions pouzzolanique et hydraulique comme suit:



Comme on peut le remarquer dans les équations 1.1 et 1.2, la réaction pouzzolanique consomme la portlandite ($Ca(OH)_2$) alors que l'hydratation du ciment en produit (Sakai et al., 2005; Souchu, 2014).

Très utilisées comme additions cimentaires, les cendres volantes forment davantage de C-S-H aux dépens de la production de CH en raison de leur action pouzzolanique. Ceci améliore donc la résistance mécanique des matrices cimentaires à long terme (Burden, 2006; Morandeau, 2013). Cependant, cela peut rendre les matrices plus sensibles à la carbonatation à cause de la diminution de la teneur de CH et donc sa capacité tampon à rétablir le pH (Younsi, 2011).

1.5 Bentonite

La bentonite est un matériau argileux essentiellement siliceux. En raison de sa grande capacité d'adsorption une fois hydratée, elle peut adsorber les polluants, en particulier les métaux et les contaminants organiques (Prabhu et al., 2018; Sobti et al., 2017). Cette caractéristique des bentonites est due à la présence de la montmorillonite possédant une grande surface spécifique. Le degré d'adsorption dépend fortement de la teneur du matériau argileux en ce minéral. En plus de la montmorillonite, la bentonite peut contenir des minéraux argileux tels que la kaolinite, l'illite et la palygorskite, et également des minéraux non argileux tels que le gypse, le quartz et la calcite (Al-Hammood et al., 2021). La bentonite riche en kaolinite a une forte teneur en aluminium qui, en se libérant au pH alcalin, forme une quantité assez importante d'ettringite, ce qui peut causer la fissuration de la matrice cimentaire. En revanche, le contenu en aluminium de l'argile enrichie en montmorillonite est plus faible, ce qui n'aura pas d'effet

négatif sur la microstructure du matériau S/S (Dimirkou et al., 2002; Dermatas, 1995; Katsioti et al., 2008).

Il existe deux types de bentonite:

- ✓ La bentonite sodique: riche en ions sodium, ce type de bentonite gonfle considérablement, de l'ordre de 10 à 20 fois leur volume, en présence d'eau. Elle possède une grande capacité d'adsorption et d'échange cationique. Elle assure également une étanchéité importante pour le matériau;
- ✓ La bentonite calcique: riche en ions calcium, ce type de bentonite gonfle beaucoup moins que la bentonite sodique en s'hydratant. Cette argile conserve tout de même d'excellentes propriétés d'adsorption.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la bentonite sur la capacité de sorption des métaux. Par exemple, Bourliva et al. (2015) ont traité l'adsorption de plusieurs métaux (Cd, Cu, Ni et Pb) par la bentonite naturelle calcique dans les solutions aqueuses et les eaux usées, en changeant plusieurs facteurs comme le temps de contact, le dosage de l'argile et le pH. Dans ce cas, l'effet de la bentonite seule a été étudié. Ils ont également comparé le taux d'adsorption dans un système mono-métal et un système multi-métaux. La teneur en bentonite utilisée est de 1 g/L et la concentration initiale du métal est de 50 mg/L. Les mêmes résultats et conclusions ont été obtenus par Al-Shahrani (2014) sur l'étude de l'élimination du cobalt des eaux usées à l'aide d'une bentonite activée mélangée avec une solution de cobalt.

Les résultats de Bourliva et al. (2015) montrent que la bentonite agit rapidement sur la fixation des contaminants dès sa mise en contact avec ces derniers (figure 1.3). En effet, la bentonite atteint un taux d'adsorption maximal au cours des 20 premières minutes : 40.1 mg/g de Pb(II), 20.2 mg/g de Cd(II), 18.4 mg/g de Cu(II) et 16.59 mg/g de Ni(II). Puis, elle se stabilise avec l'augmentation du temps de contact, formant un palier pour tous les éléments. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au départ, l'argile dispose de plusieurs sites pour adsorber les polluants qui vont diminuer avec le temps jusqu'à leur épuisement (Srivastava et al., 2008). Par ailleurs,

l'augmentation du dosage de la bentonite, allant de 1 à 10 g/L (figure 1.4), entraîne une augmentation de l'efficacité d'adsorption des ions métalliques avec un maximum atteint pour chaque élément. Sen et Gomez (2011) et Vhahangwele et al. (2015) expliquent ceci par l'augmentation du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Concernant l'effet du pH sur le taux d'adsorption, on voit bien sur la figure 1.5 une hausse remarquable de ce taux en passant du milieu acide (faible adsorption) au milieu neutre. À de faibles valeurs de pH, il y a une forte compétition entre les polluants et les ions H_3O^+ sur les sites d'adsorption de l'argile (Gupta et al., 2008; Vhahangwele et al., 2015). Plus le pH augmente, plus ces ions quittent la surface de la bentonite, laissant la place aux ions métalliques chargés positivement qui vont être adsorbés sur la surface négative de l'argile. Lorsque le pH devient basique, l'adsorption se stabilise. Les mêmes constatations ont été faites par Abollino et al. (2003) sur l'adsorption des métaux par la montmorillonite sodique en fonction du pH.

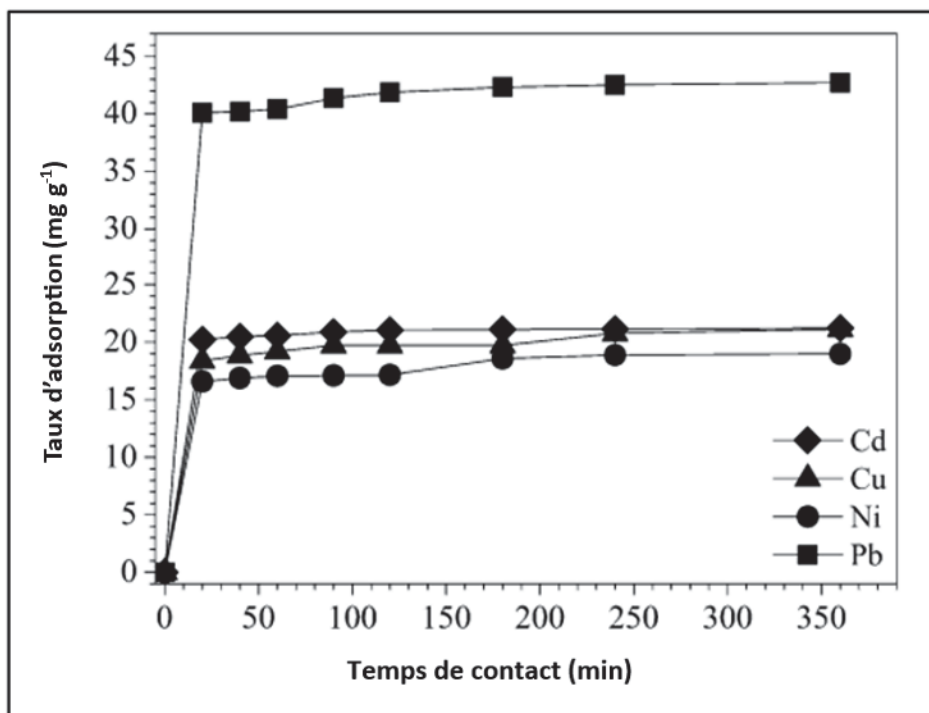


Figure 1.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) par la bentonite

Adaptée de Bourliva et al. (2015)

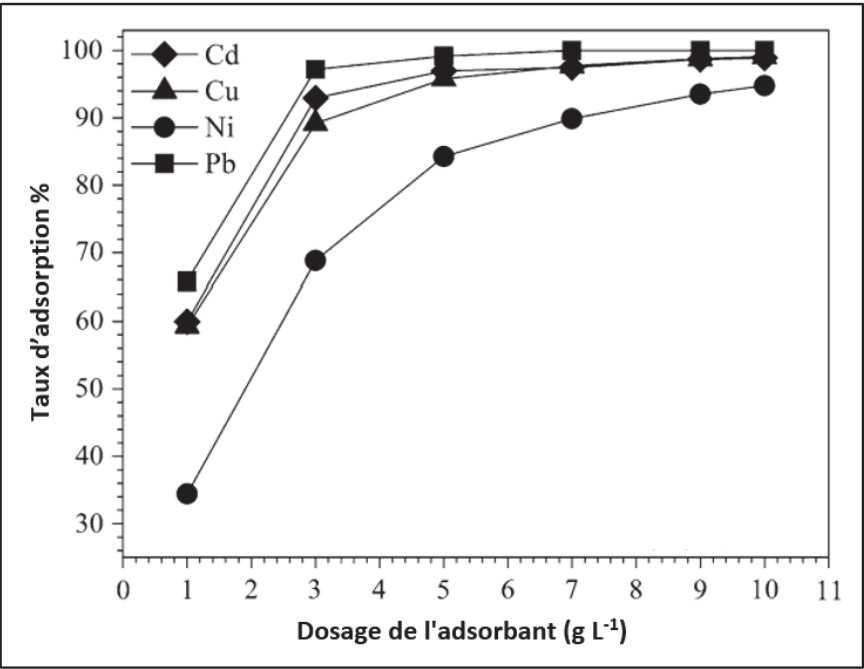


Figure 1.4 Effet du dosage de l'adsorbant sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) par la bentonite
Adaptée de Bourliva et al. (2015)

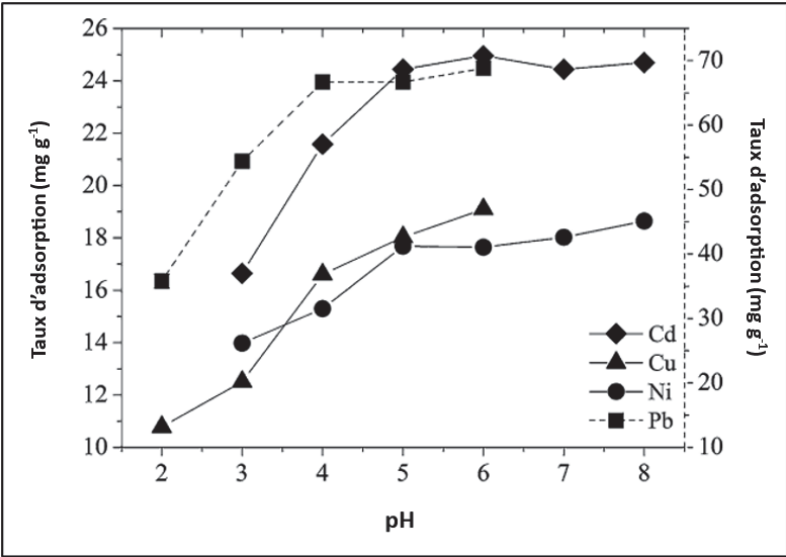


Figure 1.5 Effet du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) par la bentonite
Adaptée de Bourliva et al. (2015)

Bourliva et al. (2015) ont montré également que la quantité de l'ion adsorbé est beaucoup plus grande lorsqu'il est seul dans la solution : système mono-métal (figure 1.6). Ceci est dû à la disponibilité des sites de rétention de la bentonite qui diminuent d'une façon significative lorsque plusieurs ions entrent en compétition pour occuper ces sites : système multi-métaux (Malamis et al., 2013). Dans ce contexte, Li (2003) a également indiqué que la fixation des polluants est plus faible dans les solutions binaires et ternaires que dans les solutions contenant un ion unique. On note que q_e représente le taux d'adsorption et C_e représente la concentration du métal à l'équilibre.

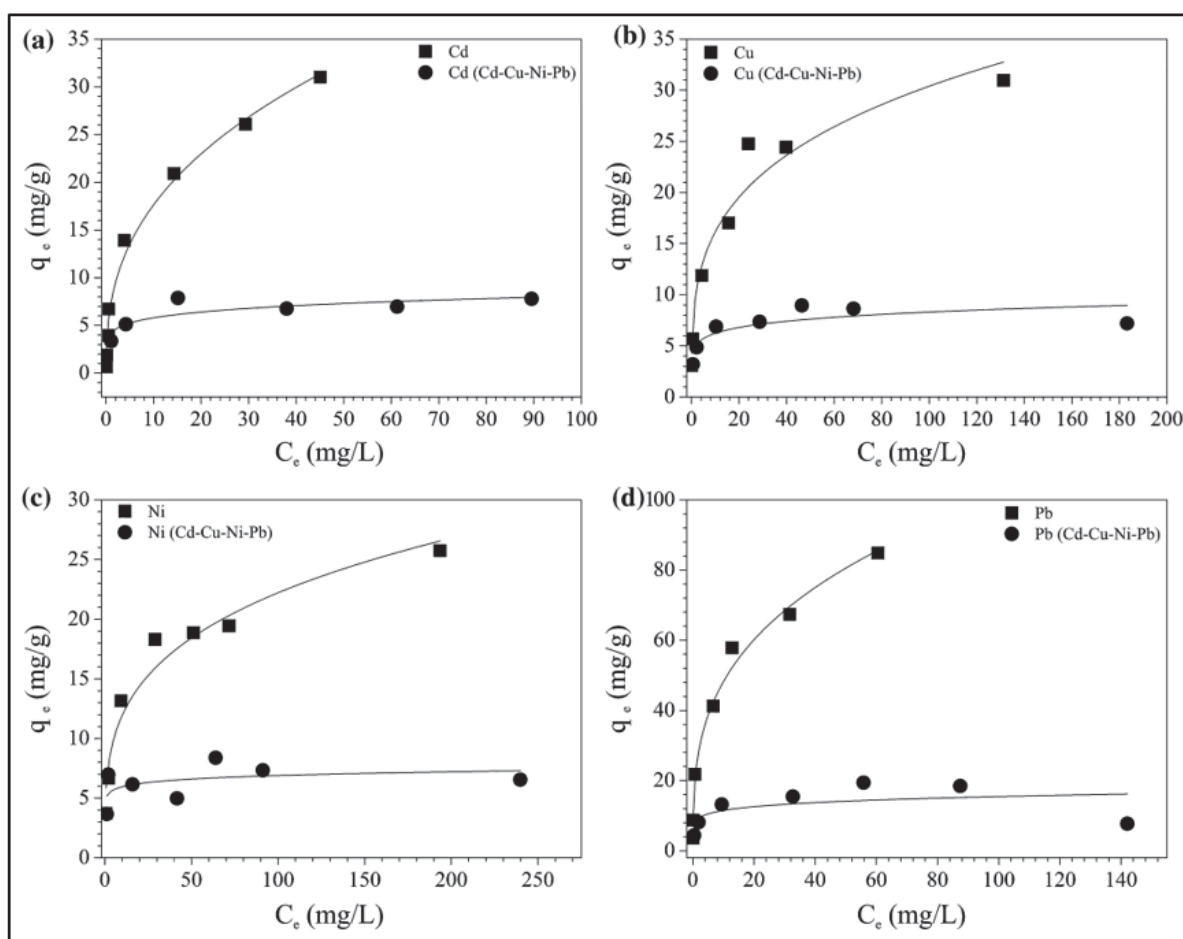


Figure 1.6 Comparaison entre un système d'adsorption mono et multi-métaux: a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) et d) Pb(II) par la bentonite

Tirée de Bourliva et al. (2015)

Quelques auteurs ont combiné la bentonite et le ciment Portland pour le traitement des sols contaminés par la S/S. Dans ce cadre, Targan et al. (2002) ont montré que la bentonite accélère le temps de prise du ciment lorsqu'elle remplace partiellement le ciment. Elle augmente aussi la résistance à la compression dès le plus jeune âge à des niveaux de remplacement de 5 à 10 %. Ils ont rapporté également que la bentonite provoque une augmentation du volume de la pâte de ciment qui est proportionnelle au taux de l'argile et qui peut être causée par le gonflement de la smectite. Katsioti et al. (2008) ont traité l'impact de l'ajout de la bentonite riche en montmorillonite au ciment lors du traitement S/S des boues d'épuration, contenant des métaux lourds tels que Cu, Zn, Pb. Les mortiers ainsi obtenus par la technique S/S sont composés de 50 % de boues, 30 % de ciment et 20 % de bentonite. Ils ont rapporté que la bentonite favorise la rétention des métaux, en particulier le Cu, le Zn et le Pb, réduisant ainsi leur lixiviation et leur toxicité. En outre, elle engendre l'augmentation de la porosité. La recherche de Gitipour et al. (1997) s'est concentrée sur les interactions argile-aromatiques dans le but d'évaluer l'utilisation des argiles comme étant un ajout cimentaire dans le traitement S/S des sols contaminés par les BTEX (hydrocarbures mono-aromatiques composés du benzène). Leurs résultats soulignent le rôle important de la bentonite dans la fixation des déchets organiques et dans l'amélioration des performances de la technique S/S.

En outre, Lo et al. (2004) ont aussi mentionné dans leurs résultats que la bentonite sodique (20 %) mélangée à du sable (80 %) réduit la perméabilité de six ordres de grandeur par rapport à un sol composé de 100 % de sable. La conductivité hydraulique de la bentonite dépend d'un certain nombre de facteurs, y compris la composition minérale et l'indice des vides du sol. Elle augmente avec l'augmentation des concentrations des métaux (Dutta et al., 2016) et diminue avec l'augmentation de la teneur en bentonite (Sobti et al., 2017).

Certains auteurs ont étudié l'effet de l'ajout de la bentonite dans les coulis de ciment en remplacement partiel du ciment. Dans ce contexte, Mesboua et al. (2018) ont remarqué que la forte absorption de l'eau par la bentonite sodique par rapport à la bentonite calcique (Grim et al., 1978) réduit significativement la fluidité du coulis composé uniquement de ciment et d'eau.

Par ailleurs, Al-Hammood et al. (2021) ont fait une revue des recherches effectuées dans le domaine de l'utilisation de la bentonite brute en substitution partielle du ciment. Ils ont conclu que le remplacement partiel du ciment Portland par la bentonite brute entraîne l'accélération du temps de prise initiale et finale du ciment, la réduction de la chaleur de l'hydratation, l'affaiblissement de la résistance mécanique en compression, la réduction de l'absorption d'eau, et l'augmentation de la résistance aux sulfates. Ils ont également déduit que l'utilisation de la bentonite dans ce contexte permet de baisser le coût et la consommation du ciment, ce qui contribue à réduire la pollution de l'environnement et conserver les ressources naturelles. Par ailleurs, Al-Hammood et al. (2021) ont rapporté que la bentonite brute est considérée comme un ajout cimentaire qui manque encore de preuves concluantes démontrant que la réaction pouzzolanique entre la bentonite et la chaux s'est produite, malgré le fait qu'elle puisse satisfaire aux exigences de la norme ASTM C618 pour la pouzzolane naturelle. En effet, un nombre limité de chercheurs ont examiné la pouzzolanicité de la bentonite brute non traitée. On cite par exemple Fernández et al. (2016), dont les résultats sur l'étude de mise en contact entre la bentonite riche en montmorillonite et le béton non mélangés ont montré une interaction chimique entre les deux. La formation des C-S-H (silicate de calcium hydraté) et des C-S-(A)-H (silicate aluminé de calcium hydraté) est la conséquence de cette réaction. Pomakhina et al. (2012) ont observé une réaction chimique entre la bentonite et l'hydroxyde de calcium qui a produit des phases C-S-(A)-H. Il en est de même pour De Windt et al. (2014) qui ont rapporté avoir repéré une réaction progressive entre la chaux et la bentonite menant à la formation de C-S-H et C-S-(A)-H. La réactivité pouzzolanique de la bentonite reste encore mise en question.

1.6 Carbonatation des matériaux cimentaires

1.6.1 Principe de la carbonatation

Après le traitement par la S/S, les matrices cimentaires qui en résultent peuvent être sujettes à plusieurs altérations dans l'environnement qui peuvent affecter leur durabilité à long terme. La carbonatation, un phénomène causé par la diffusion du dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air, attaque souvent les monolithes cimentaires (Macias et al., 1997). Le passage en solution du CO_2 dans l'eau de pores du matériau engendre une diminution considérable du pH et un

changement dans l'assemblage minéralogique des S/S (Thiery, 2005; El Bedoui et al., 2018). En effet, le CO_2 qui diffuse à travers la partie gazeuse se dissout dans la phase liquide en formant de l'acide carbonique (H_2CO_3), qui lui-même réagit pour produire l'ion hydrogénocarbonate (couramment appelé ion bicarbonate) (HCO_3^-) et l'ion carbonate (CO_3^{2-}). Ceci s'effectue en consommant les ions OH^- déjà présents dans le milieu selon les réactions 1.3-1.5. Étant donné le pH élevé des monolithes (pH entre 12 et 13), l'ion carbonate (CO_3^{2-}) est l'espèce la plus courante dans la solution (figure 1.7). La carbonatation consiste alors en une réaction de neutralisation des hydrates de ciment (bases) par le CO_2 (acide) (Drouet, 2010). On note ici que l'acide carbonique existe réellement sous la forme ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$). La formulation (H_2CO_3) représente une simplification de l'écriture. Il s'agit d'un diacide faible dont les constantes d'équilibre sont données par leurs pK (Auroy, 2014). Ce phénomène entraîne une diminution considérable du pH des sols S/S (Thiery, 2005; El Bedoui, 2018).

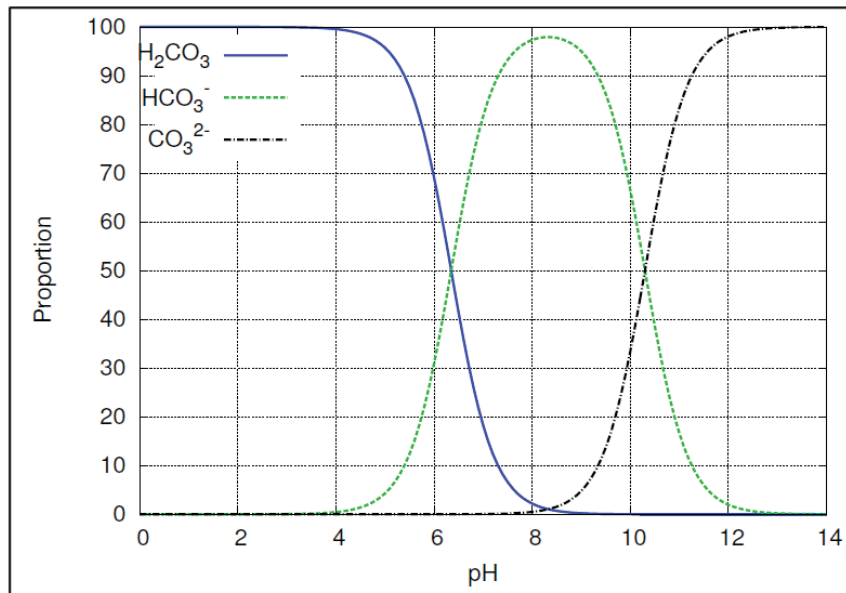


Figure 1.7 Spéciation du CO_2 en fonction du pH

Tirée de Morandea (2013)

1.6.2 Effet de la carbonatation sur la composition chimique et minéralogique des monolithes

Dans cette section, nous allons traiter de la carbonatation de la portlandite et des C-S-H, les deux principaux hydrates du ciment qui participent dans la carbonatation des matériaux cimentaires et la formation du carbonate de calcium.

1.6.2.1 Dissolution de la portlandite et des C-S-H

Ayant un effet tampon important et une grande solubilité (1.6 g/L à 25 °C), la portlandite se dissout en premier lieu lors de la carbonatation pour rétablir la basicité du milieu en libérant les ions OH⁻ (figure 1.8). Ceci est effectué selon cette réaction :



Les ions carbonates (CO₃²⁻) libres formés par l'hydratation du CO₂ (figure 1.8) vont réagir avec les ions calcium (Ca²⁺) ainsi libérés, par la dissolution de l'hydroxyde de calcium, pour former du carbonate de calcium (CaCO₃) selon la réaction 1.7 (Auroy, 2014) :



La carbonatation aboutit à la formation de trois polymorphes : vaterite, aragonite et calcite. De nombreux facteurs influencent la production de l'une ou de l'autre forme tels que la température, l'humidité relative et le pourcentage en CO₂ (Borges et al., 2010). En outre, on note que la calcite est la phase la plus stable du carbonate de calcium, dont la décomposition se déroule à des températures assez élevées par rapport aux autres phases. Il s'agit donc de la phase la plus présente vue sa stabilité thermique (Teghidet, 2012).

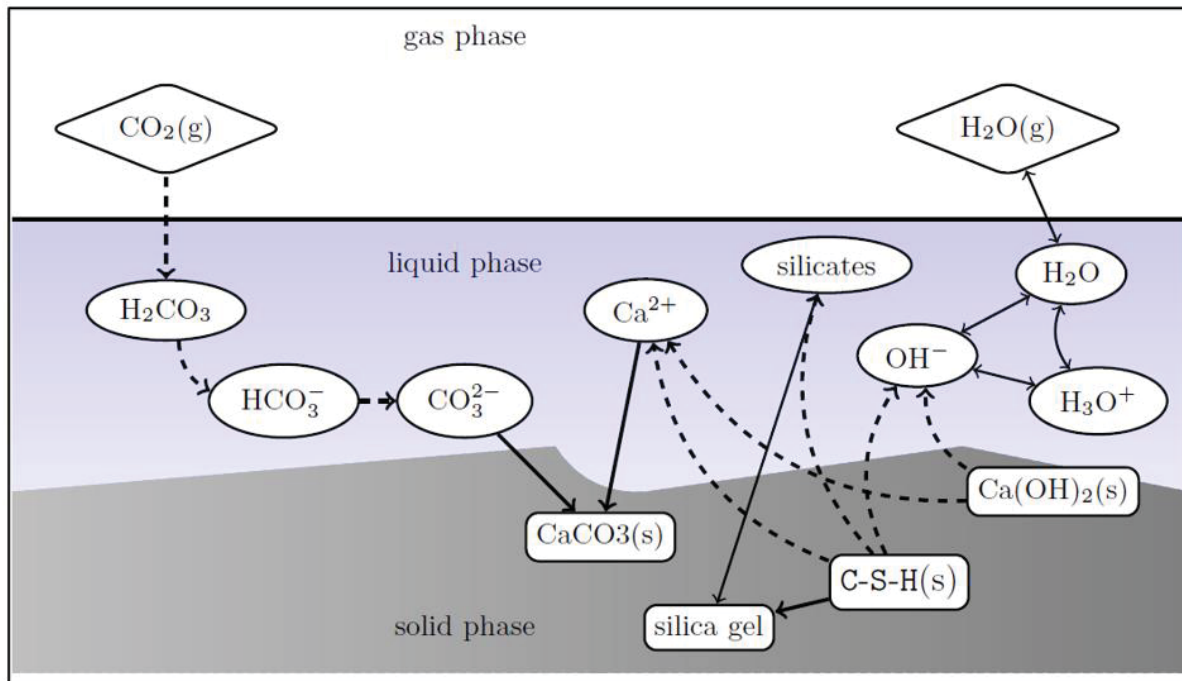


Figure 1.8 Carbonatation de la portlandite et des C-S-H
Tirée de Morandeau (2013)

Concernant l'effet de l'humidité relative (HR) sur la formation de ces trois polymorphes, Drouet (2010) a montré que la production de l'aragonite et de la vaterite est d'autant plus importante que le taux de l'HR est faible à cause de la lenteur des réactions chimiques de dissolution de ces minéraux et leur reprécipitation en calcite. Il a également rapporté qu'une température élevée peut favoriser l'abondance de la calcite par rapport aux autres phases minérales.

Finalement, Slegers et al. (1976), Goni et al. (2003), Villain et al. (2007), Drouet (2010) ainsi que Auroy et al. (2018) ont montré que la carbonatation de la portlandite forme principalement de la calcite, alors que celle des C-S-H produit plutôt de l'aragonite et de la vaterite. On présente un résumé de ces recherches sur les trois polymorphes dans le tableau 1.1. En outre, l'équation 1.8 donne un aspect général de la réaction de carbonatation de la portlandite. Elle indique que ce phénomène s'accompagne par une libération d'eau (Thiery, 2005).



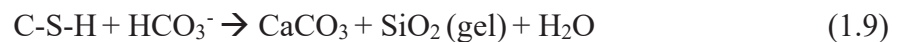
Wu et al. (2017) ont montré que l'introduction de certaines additions minérales, discutées dans la section 1.2, entraîne la réduction de la teneur en portlandite en raison de la réaction pouzzolanique. Donc la quantité de carbonate de calcium produite par la carbonatation de cet hydrate de ciment en présence de ces produits additifs est relativement faible.

Tableau 1.1 Conditions de formation de la calcite, vatérite et aragonite

Adapté de Morandeau (2013)

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	35	34	38
Origine la plus probable	CH	C-S-H	C-S-H
		Phases sulfatées	

Comme le montre la figure 1.8, l'épuisement de la portlandite est marqué par la décalcification des silicates de calcium hydratés (C-S-H) formant du carbonate de calcium, du gel de silice et de l'eau selon la réaction suivante (Bonen et al., 1995) :



Par ailleurs, les C-S-H jouent un rôle crucial dans le tamponnage du pH de l'eau interstitielle des matériaux cimentaires, une fois que tout l'hydroxyde de calcium est épuisé (Harris et al., 2002; Baston et al., 2012). En se dissolvant (figure 1.8), les C-S-H libèrent des ions calcium, des silicates ainsi que des ions OH⁻ participant ainsi à maintenir le pH alcalin des matrices cimentaires. On remarque dans la figure 1.9 que les C-S-H interviennent dans l'intervalle de pH 12.5-9.8 (étape 3) juste après la neutralisation de la portlandite (étape 2).

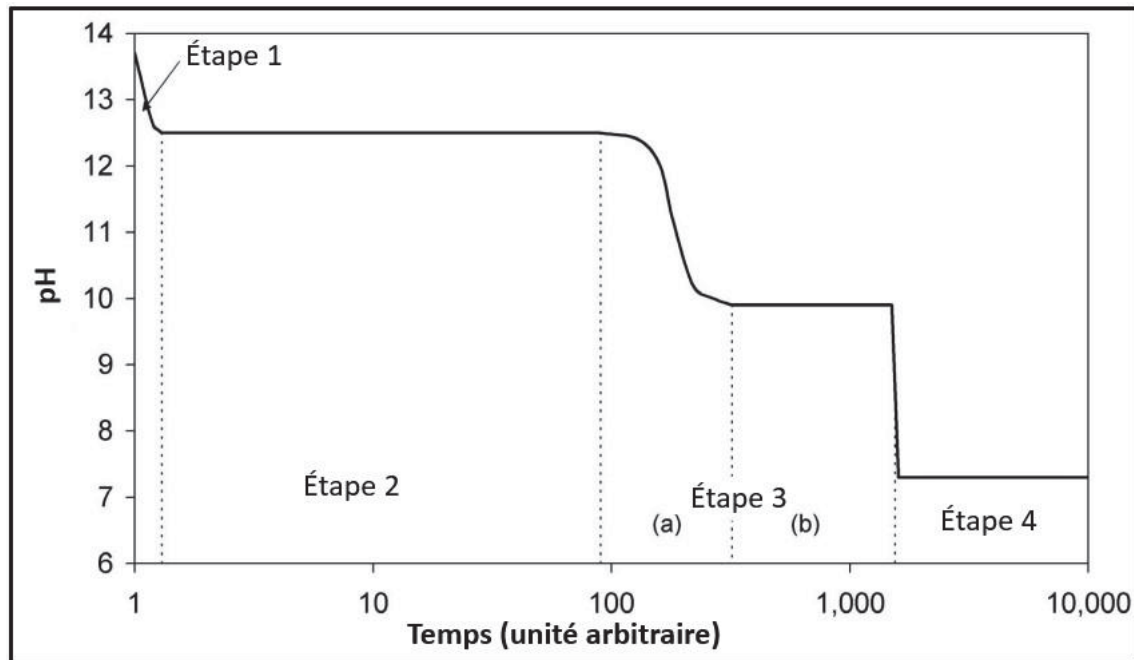


Figure 1.9 Représentation schématique de l'évolution du pH en champ proche : étape 1 : pH >12,5 dû à la dissolution du sodium et les oxydes de potassium ; étape 2 : pH ~12,5 tamponné par la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$; étape 3a : pH de 12,5 à 9,8 contrôlés par la dissolution incongrue des C-S-H ; étape 3b : pH ~9,8 contrôlé par la dissolution congrue des C-S-H ; étape 4 : pH <9 contrôlé par la calcite
Adaptée de Baston et al. (2012)

1.6.2.2 Dissolution des AFm et AFt

La dissolution des produits de l'hydratation des aluminates et des ferrites (ettringite ou AFt et monosulfate ou AFm) est négligeable par rapport à celle de la portlandite et des C-S-H à cause de leur faible production dans les matériaux cimentaires. Ces phases se carbonatent pour former de la vaterite ou de l'aragonite, des hydroxydes d'aluminium et beaucoup d'eau (Nshikawa et al., 1992; Goni et al., 2003). En outre, l'eau formée par le phénomène de la carbonatation (équation 1.7) va occuper petit à petit les vides et empêcher ainsi le CO_2 de s'introduire dans le matériau cimentaire après un certain temps (Thiery, 2005).

1.6.2.3 Effet sur le pH des monolithes et la lixiviation des contaminants inorganiques

En diffusant dans le matériau cimentaire, le CO_2 va consommer les ions OH^- présents dans le milieu et causer ainsi la baisse du pH de la matrice de deux à trois unités, et donc la neutralisation de l'alcalinité de l'eau interstitielle (Garrabrants et al., 2004). Cette réduction de pH, engendrant une baisse de la capacité tampon, peut rendre la matrice solidifiée plus vulnérable aux attaques acides (Sweeney et al., 1998). Certaines recherches montrent que la carbonatation a un effet positif sur l'immobilisation des contaminants inorganiques (Cr(III), Cu(II) et Zn(II), par exemple) en favorisant leur précipitation sous forme de carbonates, silicates et sels ayant une faible solubilité, ou encore leur substitution au silicium et leur intégration chimiquement dans les C-S-H (Lange et al., 1996; Macias et al., 1997; Sweeney et al., 1998; Bertos et al., 2004; Antemir et al., 2010). D'autres ont rapporté que ce type de dégradation commun a un impact négatif sur la solubilité des polluants et leur transport vers les eaux souterraines (Walton et al., 1997). En effet, l'augmentation de la lixiviation de certains métaux comme le cuivre et le chrome à la suite de la carbonatation est due à la réduction du pH, la décomposition de l'ettringite et la décalcification des C-S-H, deux hydrates de ciment qui jouent un rôle important dans la rétention des contaminants (Valls et al., 2001). En outre, si le taux de carbonatation est élevé ($\% \text{CO}_2 > 80 \%$) dans un intervalle de temps assez court, ce phénomène s'accompagne par la formation d'une quantité d'eau non négligeable (Thiery, 2005) qui va combler les vides et entraîner la migration des polluants dans la matrice cimentaire.

Concernant le cuivre en particulier, le contaminant étudié dans la présente étude, Valls et al. (2001) ont rapporté que dans les matériaux cimentaires hydratés, la carbonatation augmente dans la plupart des cas la lixiviation du Cu en raison de (i) l'augmentation de la solubilité des composés métalliques par la réduction du pH, (ii) la décomposition de l'ettringite et (iii) la décalcification des C-S-H libérant des cations métalliques qui étaient adsorbés aux groupes Si-O. Une diminution du relargage du cuivre à la suite de la carbonatation en particulier au pH basique a été rapportée par Van Gerven et al. (2004). Garrabrants et al. (2004) a montré que la carbonatation (Carb SR002.0) a entraîné une diminution de la solubilité du cuivre au pH alcalin

(pH > 9) par rapport au matériau non carbonaté (SR002.0) (figure 1.10). Le cuivre peut être précipité dans la matrice carbonatée sous forme de carbonate de cuivre solide. Les recherches de Garrabrants et al. (2004) sont en accord avec celles de Valls et al. (2001) et Van Gerven et al. (2004).

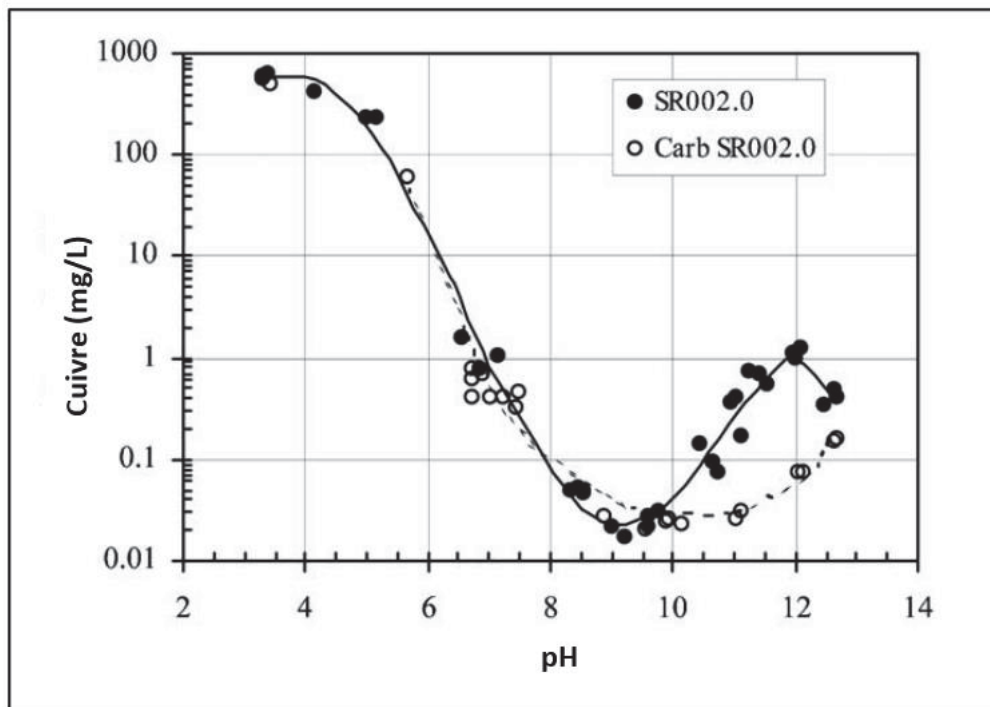


Figure 1.10 Solubilité et relargage du cuivre en fonction du pH pour un matériau S/S non carbonaté (SR002.0) et carbonaté (Carb SR002.0)

Tirée de Garrabrants et al. (2004)

La figure 1.11 montre la solubilité de différents métaux en fonction du pH. On s'intéresse particulièrement au comportement du cuivre. Au pH de la solution interstitielle des matériaux S/S (pH=13 environ), la solubilité du Cu est égale à $S'(\text{Cu(II)}) = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ et la forme la plus stable de ce polluant est l'hydroxyde de cuivre(II), Cu(OH)_2 (Moudilou, 2000).

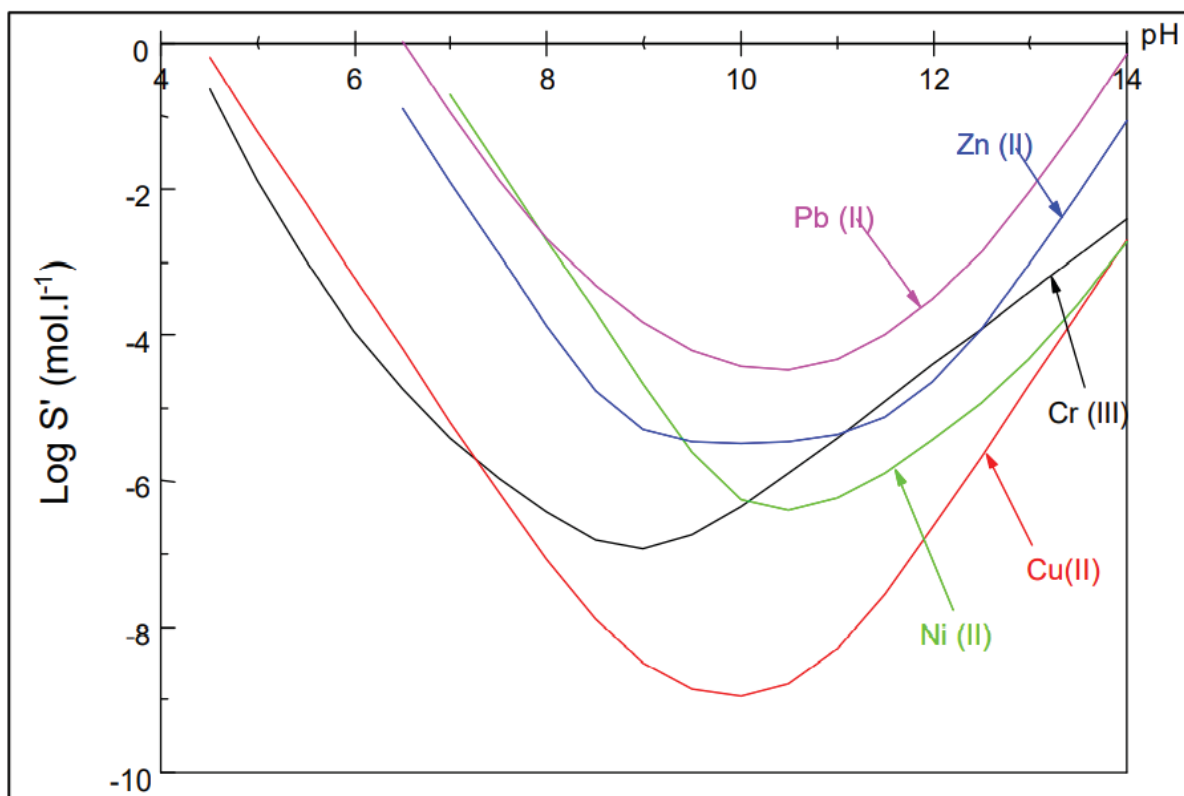


Figure 1.11 Solubilité de Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) en fonction du pH
Tirée de Moudilou (2000)

1.6.3 Effet de la carbonatation sur la microstructure des monolithes

La carbonatation engendre une modification de la microstructure et un réarrangement des phases solides des matériaux S/S à base de ciment uniquement ou avec des ajouts de produits pouzzolaniques. Ces changements de la microstructure sont causés par la dissolution de CH, la décalcification des C-S-H et la production de carbonate de calcium. Dans le cas des monolithes formés à partir de ciment Portland, plusieurs recherches ont montré que la porosité totale de ces matériaux (mortiers ou bétons) diminue de 10 à 15 % après la carbonatation naturelle ou accélérée (Metalssi et al., 2012; Ranaivomanana, 2010; Dong et al., 2014; Wu et al., 2017; Kim et al., 2020). En effet, produite en quantité significative dans les matrices cimentaires, la portlandite (de volume molaire = $33 \text{ cm}^3/\text{mol}$) se transforme en calcite plus volumineuse (de volume molaire = $35 \text{ cm}^3/\text{mol}$) qui va remplir les pores. Notons ici qu'il est

probable que la portlandite se transforme en vaterite ou en aragonite, qui sont également des phases minérales plus volumineuses que cet hydrate de ciment (38 et 34 cm³/mol respectivement). Thiery (2005) a montré aussi que les C-S-H jouent un rôle dans la diminution de la porosité en augmentant de volume molaire de 12 à 16 cm³/mol lors de la carbonatation (Papadakis et al., 1991). La carbonatation favorise alors l'amélioration de l'intégrité structurale de la matrice cimentaire. On voit bien dans la figure 1.12 que les pores (en noir) ont été bouchés à la suite de la carbonatation. La perméabilité diminue également après la carbonatation (Lange et al., 1996; Macias et al., 1997). Par ailleurs, la transformation de la portlandite en calcite et l'augmentation du volume des C-S-H à suite de la carbonatation engendrent l'augmentation du volume du matériau cimentaire de 11.8 % (Bertos et al., 2004). Cette expansion du volume peut causer des microfissures dans la zone carbonatée (Johannesson et al., 2001; Antemir et al., 2010). En revanche, lorsque la pâte de ciment est mélangée à une quantité élevée d'ajouts minéraux (> 20 %), la porosité totale et la porosité capillaire efficace peuvent augmenter après la carbonatation. Ceci est causé par la carbonatation des C-S-H à faible rapport Ca/Si produit à partir des réactions pouzzolaniques entre la portlandite et les ajouts (Lammertijn et al., 2008; Morandea, 2013; Frías et al., 2013; Wu et al., 2017).

En ajoutant des additions minérales, la composition minérale des matériaux cimentaires est alors différente de ceux composés de ciment ordinaire uniquement. En effet, en raison de leur nature pouzzolanique, ces ajouts vont produire beaucoup plus de C-S-H que de CH (Souchu, 2014). La distribution de la taille des pores est également affectée par le phénomène de la carbonatation. On observe une diminution de la microporosité et une augmentation de la macroporosité sur des matériaux cimentaires dont le rapport E/C (Eau/Ciment) est compris entre 0.3 et 0.8 (Pihlajavaara, 1968; Houst, 1993; Miragliotta, 2000; Morandea et al., 2014). En outre, la perméabilité diminue généralement après la carbonatation pour les matériaux cimentaires à faible rapport E/C (< 1) et augmente pour ceux ayant un E/C élevé (> 1) (Morandea, 2013).

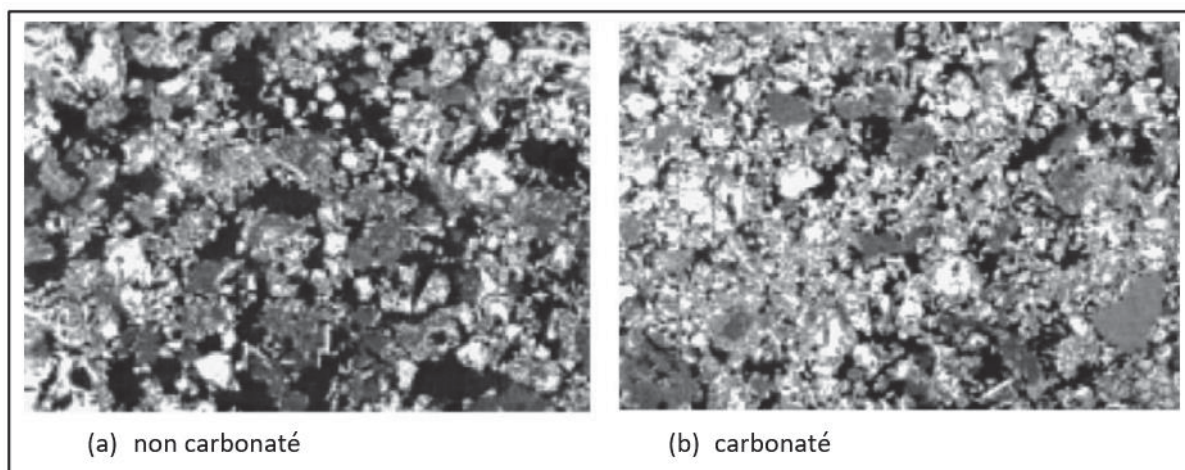


Figure 1.12 Vue globale d'un matériau (a) non carbonaté et (b) carbonaté

Tirée de Johannesson et al. (2001), Bertos et al. (2004)

1.6.4 Paramètres ayant un impact sur le taux de carbonatation

Le taux de carbonatation se définit par la vitesse d'avancement du front de carbonatation (Namouniara, 2015). Il peut être affecté par beaucoup de facteurs dont les plus importants sont (Bertos et al., 2004; El Bedoui, 2016) :

- ✓ État granulaire vs état monolithique : Le matériau traité par S/S peut être sous forme monolithique ou concassée (granulaire). Johnson et al. (2003) a rapporté que les particules ont montré un degré élevé de carbonatation par rapport à un matériau monolithique;
- ✓ La pression partielle du CO_2 : Une forte concentration de CO_2 augmente davantage le taux de carbonatation (Castellote et al., 2009; Hyvert et al., 2010). En revanche, une teneur en CO_2 dépassant 80 % freine le phénomène (Dheilly et al., 1996). En effet, dans une atmosphère très riche en dioxyde de carbone, les réactions de carbonatation sont initialement très rapides et libèrent une quantité importante d'eau dans les pores en peu de temps. Cette eau va combler les vides et empêcher la diffusion du CO_2 à l'intérieur des matrices S/S, et donc la progression de la carbonatation. En outre, les tests avec

une faible teneur en CO_2 (<10 %) entraînent un ralentissement considérable du taux de carbonatation (Thiery, 2005);

- ✓ Le type de liant hydraulique : Comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout de produits pouzzolaniques au ciment Portland dans le traitement de S/S peut changer la minéralogie et la composition chimique des matrices cimentaires et influencer ainsi le taux de carbonatation;
- ✓ Le rapport Eau/Ciment (E/C) : On peut substituer le paramètre C par L (teneur totale de liant) lorsqu'on utilise des ajouts cimentaires (Thiery, 2005). Ce rapport doit être compris entre 0.35 et 0.8. Il a été rapporté par Morandeau (2013) que $E/C = 0.42$ est suffisant pour hydrater complètement le ciment. Au-delà de ce rapport, l'eau en excès n'intervient pas dans l'hydratation du ciment et forme la porosité capillaire (figure 1.13). En augmentant, cette porosité augmente le taux de carbonatation car c'est à travers cette porosité que le CO_2 atmosphérique diffuse dans les monolithes (Namouniara, 2015). La porosité capillaire est donc étroitement liée au rapport E/C; plus on augmente ce rapport, plus on aura de pores capillaires dans le matériau. Cette hausse de porosité capillaire engendre donc une augmentation des coefficients de diffusion, comme le montre la figure 1.14 (Moudilou, 2000). En dessous de 0.35, l'hydratation ne s'achèvera pas et il restera du ciment anhydre dans le matériau. Par conséquent, la progression de la carbonatation est considérablement freinée. Au-dessus de 0.8, l'eau en excès occupe les pores du monolithe et empêche la pénétration du CO_2 . De ce fait la saturation des pores par l'eau empêche la diffusion du CO_2 et un prétraitement par séchage du matériau devient nécessaire avant la carbonatation (Thiery, 2005);
- ✓ L'humidité relative ou hygrométrie : Il a été reporté par certains chercheurs tel que Walton et al. (1997) que le taux de carbonatation est optimal lorsque l'humidité relative est comprise entre 50 à 70 % (figure 1.15);
- ✓ La température : Le rôle de l'augmentation ou de la diminution la température sur l'avancement de la carbonatation est peu étudié. Corvec et al. (2022) ont montré que la carbonatation est peu affectée par la température entre 20 et 80 °C. Par ailleurs, Drouet (2010) a indiqué que l'élévation de la température provoque une augmentation de la

porosité totale et de la perméabilité. La microporosité diminue aussi et la macroporosité augmente. De plus, la température accélère la cinétique de carbonatation. Drouet (2010) a rapporté également qu'à 20 °C, la carbonatation est optimale pour une HR comprise entre 40 et 60 %;

- ✓ Porosité et connectivité des pores : L'introduction du CO_2 dans la matrice cimentaire dépend fortement de ces deux facteurs. En effet, plus la porosité est grande et plus la perméabilité est élevée (pores connectés), plus le taux de carbonatation est important. Ces deux paramètres sont influencés par de nombreux facteurs externes comme le compactage du matériau et les ajouts cimentaires (Papadakis et al., 1991).

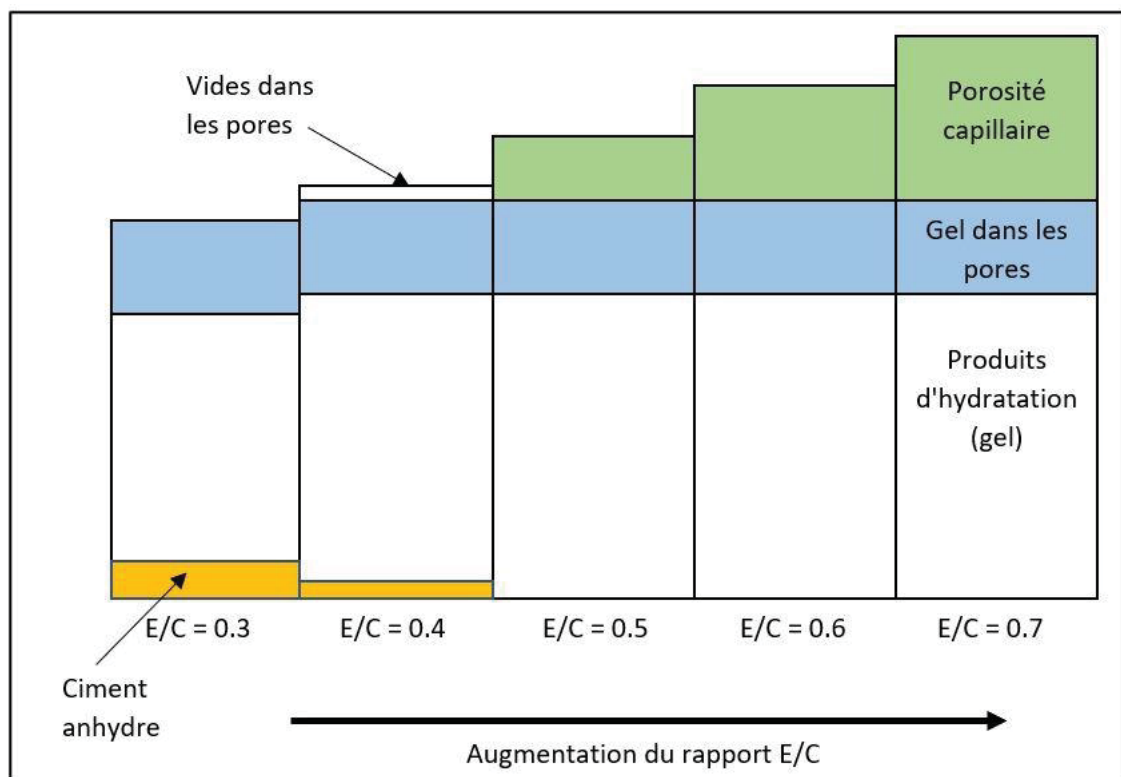


Figure 1.13 Effet du rapport E/C sur l'hydratation du ciment et la porosité

Tirée de Moudilou (2000)

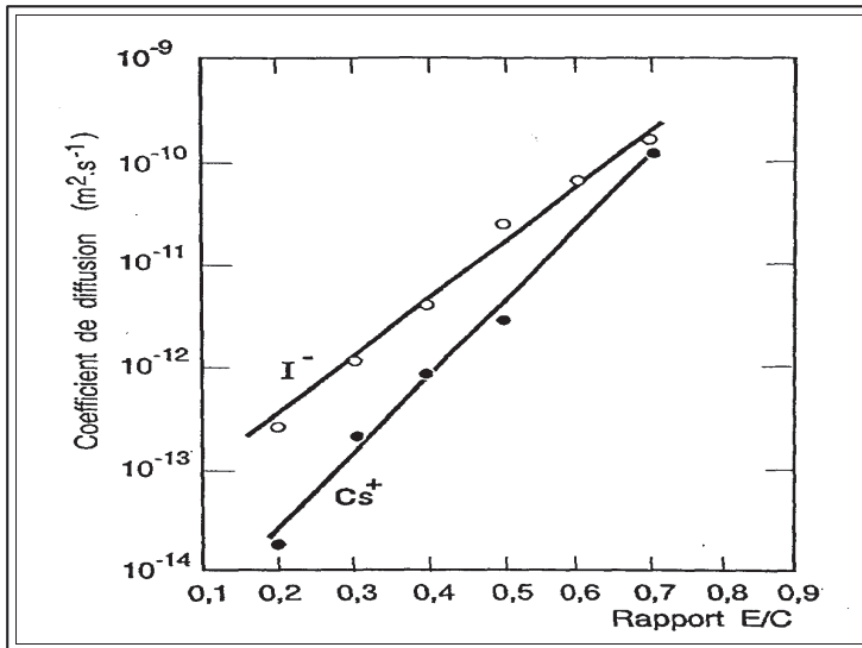


Figure 1.14 Influence du rapport E/C sur les coefficients de diffusion des ions I⁻ et Cs⁺ à 30 °C

Tirée de Moudilou (2000)

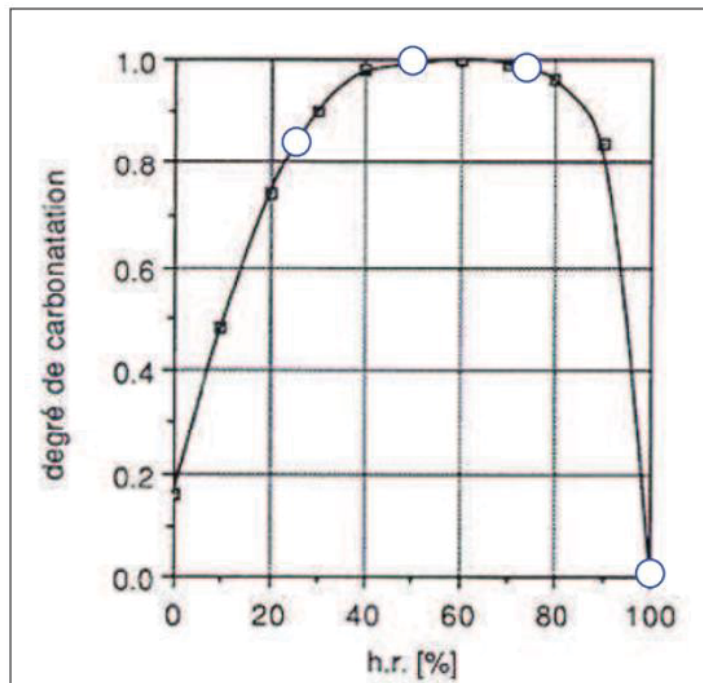


Figure 1.15 Influence de l'humidité relative sur le taux de carbonatation

Tirée de Vénuat (1978)

1.7 Essais de caractérisation de la carbonatation et de son effet sur la lixiviation du cuivre

Il existe beaucoup de méthodes de suivi de la carbonatation. Dans cette partie, nous allons présenter les techniques qui ont été utilisés dans notre étude afin de suivre le processus de carbonatation sur plusieurs plans : chimique, minéralogique et microstructural.

1.7.1 Essais de lixiviation

Le test de lixiviation à l'acide nitrique et/ou à l'hydroxyde de sodium, qu'on appelle communément l'essai de la capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC), permet d'observer l'effet du pH (agressions environnementales acides ou basiques comme la carbonatation et les pluies acides) sur la lixiviation et le relargage des contaminants et des autres éléments composant la matrice cimentaire. Par ailleurs, cet essai nous renseigne sur la capacité du matériau à résister à ces attaques acides, c'est-à-dire sa capacité tampon (Peyronnard, 2008). Le protocole détaillé sera expliqué dans le chapitre 2.

1.7.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode qui permet de suivre l'évolution minéralogique des matériaux S/S qui ont été soumis à la carbonatation. En effet, elle permet d'identifier et de quantifier les phases minérales du ciment soit la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), les C-S-H et l'ettringite ainsi que le carbonate de calcium (CaCO_3) formé par la carbonatation (Cazalet, 2012; Morandea, 2013). De ce fait, on pourra comparer les quantités de ces phases minérales avant et après la carbonatation (induite et accélérée) et avec ou sans remplacement partiel du ciment par de la bentonite. Ceci est important pour évaluer l'effet de la carbonatation, d'une part, et de la bentonite, d'autre part, sur le changement minéralogique des sols S/S.

Il s'agit d'augmenter la température à l'aide d'un analyseur thermique depuis la température ambiante jusqu'à 1000 °C. La perte de masse engendrée sera alors enregistrée. On identifie chaque phase selon son intervalle de perte d'eau (ou de carbone). Les intervalles de température

40-200 °C, 400-550 °C et 700-850 °C correspondent à la déshydratation des C-S-H/ettringite (AFt), la déshydratation de la portlandite (CH) et la décomposition du carbonate de calcium (CC), respectivement. La portlandite se décompose et perd de l'eau selon la réaction suivante :



La perte de masse du carbonate de calcium est liée au CO₂ selon la réaction suivante :



Comme on l'a mentionné auparavant, la calcite est le carbonate le plus stable qui se décompose à une température assez élevée, aux alentours de 800 °C. La vaterite et l'aragonite, moins stables, se dégradent à des températures plus faibles, aux alentours de 530-650 °C (Chen et al., 2009b; Thiery, 2005).

On pourra utiliser de l'air oxydant si on se focalise sur la teneur de la matière organique ou un gaz inerte comme l'hélium si on s'intéresse à quantifier les phases minérales du ciment. Si l'eau libérée par la perte de masse et le dioxyde de carbone sont dégagés en même temps, engendrant une zone de chevauchement dans les intervalles de température, alors il est impératif de réaliser un essai de spectrométrie de masse afin de séparer ces deux éléments (Morandeau, 2013).

Les courbes de l'ATG résultantes seront dérivées et lissées pour obtenir les courbes de dérivées thermogravimétriques (DTG). Montrant les points d'inflexion des courbes de l'ATG, les courbes DTG facilitent beaucoup l'interprétation des résultats et permettent d'identifier l'intervalle de température de dégradation de chaque phase minérale avec précision (Thiery, 2005).

1.7.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique qui nous renseigne sur la minéralogie et la composition chimique du matériau. Elle permet aussi d'obtenir des images de la surface (relief) du matériau étudié. Ceci repose sur le choix des électrons détectés. En effet, la détection des électrons secondaires nous donne des renseignements sur la topographie alors que celle des électrons rétrodiffusés nous renseigne sur les éléments chimiques. La détection des rayons X, quant à elle, permet de nous renseigner sur la composition élémentaire du matériau (figure 1.16). Ceci est obtenue par la spectroscopie de dispersion de longueur d'onde (ou WDS – Wavelength Dispersive Spectroscopy) ou de dispersion d'énergie (ou EDS - Energy Dispersive Spectroscopy). La microanalyse X s'avère alors intéressante puisqu'elle permet d'effectuer des analyses élémentaires ponctuelles de la composition chimique de la matrice cimentaire. Un autre avantage de cette technique consiste à visualiser la répartition des contaminants et des éléments majeurs dans la matrice. Des cartographies de distribution des composants et de localisation des contaminants présents dans la matrice peuvent être faites (Morandea, 2013).

Mise à part la connaissance au préalable de la forme microscopique des hydrates du ciment, l'analyse chimique ponctuelle de chaque phase minérale est indispensable. Elle permet de confirmer l'identification de ces phases.

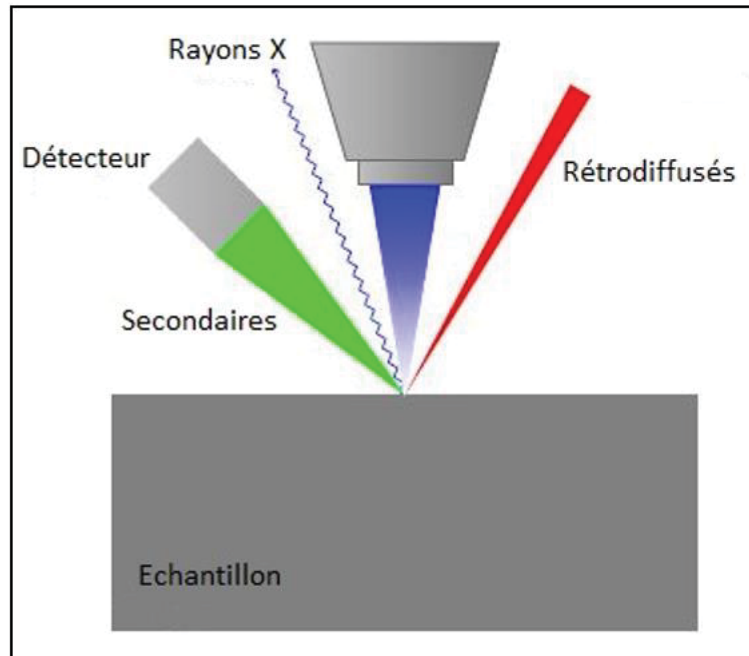


Figure 1.16 Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Tirée de Morandeau (2013)

1.7.4 Analyses de microtomographie aux rayons X (CT scan)

Pour observer la microstructure des matériaux cimentaires étudiés, la microtomographie à rayons X sera utilisée. Cette technique non destructive permet de visualiser l'échantillon en 3D et de s'introduire au cœur du matériau pour en examiner la distribution et la connectivité des pores (donc la perméabilité) et localiser les pores et la microfissuration (Promentilla et al., 2008 ; Cnudde et al., 2009).

1.8 Carbonatation accélérée et induite

La carbonatation est un phénomène naturel courant qui attaque les matériaux cimentaires dans l'environnement par la diffusion du CO_2 atmosphérique. C'est un phénomène courant et inévitable pour les sols S/S. Avoir recours à la carbonatation naturelle pour carbonater des matériaux à des fins diverses (amélioration de la résistance mécanique, étude de l'effet de la carbonatation...) est sans doute le plus fidèle à la réalité. Cependant, cela peut durer plusieurs

années. En effet, ce processus est très lent en raison de la faible pression partielle du CO_2 dans l'atmosphère (qui n'est que de 0.03 à 0.06 % v/v), et de la faible vitesse de diffusion du CO_2 dans le mortier (Bukowski et al., 1979). C'est pour cela, nous avons mis en place un dispositif pour effectuer des essais en conditions accélérées afin d'étudier l'impact de ce phénomène sur la durabilité des matériaux S/S à long terme et sur la lixiviation du cuivre.

La carbonatation accélérée est une version accélérée contrôlée du processus naturel (Bertos et al., 2004). Elle consiste à exposer le matériau, traité par la S/S et ayant subi une période de cure humide suffisante pour l'hydratation du ciment et la formation des phases cimentaires (28 jours), à une atmosphère riche en CO_2 (avec un pourcentage bien déterminé) pendant un certain temps. L'humidité relative et la température sont contrôlées à l'aide d'un hygromètre. L'apport en CO_2 est assuré par une bouteille de mélange CO_2 /air sous pression dont le débit est réglé à l'aide d'un manomètre. Lorsque cet essai est effectué avec une faible teneur en CO_2 (inférieure à 10 %), le taux de carbonatation est très faible. Si la teneur en CO_2 est très élevée (supérieure à 80 %), la carbonatation devient très lente. En effet, dans ce cas, le processus est accéléré au début en raison de la forte teneur en CO_2 et dégage une quantité considérable d'eau dans les pores en peu de temps. Ceci empêchera la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires. Le CO_2 en excès est évacué à l'aide d'une valve (figure 1.17). Beaucoup de chercheurs ont utilisé la carbonatation accélérée dans leurs études avec différentes concentrations de CO_2 et divers facteurs et conditions initiales (Bertos et al., 2004; Thiery, 2005; El-Hassan et al., 2015; Mo et al., 2015; Mo et al., 2016; Wang et al., 2017; Zhang et al., 2017; Sharma et al., 2018; Wang et al., 2019).

La carbonatation induite, quant à elle, consiste à introduire le CO_2 dans le mélange initial. La carbonatation se fait alors lors de la confection du matériau S/S (figure 1.18). Dans notre cas, le CO_2 est barboté dans l'eau de gâchage jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH acide fixe autour de 3. Puis, la matrice carbonatée ainsi formée est soumise à une période d'hydratation à une HR élevée. Cette méthode de barbotage du CO_2 dans l'eau avant de mixer les autres ingrédients n'a pas été utilisée auparavant et elle fera partie de notre étude. Liu et al. (2021) ont étudié l'absorption du CO_2 par la pâte de ciment au cours de la confection (mélange initial).

Cependant, dans leur cas, le CO_2 est mélangé avec le sol, le liant et l'eau. Ils ont rapporté que la carbonatation induite diminue la fluidité de la pâte de ciment en raison de la réaction du CO_2 avec l'ion calcium et la perte d'eau. Ils ont montré également que ce processus peut réduire la résistance mécanique initiale de la pâte de ciment, mais favorise son amélioration au fur et à mesure que le matériau cimentaire prend de l'âge (après 28 jours). Leurs analyses microscopiques indiquent la formation davantage d'ettringite et de carbonate de calcium par rapport au matériau non carbonaté.

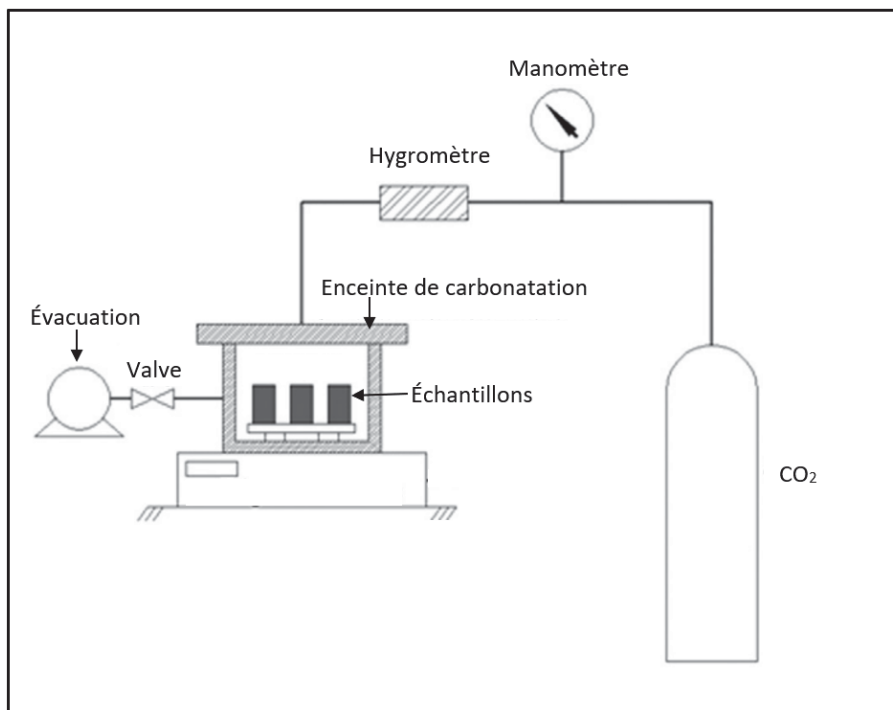


Figure 1.17 Schéma général du dispositif de la carbonatation accélérée
Adaptée de El-Hassan et al. (2015)

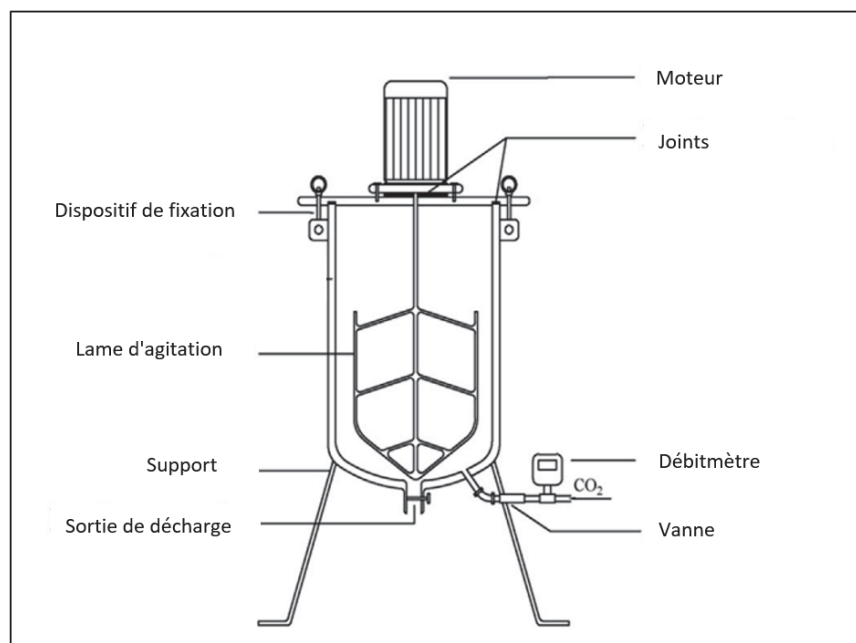


Figure 1.18 Principe de la carbonatation induite

Adaptée de Liu et al. (2021)

Luo et al. (2022) ont également étudié les performances mécaniques et microstructurales du ciment contenant des cendres volantes ayant subi de la carbonatation induite. Ils ont montré que la formation de CaCO_3 sur le clinker favorise l'hydratation du ciment en compensant le retard causé par les ajouts minéraux et remplit les pores de la matrice cimentaire. Ceci entraîne une amélioration de 3.3 à 8.2 % de la résistance à la compression initiale. Ceci est valable pour une dose de mélange de CO_2 relativement plus faible (0.3 et 0.6 %).

Li et al. (2020) ont aussi étudié la carbonatation au moment de la confection des pâtes de ciment à différentes concentrations de CO_2 . Ils ont montré que la carbonatation induite, en particulier avec une concentration élevée en CO_2 , peut être bénéfique pour une hydratation supplémentaire du ciment, résultant en de meilleures propriétés microstructurales et performances mécaniques. Par ailleurs, d'autres chercheurs comme Zhen (2017) ont rapporté qu'introduire le CO_2 au mélange initial des matériaux cimentaires peut diminuer la résistance de la pâte de ciment. Cela est dû à la formation précoce de produits de carbonatation sur la surface des particules de ciment pouvant influencer la cohésion entre les particules.

CHAPITRE 2

PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE EXPÉRIMENTALE

Le but de ce chapitre est de présenter la méthodologie de notre campagne expérimentale : les matériaux utilisés ainsi que le contaminant étudié, la méthode de préparation et d'hydratation des matrices cimentaires soumises au traitement de la S/S et les protocoles de carbonatation accélérée et induite. Ensuite, nous traitons les essais de lixiviation acido-basiques et les techniques expérimentales de suivi de l'influence de la carbonatation et de la bentonite sur la capacité de neutralisation acide, la solubilité du cuivre et des autres éléments, la minéralogie et la microstructure des matériaux S/S.

2.1 Matériaux

2.1.1 Matériaux utilisés

Pour le traitement S/S des pâtes de ciment, nous avons utilisé du ciment Portland à usage général (GU) acheté chez Sigma-Aldrich, dont la composition chimique et les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.1 (El Bedoui et al., 2017) et de l'eau déminéralisée. Nous avons choisi le cuivre pour contaminer les matrices S/S pour plusieurs raisons dont les principales sont : i) La manipulation de ce polluant au laboratoire est sécuritaire, contrairement au plomb; ii) L'étude du cuivre permet de se renseigner sur la lixiviation d'autres métaux qui ont le même comportement que ce contaminant (par exemple, le plomb); iii) Le cuivre est assez répandu dans l'environnement et contamine facilement les sols et les eaux souterraines. Nous avons utilisé le nitrate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) en raison de sa grande solubilité dans l'eau en comparant à l'oxyde de cuivre. La présence de ce contaminant dans la nature peut être causée par de nombreuses sources telles que l'extraction du cuivre, les usines qui utilisent du cuivre métallique, les décharges de déchets, la combustion des hydrocarbures et des déchets, etc. En effet, environ 640 000 tonnes de cuivre ont été rejetées dans l'environnement par les industries en 2000 (HazDat, 2004). Dans notre cas, les matériaux cimentaires étudiés ont été contaminés par 3000 mg/kg de matière sèche de nitrate de cuivre. De la poudre de bentonite de masse

volumique 2.4 g/ml, riche en montmorillonite $((\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ achetée chez Sigma-Aldrich, a été utilisée pour remplacer partiellement le ciment. La bentonite étudiée est basique, son pH est de 9.7.

Tableau 2.1 Composition chimique et caractéristiques du ciment Portland

Tiré de El Bedoui et al. (2017)

Composition	wt %
SiO ₂	18.6
Al ₂ O ₃	4.0
Fe ₂ O ₃	2.4
CaO	62.1
MgO	1.8
Na ₂ O	0.76
SO ₃	3.1
TiO ₂	0.25
P ₂ O ₅	0.14
V ₂ O ₅	0.01
Perte au feu à 1000 °C	6.5
Total	99.66

2.1.2 Propriétés de la bentonite

La morphologie et l'analyse X ponctuelle de l'argile (figure 2.1) achetée chez Sigma-Aldrich ont été obtenues en utilisant le microscope de marque SU8230 SEM dont les détails d'utilisation sont présentés dans la section 2.8. L'image montre la structure feuilletée caractéristique de la montmorillonite. L'analyse semi-quantitative par MEB d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence des éléments suivants : Si, Al, Mg, Na, Ca, K, et Fe. La composition chimique de la bentonite (tableau 2.2) a été déterminée à l'aide de la spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence). Le détecteur Bruker S8 Tiger Series 1 a été utilisé pour la SFX. Cette analyse chimique confirme

le résultat élémentaire du MEB, où les éléments chimiques mentionnés ci-dessus ont été déterminés sous forme d'oxydes : SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , CaO , K_2O et Fe_2O_3 . Nous avons eu recours à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier la minéralogie de la bentonite utilisée pour notre étude (figure 2.2). Pour cela, le diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance a été employé avec une radiation Co à 40 mA et 35 kV. La collecte de données a été effectuée dans la gamme 2θ : 3-40 °, avec un pas de balayage de 0.01 ° et un pas de temps de 0.2 s.

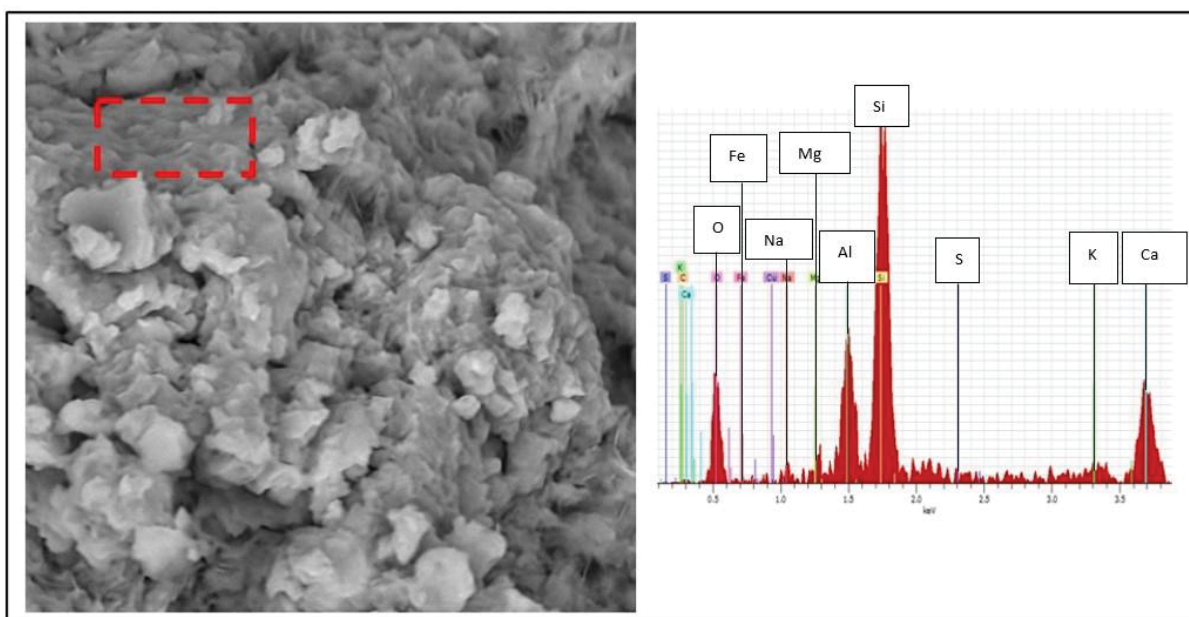


Figure 2.1 Morphologie et analyse élémentaire de la bentonite

Le tableau 2.2 montre la dominance des oxydes de Si et d'Al indiquant ainsi la nature aluminosilicate de l'argile utilisée dans notre étude. On remarque également que la bentonite utilisée renferme 2.15 % de Na_2O contre 1.14 % de CaO . Il s'agit donc d'une bentonite sodique. Mg et K participent aussi à l'échange cationique. L'analyse DRX (figure 2.2 et tableau 2.3) montre que la bentonite utilisée pour notre étude est composée majoritairement de la montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Elle renferme également de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et du quartz (SiO_2) en petite quantité et de la pyrite (FeS_2), goethite ($\alpha\text{FeO.OH}$) et orthoclase (KAlSi_3O_8) en moindre quantité. La bentonite possède un pouvoir

d'échange cationique élevé grâce à la présence de Mg, Ca, Na et K sous forme de cations échangeables dans les minéraux cités ci-dessus.

Tableau 2.2 Composition chimique de la bentonite

Composition	wt %
SiO ₂	55.4
Al ₂ O ₃	20.5
Fe ₂ O ₃	3.66
MgO	2.33
CaO	1.14
Na ₂ O	2.15
K ₂ O	0.34
TiO ₂	0.13
P ₂ O ₅	0.04
MnO	< 0.01
Cr ₂ O ₃	< 0.01
V ₂ O ₅	< 0.01
Perte au feu à 1000 °C	12.6
Total	98.3

Tableau 2.3 Composition minéralogique de la bentonite

Minéral	wt %
Montmorillonite	77.4
Anorthite	9.6
Quartz	6.2
Pyrite	2.5
Goethite	2.4
Orthoclase	2.0
Total	100

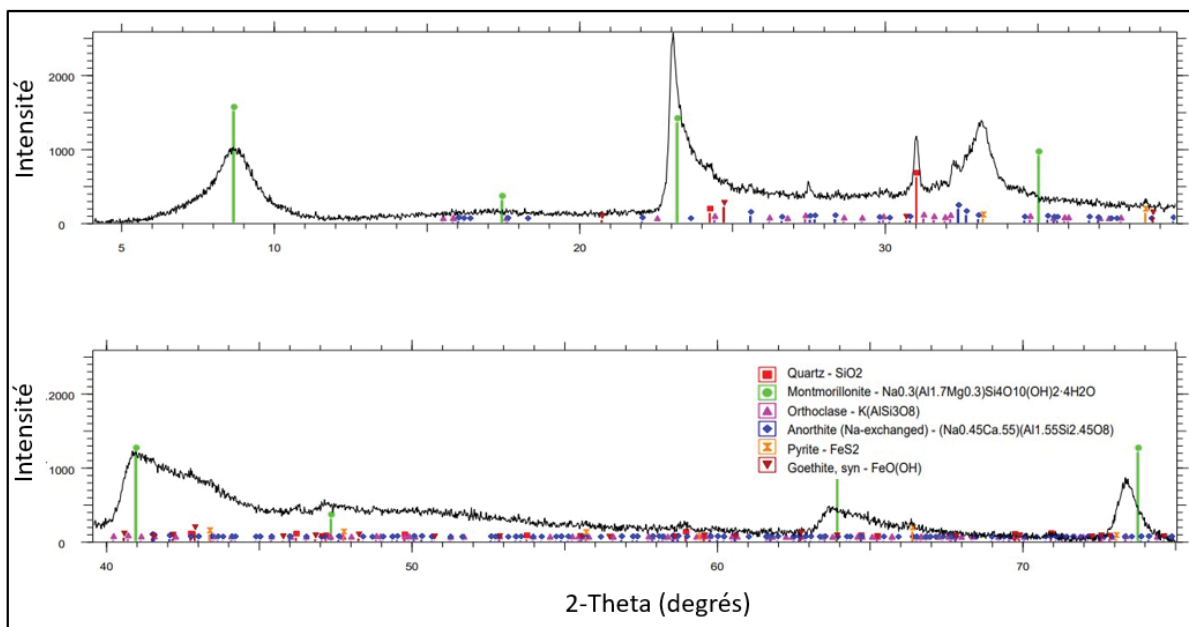


Figure 2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la bentonite

La composition chimique de l'argile étudiée (tableau 2.2) montre que la bentonite est riche en silice (55.4 % de SiO_2) et alumine (20.5 % de Al_2O_3) avec une faible quantité de ferrite (3.66 % de Fe_2O_3). La teneur élevée en silice libre de la bentonite étudiée donne une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.70$. C'est un rapport caractéristique de la montmorillonite qui varie entre 2 et 5.5 (Bendjama, 1981).

2.2 Préparation des matrices S/S

Nous avons produit six pâtes de ciment S/S dans des moules de 300 g chacune dont trois contiennent 100 % de ciment et trois avec remplacement partiel du ciment par 30 % de bentonite (tableau 2.4). Nous avons choisi ce pourcentage de substitution pour garder une certaine résistance du matériau cimentaire (Moudilou, 2000; Morandea, 2013). Certains chercheurs comme Katsioti et al. (2008) ont utilisé 20 % de bentonite dans leurs études et ont rapporté que ce pourcentage permet d'avoir une résistance à la compression inférieure à celle de l'échantillon de ciment, mais acceptable. La pâte de ciment a été artificiellement contaminée au laboratoire par le nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Nous avons utilisé un rapport eau/liant (E/L)

constant de 0.8. Le liant est la somme de la quantité du ciment et de la bentonite. Nous avons opté pour un rapport E/L assez élevé pour maximiser la porosité capillaire (vides entre l'hydrate de ciment et les phases anhydres : silicates de calcium bicalcique et tricalcique, aluminat tricalcique et aluminoferrite de calcium) afin de faciliter la carbonatation lors des expériences. En effet, l'intégrité structurale du monolithe est fortement liée à ce rapport, qui est souvent compris entre 0.35 et 0.8. En bas de 0.35, l'hydratation n'est pas complète et le matériau peut renfermer des particules de ciment anhydre. Si on dépasse 0.8, l'eau en excès comble une partie des pores (Moudilou, 2000). Pour synthétiser des monolithes de pâte de ciment (avec ou sans bentonite), l'eau et le nitrate de cuivre ont été d'abord mélangés jusqu'à ce que le mélange soit homogénéisé et que le polluant soit dissout. Après cela, du ciment et de la bentonite ont été ajoutés selon les proportions présentées au tableau 2.6.

La méthode utilisée pour préparer les éprouvettes est basée sur la norme ASTM C192-07 (ASTM International, 2007). La consistance est plus fluide lorsque le ciment est substitué par de la bentonite. Les six mélanges ont été placés dans de petits moules cylindriques ayant un diamètre de 5 cm et une longueur de 10 cm. Les parois intérieures avaient été préalablement recouvertes de graisse de silicone pour le retrait facile des monolithes après la période de durcissement. Pour la confection de chaque échantillon, trois couches de même volume ont été versées dans le moule. Chaque couche a été compactée par des coups successifs et uniformément répartis sur la surface de la dernière couche à l'aide d'un marteau compacteur. Par la suite, les moules ont été maintenus à température ambiante au laboratoire pendant 3 jours dans des sacs hermétiques pour éviter l'évaporation de l'eau. À la suite du démoulage, les monolithes ont été soumis à une cure de 28 jours à une humidité relative élevée dans la chambre humide pour l'hydratation du ciment et la formation des phases cimentaires. Ils ont été placés dans la chambre humide couverts de sacs hermétiques confinés afin de limiter l'évaporation de l'eau de jaugage et l'interaction avec le CO_2 atmosphérique.

Afin d'effectuer l'essai de la carbonatation accélérée, nous avons concassé les monolithes à une granulométrie comprise entre 5 et 10 mm une fois la période de cure terminée. Pour cela, les échantillons ont été préparés en sciant d'abord la matrice cimentaire, puis en concassant le

matériau dans un concasseur de laboratoire. Par la suite, nous avons procédé au tamisage des particules selon la taille pour conserver la taille souhaitée (entre 5 et 10 mm). Les matériaux S/S avec et sans bentonite ont été soumis à deux types de carbonatation: induite (lors du mélange initial : voir les détails dans la section 2.3) et accélérée (après la période de durcissement: voir les détails dans la section 2.4). Enfin, après les 28 jours de carbonatation accélérée, tous les matériaux (avec ou sans carbonatation) ont été encore réduits à une taille de particule inférieure à 300 μm en utilisant un broyeur à godets vibrant (Pulverisette 9, Fritsch). Ceci a été également vérifié par le tamisage des particules. Cette étape est nécessaire pour les essais de lixiviation à l'équilibre et les analyses thermogravimétriques. L'objectif de la réduction granulométrique était de faciliter l'équilibre entre la phase solide et le lixiviat, et de maximiser les concentrations obtenues après extraction.

Tableau 2.4 Description des six échantillons étudiés

	Nom de l'échantillon	Description
100 % de ciment	SB-SC	Sans bentonite sans carbonatation
	SB-CA	Sans bentonite avec carbonatation accélérée
	SB-CI	Sans bentonite avec carbonatation induite
Avec remplacement partiel du ciment par 30 % de bentonite	B-SC	Avec bentonite sans carbonatation
	B-CA	Avec bentonite avec carbonatation accélérée
	B-CI	Avec bentonite avec carbonatation induite

Tableau 2.5 Proportions des mélanges des six monolithes avec (B) et sans bentonite (SB)

	SB-SC	SB-CA	SB-CI	B-SC	B-CA	B-CI
Eau (ml)	133			133		
Ciment (g)	166			116		
Bentonite (g)	-			50		
Cuivre (g)	0.9			0.9		
E/L	0.8					

2.3 Carbonatation induite

Deux types de matériaux cimentaires (avec et sans bentonite) ont été soumis à la carbonatation induite. La procédure consiste à carbonater les échantillons au moment du mélange en faisant barboter du CO_2 gazeux dans l'eau de gâchage jusqu'à saturation en atteignant un pH acide constant aux environs de 3.9 avec $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$. On est donc dans le domaine de prédominance de H_2CO_3 ($\text{pH} < \text{pK}_{a1} = 6.3$) avec $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.000119 \text{ mol/kg}$. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre était aux alentours de 10 minutes. Par la suite, nous avons procédé à l'ajout de l'eau et du ciment avec ou sans bentonite. La carbonatation induite se fait alors lors de la confection du matériau S/S et non pas après la période de cure humide comme c'est le cas des matériaux soumis à la carbonatation accélérée. Puis, la matrice carbonatée ainsi formée va être soumise à une période d'hydratation à une humidité relative élevée. À la suite de la période de cure, l'échantillon est mis sous une atmosphère d'azote tout comme les échantillons non carbonatés.

2.4 Carbonatation accélérée

Idéalement, pour s'approcher plus de la réalité, on exposerait les matrices cimentaires au CO_2 atmosphérique. C'est la carbonatation naturelle. Malheureusement, cela pourrait prendre de nombreuses années pour pouvoir évaluer l'effet de la carbonatation sur les propriétés physico-chimiques des matériaux à base de ciment à cause de la très faible teneur en CO_2 dans l'air (0.03 - 0.06 %) (Bertos et al., 2004). Les échantillons ont donc été exposés à la carbonatation accélérée au laboratoire (figure 2.3) basée sur les méthodes présentées par Duprat et al. (2014) et Thiery (2005). D'après l'équation 2.1, le temps de carbonatation naturelle est inversement proportionnel à la pression partielle du CO_2 atmosphérique. À titre approximatif, 3 jours de carbonatation accélérée correspondent à 8.2 années de carbonatation naturelle (Thiery, 2005). La carbonatation accélérée effectuée au laboratoire à l'échéance de 28 jours équivaut alors à une exposition approximative de 75 années aux conditions naturelles.

$$\frac{t^{ext}}{t^{labo}} = \frac{[\text{CO}_2]_0^{labo}}{[\text{CO}_2]_0^{ext}} \left(\frac{1-S^{labo}}{1-S^{ext}} \right)^{4.2} \quad (2.1)$$

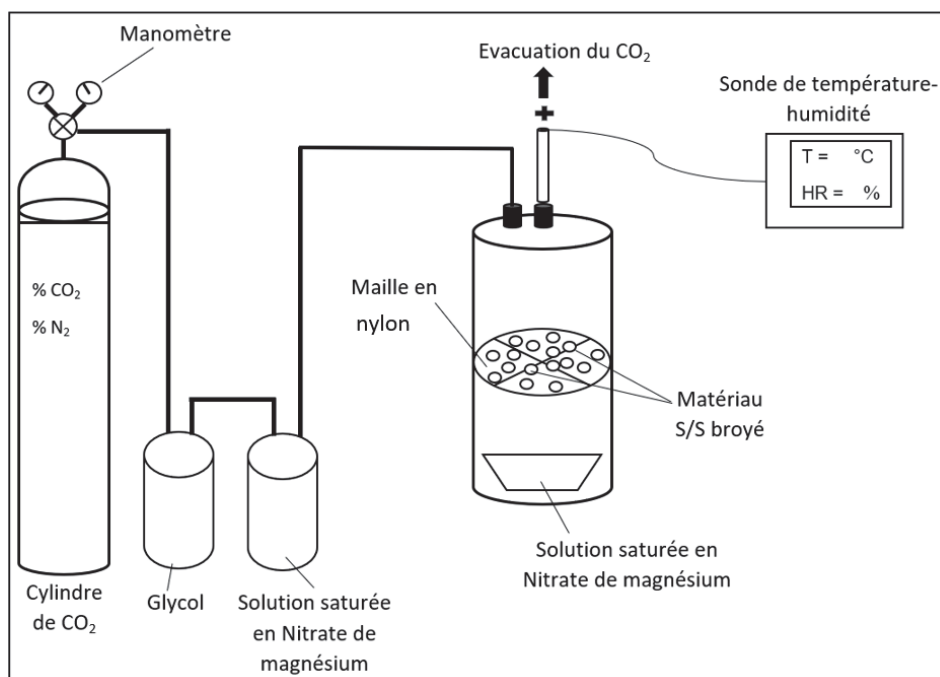


Figure 2.3 Principe de l'essai de carbonatation accélérée

Adaptée de El Bedoui et al. (2017)

La figure 2.4 présente le montage de carbonatation accélérée qui a été développé et conçu pendant mon projet de maîtrise (El Bedoui, 2016) et a été inspiré par Duprat et al. (2014) et Thierry (2005). Pour déterminer l'effet de la carbonatation accélérée sur la solubilité du cuivre avec ou sans bentonite, des particules de monolithe de taille comprise entre 5 et 10 mm ont été exposées à une atmosphère riche en CO_2 (50 % de CO_2) durant 28 jours à la température ambiante du laboratoire ($T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Pour les raisons mentionnées dans la revue de la littérature, le taux du CO_2 retenu dans cette recherche est de 50 %. Ces échantillons ont déjà subi une période de cure humide pendant 28 jours pour l'hydratation du ciment et la formation des phases cimentaires. Le CO_2 qui sort de la bouteille passe d'abord par un barboteur rempli de glycol pour l'assécher puis par une solution saturée de nitrate de magnésium pour ajuster son humidité relative (HR) à environ 55 %. La même solution a été placée également dans la colonne de carbonatation sous les agrégats S/S pour maintenir le même pourcentage de l'HR. Ce choix a été fait car la carbonatation est optimale pour une HR comprise entre 55 % et 65 % (Walton et al., 1997; Galan et al., 2013). Une vanne au-dessus de chaque colonne permet

d'éliminer l'excès d'air pour maintenir une pression égale à la pression atmosphérique. Cela permet au CO_2 de pénétrer dans le matériau par diffusion. Une sonde de mesure de température et d'humidité relative OMEGA RHXL3SD a été utilisée pour surveiller quotidiennement ces deux paramètres dans les colonnes au cours de la carbonatation (Thiery, 2005; El Bedoui, 2016).

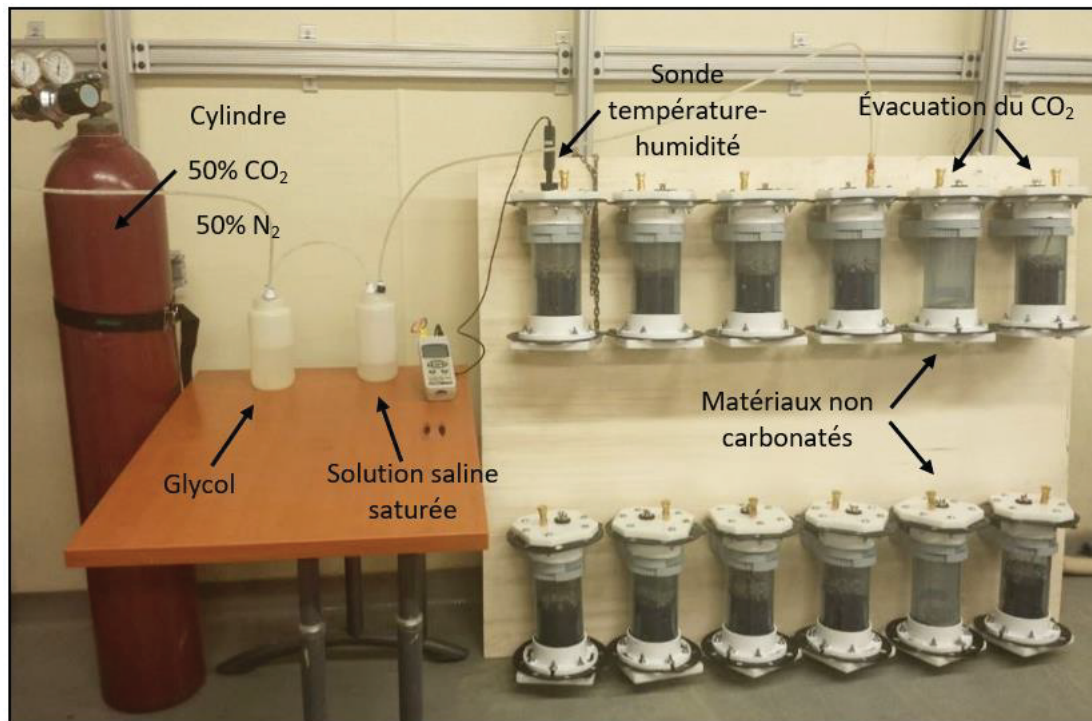


Figure 2.4 Montage expérimental de l'essai de carbonatation accélérée

Adaptée de El Bedoui et al. (2018)

Des échantillons non carbonatés (mis sous une atmosphère d'azote) ont été étudiés à des fins de comparaison. Ils serviront à déterminer la quantité des hydrates de ciment avant carbonatation et à estimer l'évolution de la minéralogie et du pH des matrices cimentaires avant et après la carbonatation.

2.5 Capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC)

En plus de déterminer la capacité du monolithe à résister au stress environnemental (agressions acides ou basiques), nous avons effectué ce test afin d'observer l'effet de la carbonatation sur la solubilité du Cu et d'autres éléments en fonction du pH avec ou sans remplacement partiel du ciment par de la bentonite. Par comparaison entre les résultats, on pourra évaluer aussi l'impact de la carbonatation, de l'ajout de la bentonite et de l'enlèvement d'une partie du ciment sur l'effet tampon de la portlandite. Afin de réaliser cet essai, les matrices S/S non carbonatées et carbonatées ont été réduites en poudre très fine (moins de 300 μm). Cela a été fait pour les tests de lixiviation afin d'atteindre rapidement l'équilibre entre la phase solide et le lixiviat. Le broyage a été effectué à l'aide du broyeur à coupelles vibrant (Pulverisette 9, Fritsch).

La détermination de la capacité de neutralisation acide/basique a été réalisée conformément à la norme européenne CEN/TS 14429 (AFNOR 2006). Pour chaque type de matériau, des quantités croissantes d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium (2 M) ont été ajoutées à un minimum de 11 échantillons de poudres d'agrégats dans des bouteilles de polyéthylène de 250 ml. À chaque fois, l'ajout d'acide ou de base se fait à l'eau déminéralisée contenant 15 g de matériau (masse sèche) avec $L/S = 10 \text{ ml/g}$. Les bouteilles ont été mises en rotation pendant 48 ± 0.5 heures à une vitesse de $29 \pm 2 \text{ tr/min}$ avant la décantation. La mesure du pH a été effectuée en utilisant un pH-mètre de marque WTW-pH320 équipé d'une électrode SenTiX 97 T. Les lixiviats obtenus à partir de ce test ont été filtrés sous vide en utilisant des membranes de polypropylène de 0.45 μm et stockés à une température de 4 °C. Puis, ils ont été analysés avec l'ICP-OES Agilent 5110 (figure 2.5) pour déterminer les concentrations du Cu et des autres éléments étudiés à l'équilibre.



Figure 2.5 Analyse des lixiviats après filtration à l'aide de l'ICP-OES

2.6 Prétraitement des échantillons

Afin d'obtenir des résultats fiables et précis pour les différents essais en particulier les analyses thermogravimétriques, nous avons soumis nos matériaux cimentaires au prétraitement à la suite de la fin de la période de cure humide. Le but de cette étape est de stopper l'hydratation du ciment et préserver l'état des hydrates du ciment. Ceci s'effectue en enlevant l'eau libre résiduelle dans les pores du matériau (Scrivener et al., 2016). Les méthodes d'arrêt de l'hydratation les plus fréquentes utilisent un séchage direct en le transformant le liquide en vapeur, ou un échange de solvant en remplaçant d'abord l'eau libre par un solvant organique, puis le solvant est éliminé par séchage. On cite le séchage au four, séchage sous vide et lyophilisation comme principales techniques de séchage direct. Les solvants souvent utilisés pour arrêter le processus d'hydratation du ciment sont l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol et l'acétone (Snellings et al., 2018).

Nous avons procédé au prétraitement de nos échantillons en immergeant 3 g d'échantillon broyé dans 100 mL d'isopropanol (faible sorption par les hydrates du ciment) pour 15 minutes

afin de remplacer l'eau de pores libre par ce solvant et stopper l'hydratation (figure 2.6). Par la suite, les mélanges ont été filtrés sous vide, rincés avec du diéthyl éther pour enlever l'isopropanol et finalement séchés à 40 °C au four pendant 8 minutes dans le but d'évaporer le diéthyl éther. Les échantillons ainsi séchés ont été stockés dans un dessiccateur à vide pour les protéger contre l'humidité (Scrivener et al., 2016; Snellings et al., 2018).

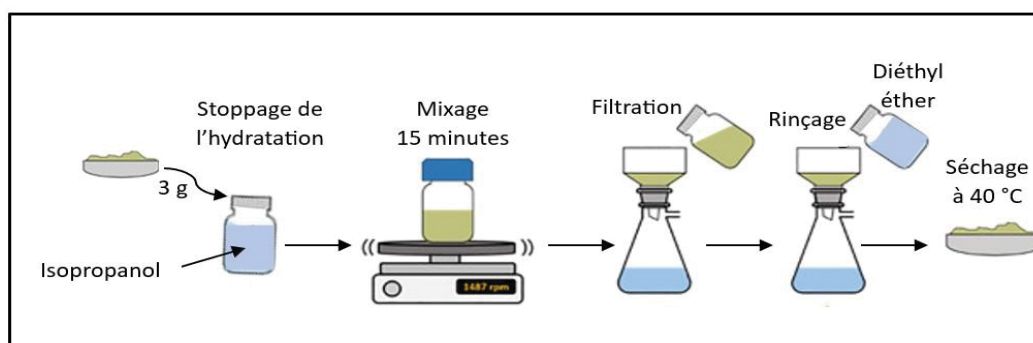


Figure 2.6 Schéma d'arrêt d'hydratation par échange isopropanol-eau

Adaptée de Kißling et al. (2022)

2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour identifier et quantifier les phases de ciment (C-S-H et CC) et le carbonate de calcium formé dans les matrices non carbonatées et carbonatées avec ou sans bentonite, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées (Cazalet, 2012). Nous avons réalisé l'ATG à l'aide de l'analyseur thermique STA8000 Perkin Elmer.

Dans le but de déterminer le nombre de moles des CSH (n_{c-s-h}), de la portlandite (n_{ch}) et du carbonate de calcium (n_{cc}) à partir des résultats de l'ATG, les équations 1.10, 1.11 et 1.12 ont été utilisées (Morandau, 2013; El Bedoui et al., 2018):

$$n_{c-s-h} = \frac{\% H_2O}{M_{H_2O}} \frac{\rho}{100} \quad (2.2)$$

$$n_{ch} = \frac{\% H_2O}{M_{H_2O}} \frac{\rho}{100} \quad (2.3)$$

$$n_{cc} = \frac{\% \text{ CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} \frac{\rho}{100} \quad (2.4)$$

n : Quantité de matière (mol/cm³)

% H₂O : Perte de masse d'eau par rapport à la masse totale associée à la décomposition des C-S-H et de la CH (déterminée directement par la courbe ATG)

$M_{\text{H}_2\text{O}}$: Masse molaire de l'eau (g/mol)

ρ : Masse volumique du monolithe de sol traité par S/S (g/cm³)

% CO₂ : Perte de masse du dioxyde de carbone par rapport à la masse totale associée à la décomposition du CC (déterminée directement par la courbe ATG)

M_{CO_2} : Masse molaire du dioxyde de carbone (g/mol)

2.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué des observations de tous les échantillons au MEB pour examiner le cœur des matériaux et se renseigner sur la minéralogie et la composition chimique de chaque échantillon. Pour cela, nous avons utilisé le microscope de marque SU8230 SEM. Les échantillons ont été métallisés à la platine juste avant d'être introduits dans la chambre du microscope en utilisant l'instrument Q150T S Quorum Technologies (figure 2.7). Le but de cette étape est que la surface soit conductrice et éviter l'accumulation des charges à la surface. La dispersion d'énergie (ou EDS - Energy Dispersive Spectroscopy) nous a permis de faire des analyses élémentaires ponctuelles de la composition chimique de la matrice cimentaire. On pourra donc identifier les phases minérales présentes dans chaque matériau. Nous avons également réalisé, grâce à cette technique, des distributions cartographiques des composants et de localisation du cuivre dans la matrice.



Figure 2.7 Traitement des échantillons préalable aux observations microscopiques

2.9 Analyses de microtomographie aux rayons X (CT scan)

Nous avons eu recours à cette technique, moderne, non destructive, et peu utilisée (Promentilla et al., 2008; Cnudde et al., 2009) pour visualiser l'échantillon en 3D et la microstructure et s'introduire au cœur du matériau afin d'examiner la distribution et la connectivité des pores (perméabilité) et localiser les vides ainsi que les fissures. Pour cela, nous avons utilisé l'équipement Nikon XTH 225 et le panneau 16-bit 200 μm pixel CsI scintillator, Perkin Elmer XRD-1621 AN3 HS. Nous avons effectué cette analyse en duplicata pour tous les échantillons étudiés. Pour chaque spécimen, 2634 images de projection de rayons X avec un pas d'angle de 0.137 degrés et une exposition de 0.708 secondes chacune ont été obtenues. La taille des voxels est de 12 μm . L'énergie du faisceau est 180 keV. Le même seuil de niveau de gris a été utilisé pour segmenter les pores sur les différents scans. Les mêmes paramètres de scan ont été utilisés pour tous les échantillons. Pour isoler les pores, l'opérateur a choisi manuellement un seuil de niveau de gris qui lui semblait approprié suivant son analyse des fichiers.

Le calcul du diamètre équivalent des pores est effectué selon la formule suivante (Pabst et al., 2007) :

$$Dv = \left(\frac{6}{\rho} Vp \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

où Dv : le diamètre équivalent d'une sphère et Vp : le volume du pore.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS THERMOGRAVIMÉTRIQUES ET MICROSTRUCTURALES

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG), une technique très utile pour suivre l'évolution de la carbonatation et quantifier les phases minérales présentes dans le matériau cimentaire. Nous accordons la deuxième partie de ce chapitre à l'exposition des analyses au CT scan qui nous ont permis d'examiner le cœur des matériaux et d'explorer la microstructure des échantillons avant et après la carbonatation, avec et sans bentonite.

3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont permis de comparer la composition minéralogique des six échantillons étudiés (SB-SC, SB-CI, SB-CA, B-SC, B-CI et B-CA). La figure 3.1 montre les pertes de masse des différents échantillons obtenues par l'ATG. Nous avons également analysé la perte de masse de la bentonite pour tenir compte de sa perte d'eau. Afin de mieux interpréter les courbes de l'ATG, les données brutes ont été dérivées et lissées dans le but d'obtenir les courbes de dérivées thermogravimétriques (DTG) présentées dans la même figure. Ces courbes offrent une lecture plus facile et plus précise des plages de température de dégradation des phases minérales car elles montrent des pics nets qui reflètent les points d'inflexion des courbes de l'ATG (El Bedoui et al., 2018; Thiery, 2005). C'est pour cela nous allons directement interpréter les courbes de DTG.

Comme le montre la figure 3.1, le résultat de la DTG pour un matériau non carbonaté sans bentonite (SB-SC) montre que cet échantillon est riche en C-S-H et en ettringite : AFt (pic de DTG entre 40 et 200 °C), moyennement riche en portlandite (pic de DTG entre 400 et 550 °C) et pauvre en carbonate de calcium (pic de DTG entre 700 et 850 °C). En revanche, le matériau non carbonaté avec remplacement partiel du ciment par la bentonite (B-SC) est plus riche en C-S-H et en ettringite mais ne renferme pas de portlandite. L'absence de portlandite est causée par deux facteurs : d'une part, la consommation de l'hydroxyde de calcium pour former des C-

S-H et d'autre part, il y a moins de ciment donc moins de silicate tricalcique (C_3S) et bicalcique (C_2S) pour former de la portlandite. La formation des C-S-H au détriment de la portlandite par cette argile est en accord avec Abollino et al. (2003), Morandea (2013), Frías et al. (2013) et Wu et al. (2017). La carbonatation induite provoque la formation de moins de C-S-H et plus de carbonate de calcium par rapport au matériau non carbonaté pour les deux types d'échantillon (B-CI et SB-CI). Ceci peut s'expliquer par la réaction du calcium, présent dans les phases du ciment brut, en partie avec le CO_2 introduit par barbotage lors du mélange initial (en particulier le CO_3^{2-}) pour former du carbonate de calcium.

D'autre part, la figure 3.1 indique que la carbonatation accélérée cause la dissolution d'une grande partie de la portlandite (pic devenu petit) et la dissolution partielle des C-S-H (pic plus faible que SB-SC) pour former du carbonate de calcium pour le matériau sans bentonite (SB-CA). Concernant le matériau contenant de l'argile (B-CA), ne renfermant pas de portlandite, ce phénomène a entraîné la décalcification des C-S-H en partie pour former de la calcite. Par conséquent, les deux types de carbonatation engendrent une présence plus faible de C-S-H par rapport au matériau non carbonaté, soit en formant moins de C-S-H dès le début en ce qui concerne la carbonatation induite (SB-CI et B-CI), soit en consommant une partie de cet hydrate de ciment lors de la carbonatation pour former de la calcite pour la carbonatation accélérée (SB-CA et B-CA).

On note que la déshydratation de l'ettringite (AFt) s'effectue vers 115 °C et celle des monosulfates (AFm) vers 140 °C. Par soucis de simplification et en raison de la faible participation de ces hydrates de ciment dans le processus de carbonatation des matrices cimentaires (Morandea, 2013), nous avons considéré que l'intervalle de température 40-200 °C correspond à la déshydratation des C-S-H uniquement dans nos calculs des proportions en hydrates de ciment (tableau 3.1).

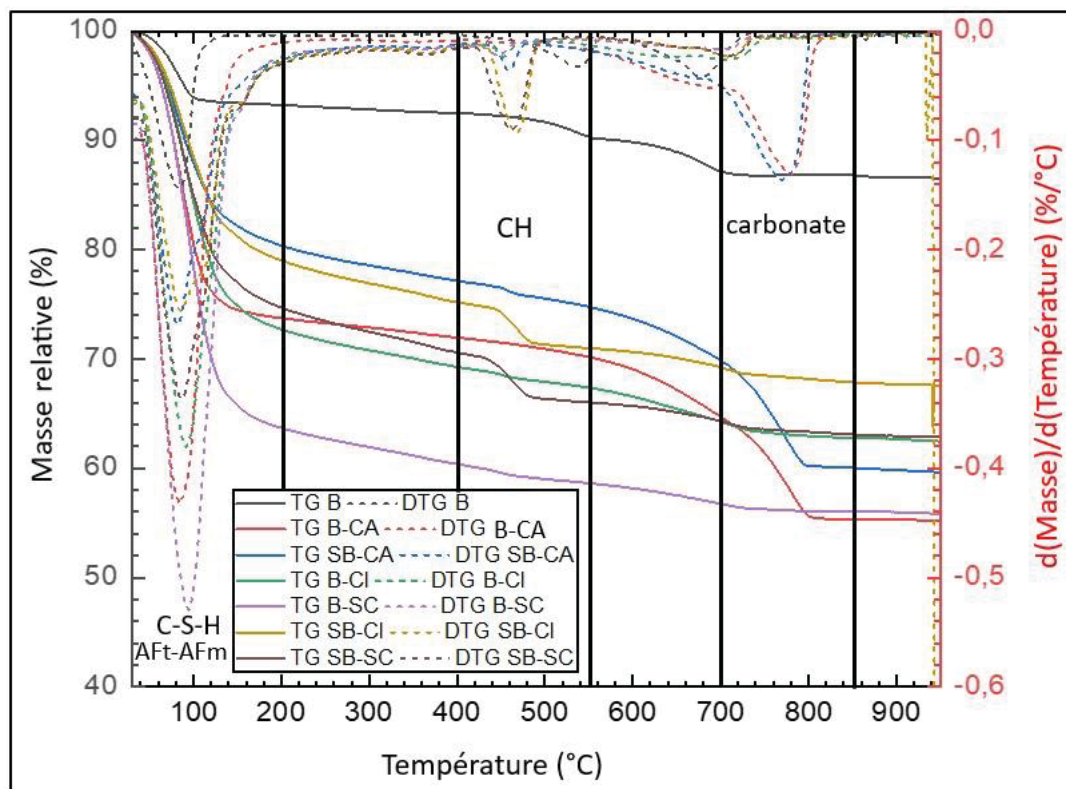


Figure 3.1 Résultats ATG et DTG des six échantillons: SB-SC, SB-CI, SB-CA, B-SC, B-CI et B-CA et de la bentonite: B

Bien prononcé, le premier pic DTG de la bentonite (B) se situant entre 40 et 150 °C (figure 3.1), désigne la perte de l'eau d'hydratation (départ de l'eau faiblement liée) prouvant ainsi la propriété hygroscopique de la bentonite. En effet, il s'agit soit de l'eau liée aux particules d'argile, soit de l'eau libre, ou encore de l'eau capillaire (eau dans les pores). Puis, on trouve deux pics moins intenses qui couvrent l'intervalle de température 500 à 750 °C. Ces derniers représentent la déshydratation au sein des feuillets. Il s'agit de la déshydroxylation du minéral (perte de l'eau de constitution et départ des radicaux hydroxyles). La première perte d'eau localisée autour de 500-550 °C peut être assignée à un début de déshydroxylation (Korichi, 2006). En effet, l'eau de constitution fait partie de la structure de la montmorillonite sous forme de groupements OH. Au-delà de 400 °C, cette eau peut abandonner la structure de la matière et changer ainsi sa composition chimique (Demdoum, 2019).

Nous remarquons que le pic DTG de B-CA (figure 3.1) est légèrement plus long que celui de B-CI dans l'intervalle de température 40-200 °C ce qui est contraire aux résultats des pertes de masse (ATG) qui montre que la perte d'eau de B-CA est légèrement plus faible que celle de B-CI dans cet intervalle de température. Cependant, l'aire des pics de DTG (figure 3.2) montre que l'aire de B-CI est plus grande que celle de B-CA confirmant ainsi que B-CI renferme un peu plus de C-S-H que B-CA (tableau 3.1). La même constatation peut être faite pour SB-CA et SB-CI.

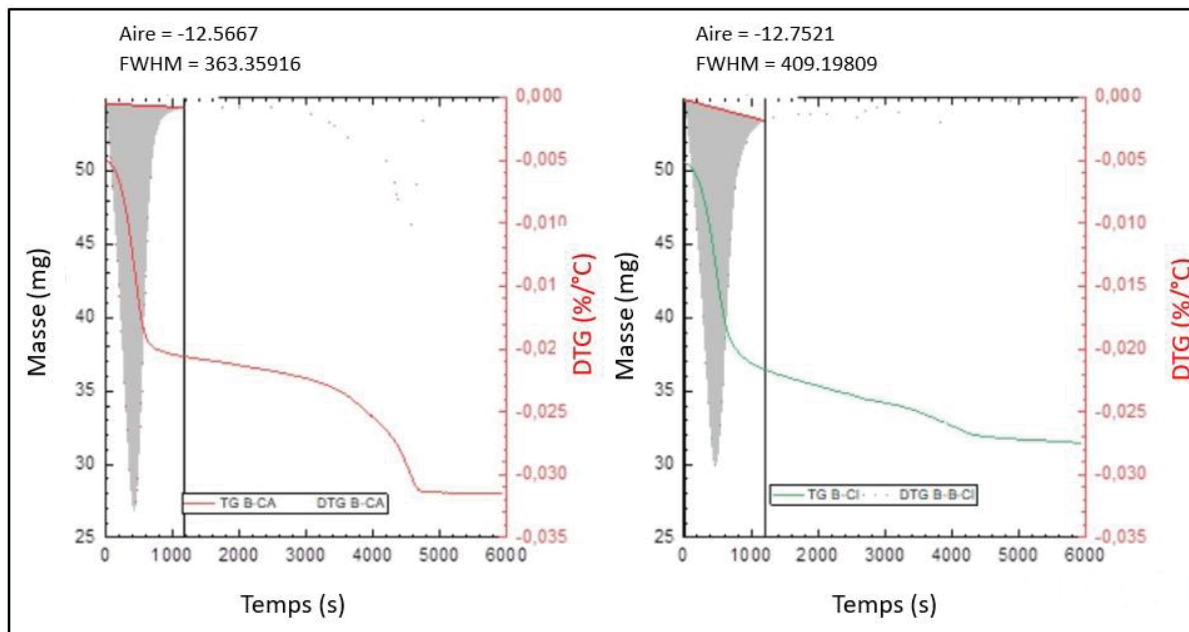


Figure 3.2 Calcul de l'aire des pics DTG pour les échantillons B-CA et B-CI

Le calcul des quantités des C-S-H, CH et CC (tableau 3.1) à l'aide des équations 1.10, 1.11 et 1.12 de la section 1.7.2 et des résultats de l'ATG confirme les constatations faites précédemment concernant les résultats de DTG (figure 3.1). Il est à mentionner ici que pour les matériaux contenant de l'argile, les teneurs en C-S-H, CH et CC ont été calculées en tenant compte de la perte de l'eau de la bentonite (tableau 3.2). Ceci a été effectué en enlevant la quantité d'eau perdue par l'argile au cours du réchauffement des quantités d'hydrates de ciment calculées par l'ATG, ce qui nous donne les valeurs du tableau 3.1.

Le tableau 3.1 montre également que l'épuisement de la portlandite dans la matrice S/S composée de 100 % de ciment, soumise à 28 jours de carbonatation accélérée (SB-CA), n'est pas complet, et que la quantité de matière des C-S-H est plus faible que SB-SC. Ceci indique la décalcification des C-S-H et leur participation non négligeable à la production du carbonate de calcium, ce qui est en accord avec Morandea (2013) et Dunster (1989), qui ont montré qu'à une humidité relative comprise entre 50 et 70 % (ce qui est notre cas), l'hydroxyde de calcium est toujours présent à l'état de traces après 80 jours de carbonatation et l'avancement de la réaction est sensible à la taille des particules. À long terme, la dissolution des C-S-H et du Ca(OH)_2 est complet : l'état de dégradation ultime correspond à un assemblage minéral de carbonate de calcium (CC) et de gel de silice (Groves et al., 1990). Il est à noter que la décalcification des C-S-H intervient en second lieu après la carbonatation de CH dans le cas de SB-CA riche en portlandite, car on sait d'après la littérature que cette dernière est la première phase minérale à se dissoudre pour former du carbonate de calcium puis interviennent les C-S-H.

En outre, l'écart entre les teneurs des C-S-H et de CH formés par les matériaux avec et sans bentonite est remarquable, comme le montre tableau 3.1. Cela dit, on a moins de ciment et donc moins de phases initiales pour former de l'hydroxyde de calcium. De plus, cette argile favorise la formation des C-S-H aux dépens de CH. Malgré cet écart, la quantité de CC formée par la carbonatation accélérée est presque égale pour les matériaux avec (B-CA) et sans (SB-CA) bentonite. Ceci est attribuable au fait que le manque de l'hydroxyde de calcium (dans le cas de B-CA) qui forme le CC est compensé par la carbonatation des C-S-H formés.

Nous mentionnons ici que bien que le calcul des teneurs en hydrates de ciment (tableau 3.1) montre que les matériaux renfermant de la bentonite ne contiennent pas de portlandite (CH), cet hydrate de ciment se trouve en très faible quantité dans ce type de matériaux. La figure 3.1 et les observations au microscope électronique à balayage (MEB) confirment cela. En effet, le calcul de la teneur en CH tient compte de la perte d'eau de la bentonite, qui a lieu dans le même intervalle de température de décomposition de la portlandite, soit 400 et 550 °C. En revanche,

comme l'indique la figure 3.1, le pic DTG de la bentonite (B) dans cet intervalle de température et celui des matériaux avec bentonite (B-SC, B-CI et B-CA) sont décalés.

Tableau 3.1 Quantités de matière mesurées par ATG (mol.L^{-1}) des C-S-H, de la portlandite (CH) et du carbonate de calcium (CC)

	n_{C-S-H}	n_{CH}	n_{CC}
B-SC	25.61	0	0.13
B-CI	17.83	0	0.41
B-CA	16.67	0	3.28
SB-SC	21.83	4.05	0.18
SB-CI	18.10	3.74	0.49
SB-CA	16.89	2.11	3.56

Tableau 3.2 Perte de l'eau de la bentonite en fonction de la température (mol.L^{-1})

	Perte de l'eau (40-200 °C)	Perte de l'eau (400-550 °C)	Perte de l'eau (600-750 °C)
B	5.83	1.93	0.12

3.2 Résultats des analyses au CT scan

La figure 3.3 représente l'observation au CT scan de la microstructure et de la porosité des matériaux sans bentonite: SB-CI, SB-SC et SB-CA et avec bentonite: B-CI, B-SC et B-CA. Le CT scan est une technique qui permet de détecter une taille minimale de pores qui dépend de la taille des voxels (égale à 12 μm dans notre cas). Par conséquent, la porosité visualisée et calculée par le CT scan dans cette section représente seulement les macropores dont le diamètre équivalent est supérieur à 12 μm . Les micropores possèdent un diamètre inférieur à 12 μm . Cette classification de pores est tirée de la littérature sur la distribution de la taille des pores dans le ciment, mortier et béton (Gong et al., 2013). Comme le montre la figure, le matériau sans bentonite sans carbonatation (SB-SC) se caractérise par une porosité importante avec la dominance de pores de diamètre moyen à large. On remarque également la présence de fissures

dans le matériau, marquées par des traits gris foncé. Il est à noter que le matériau a été broyé à une granulométrie comprise entre 5 et 10 mm avant les analyses au CT scan, ce qui peut causer la formation des fissures. La formation de l'ettringite secondaire post-durcissement peut être aussi à l'origine de la fissuration (Benzaazoua, 1999; Klich et al., 1999; Antemir et al., 2010; Targan et al., 2002; Sha et al., 2018; Mesboua et al., 2018).

Concernant l'échantillon avec 100 % de ciment et soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA), le résultat du CT scan (figure 3.3) montre que la porosité du matériau diminue après la carbonatation accélérée en comparant avec le matériau non carbonaté (SB-SC). Le tableau 3.3 confirme cela. Les pores de grande dimension observés dans SB-SC sont alors bouchés au fur et au mesure que le taux de carbonatation augmente. On note également la dominance des pores de petite dimension non connectés.

La carbonatation induite (SB-CI), tout comme la carbonatation accélérée (SB-CA), a diminué la porosité du matériau par rapport au matériau non carbonaté ne contenant pas de bentonite: SB-SC (figure 3.3). En effet, dans les deux cas (accélérée et induite), la diminution de la porosité est due au remplissage des pores par le carbonate de calcium formé au cours de la carbonatation. Ceci est en accord avec les résultats de l'ATG (section 3.1). En ce qui concerne la carbonatation accélérée, la formation de ce minéral se produit lors du processus de la carbonatation qui a lieu après l'hydratation du ciment (période de cure humide). En effet, produite en quantité importante dans les matrices cimentaires, la portlandite (de volume molaire = $33 \text{ cm}^3/\text{mol}$) se transforme en calcite plus volumineuse (de volume molaire = $35 \text{ cm}^3/\text{mol}$). La carbonatation entraîne la transformation de chaque mole de portlandite (hydroxyde de calcium) en une mole de carbonate de calcium. Ce dernier se dissout très peu et, une fois précipité, comble tous les vides et bouche les pores (Ranaivomanana, 2010; Dong et al., 2014; Wu et al., 2017). Par conséquent, la formation des carbonates de calcium (calcite, vaterite ou aragonite) par le processus de carbonatation accélérée engendre la diminution de la porosité en bloquant le système poreux. De plus, le volume molaire des C-S-H passe de 12 à $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Papadakis et al., 1991). De ce fait, le volume du monolithe augmente de 11.8 % à la suite de la carbonatation (Bertos et al., 2004). Cette réduction de porosité, liée à la

formation du carbonate de calcium, joue un rôle important dans l'amélioration de la résistance mécanique du matériau étant donné que ce minéral est connu pour être un très bon liant. D'ailleurs, il est à l'origine de la résistance des mortiers de chaux (Hewlett, 2004). À propos de la carbonatation induite, le carbonate de calcium se forme dès le début dans le mélange initial suite à la réaction du Ca avec le CO₂ introduit. Comme le montre la figure 3.3, les pores non connectés de petit diamètre dominant.

La figure 3.3 montre également que la bentonite (B-SC) diminue la porosité du matériau par rapport à celui composé de 100 % de ciment non carbonaté (SB-SC). Le calcul de la porosité, dont le diamètre équivalent des pores a été calculé selon la formule présentée dans la section 2.9, confirme cette observation (tableau 3.3). Ceci est en désaccord avec Katsioti et al. (2008) qui ont utilisé 20 % de bentonite dans leurs travaux de recherche et en accord avec d'autres chercheurs qui ont reporté que les ajouts minéraux peuvent être positifs sur l'aspect physico-chimique en diminuant la porosité et en bouchant les vides (Mehta et al., 1982; Ranaivomanana, 2010). La diminution de la porosité peut s'expliquer par la formation d'une grande quantité de C-S-H (confirmé par les résultats de l'ATG) qui vont combler les vides. Lorsque la pâte de ciment est mélangée à une grande quantité d'ajouts minéraux (30 % de bentonite dans notre cas), la porosité augmente après la carbonatation. Ceci est remarquable dans l'analyse au CT scan de la microstructure de l'échantillon contenant de la bentonite soumis à une carbonatation accélérée: B-CA (figure 3.3) par rapport au matériau non carbonaté : B-SC. Le calcul de la porosité des macropores confirme cette augmentation (tableau 3.3). La distribution de la taille des pores est également affectée par ce phénomène. En effet, une diminution des pores de petite dimension et une augmentation des pores de grande dimension ont été observées. Ceci est en accord avec les travaux de Pihlajavaara (1968), Miragliotta (2000) et Morandeau et al. (2014). L'échantillon carbonaté pendant 28 jours (B-CA) présente aussi une microfissuration comme le montre la figure 3.3. Selon Johannesson et al. (2001), l'augmentation de la porosité et les microfissures observées dans la zone carbonatée sont la conséquence de la formation du carbonate de calcium par la décalcification des C-S-H (prouvé par l'ATG), provoquant ainsi l'expansion du volume du monolithe lors de carbonatation (Morandeau, 2013; Frías et al., 2013; Wu et al., 2017). En effet, la calcite (de volume molaire

= 35 cm³/mol) remplace les C-S-H (de volume molaire = 12 cm³/mol). L'écart important de volume peut alors causer de la microfissuration et l'élargissement du diamètre des pores. On note que les vagues blanches observées dans les échantillons SB-CA et B-CA représentent des fronts de carbonatation.

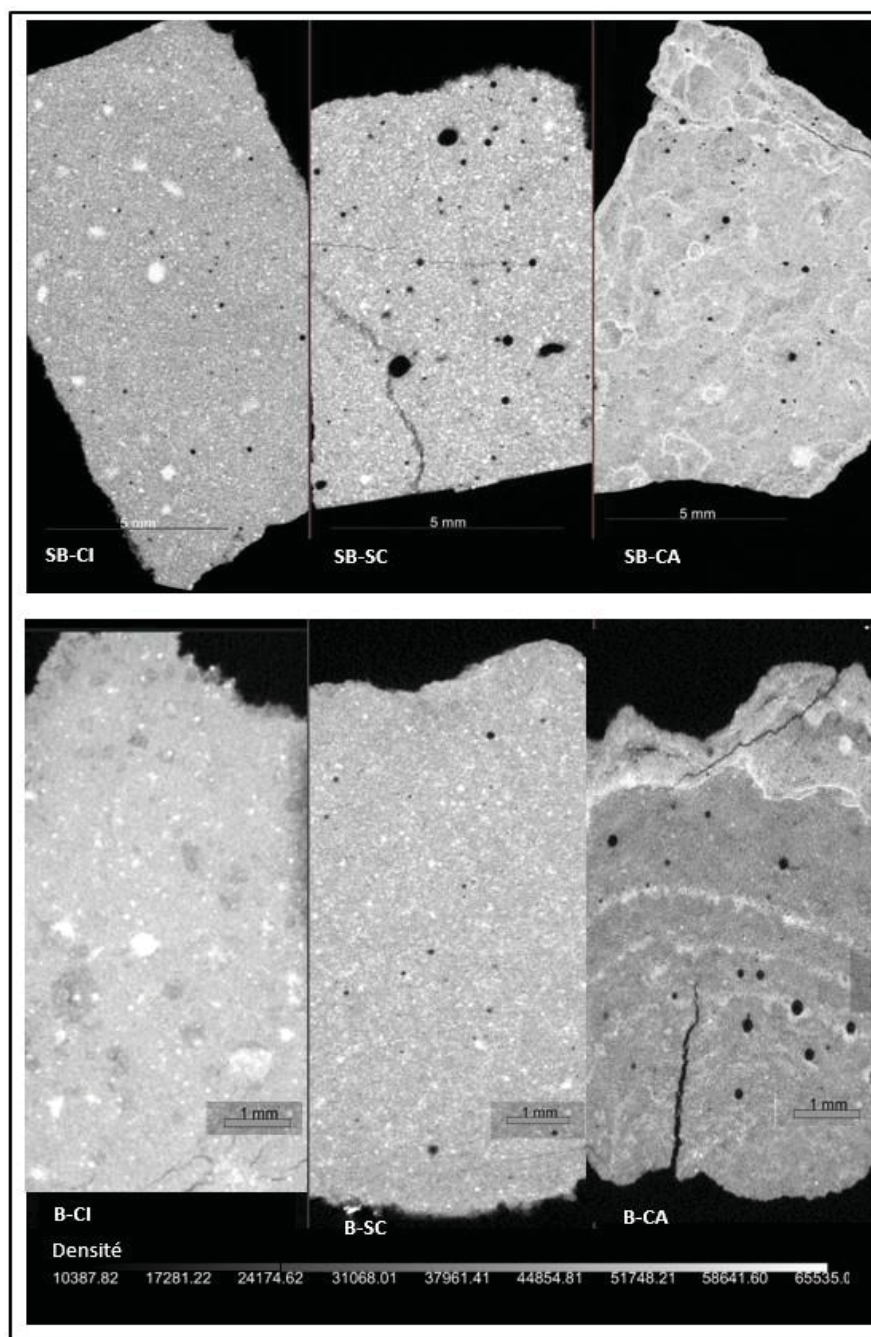


Figure 3.3 CT scan en 2D de la porosité des matériaux sans bentonite: SB-CI, SB-SC et SB-CA et avec bentonite: B-CI, B-SC et B-CA

Tableau 3.3 Calcul de la porosité

Échantillon	Porosité des macropores (%)
SB-SC	0.83
SB-CA	0.57
SB-CI	0.24
B-SC	0.27
B-CA	0.51
B-CI	0.25

En revanche, l'analyse de la microstructure des échantillons (figure 3.3) montre que la carbonatation induite (B-CI) diminue la porosité du matériau avec bentonite en comparant avec celui sans carbonatation (B-SC). Ceci est fort probablement dû au fait que la calcite qui se forme au début, dès le mélange initial avec le CO₂, comble les vides. Par ailleurs, la diminution de la porosité par la carbonatation induite pour les matériaux avec et sans bentonite limite l'efficacité de la stabilisation/solidification. En effet, la formation du carbonate de calcium dès le début consomme les ions calcium déjà présents dans le ciment freinant ainsi la formation des hydrates de ciment, qui ont pour rôle de fixer les contaminants et réduire leur mobilité.

La figure 3.4 représente le volume total des pores en fonction de la taille de pores des six échantillons: SB-SC, SB-CI, SB-CA, B-SC, B-CI et B-CA. Cette figure confirme les constatations faites ci-dessus sur les observations au CT scan. Elle montre également que, pour les matériaux sans bentonite, la carbonatation accélérée (SB-CA) et induite (SB-CI) non seulement elle diminue la porosité du matériau de référence (SB-SC) mais aussi elle réduit le diamètre équivalent des pores améliorant ainsi la microstructure du matériau cimentaire. La diminution de la taille de pores est plus prononcée pour SB-CI par rapport à SB-CA. Concernant les échantillons contenant de la bentonite, la carbonatation accélérée (B-CA) a un impact négatif sur la porosité du matériau (B-SC). De plus, elle augmente la taille des pores contrairement à la carbonatation induite (B-CI) qui agit positivement sur le système poreux de la pâte de ciment riche en montmorillonite.

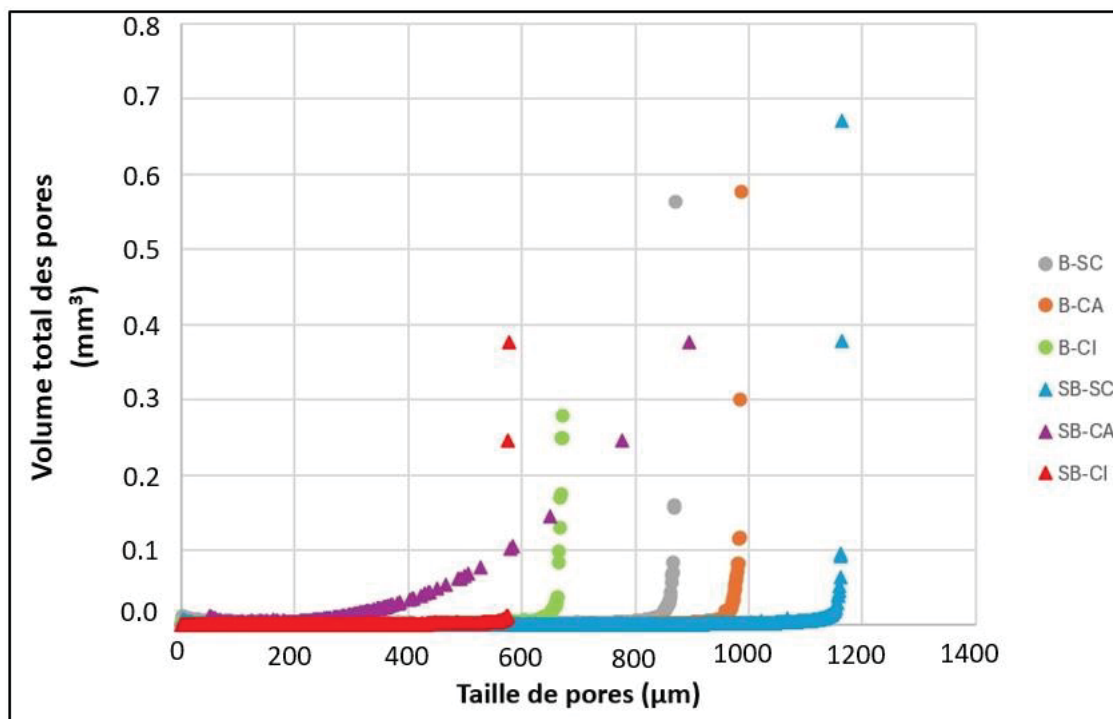


Figure 3.4 Volume total des pores en fonction du diamètre équivalent des six échantillons: SB-SC, SB-CI, SB-CA, B-SC, B-CI et B-CA et de la bentonite: B

3.3 Conclusions

Les résultats de l'ATG ont montré que le matériau non carbonaté sans bentonite (SB-SC) est riche en C-S-H, ettringite et portlandite et pauvre en carbonate de calcium. Le matériau non carbonaté avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite (B-SC) est plus riche en C-S-H et en ettringite mais dépourvu de portlandite. La carbonatation induite provoque la formation de moins de C-S-H et plus de carbonate de calcium pour les échantillons avec (B-CI) et sans bentonite (SB-CI). D'autre part, la carbonatation accélérée provoque une dissolution significative de la portlandite et partielle des C-S-H pour former du carbonate de calcium pour le matériau sans bentonite (SB-CA). En ce qui concerne le matériau contenant de la bentonite appauvri en portlandite (B-CA), ce phénomène provoque la décalcification des C-S-H en partie pour former de la calcite.

Le CT scan nous a permis de visualiser la porosité des matériaux cimentaires S/S ainsi que la microfissuration en 2D et en 3D (en annexes). La bentonite (B-SC) diminue la porosité du matériau par rapport à celui composé de 100 % de ciment non carbonaté (SB-SC). Pour un matériau composé de 100 % de ciment, la porosité diminue après la carbonatation accélérée (SB-CA) avec la dominance de pores de petite dimension. La formation du carbonate de calcium au cours de la carbonatation en est la cause. Ce minéral bouche les pores. Le diamètre équivalent des pores est aussi réduit améliorant ainsi la microstructure du matériau cimentaire. Cependant, lorsque la pâte de ciment est mélangée à de la bentonite (30 % dans notre cas), la porosité augmente après la carbonatation accélérée (B-CA).

En ce qui concerne la carbonatation induite, ce phénomène baisse la porosité et la connectivité des pores du matériau sans bentonite (SB-CI) par rapport à celui non carbonaté. Cette réduction est attribuée à la formation du carbonate de calcium dès le départ dans le mélange initial qui comble les vides. Concernant le matériau avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite, la carbonatation induite (B-CI) a aussi un impact positif sur la microstructure du matériau.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS MINÉRALOGIQUES

Ce chapitre présente les résultats des observations au microscope électronique à balayage des six types de matériaux S/S étudiés. Cette technique nous permet d'examiner la minéralogie des échantillons et la distribution cartographique des éléments. L'analyse X donne un aperçu sur la chimie des matériaux confirmant ainsi la présence de certaines phases minérales qui ont été identifiées lors des analyses de l'ATG et d'autres phases qui pourraient participer à la rétention du cuivre. La dissolution-précipitation de ces phases joue également un rôle important dans la lixiviation de ce contaminant. De ce fait, l'identification de ces composés minéraux par le MEB est indispensable. La comparaison avec les résultats du CT scan sera également faite.

4.1 Observation de la minéralogie des six types de matériaux étudiés au microscope électronique à balayage (MEB)

La technique de visualisation au MEB a été présentée dans la section 1.7.3 du chapitre 1. L'image microscopique (figure 4.1) du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC) montre que ce matériau est riche en amas de cristaux de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sous forme de fines plaquettes hexagonales, en feuillets de C-S-H de formule générale $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_4)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ et en aiguilles d'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). L'analyse chimique totale X (figure 4.2) de SB-SC permet d'identifier principalement Ca, Si et O (pics les plus prononcés) qui sont caractéristiques du CH et des C-S-H ainsi que de l'Al et du S en grande quantité marquant la présence abondante de l'ettringite. Ce produit d'hydratation des aluminates et des ferrites s'est précipité dans les pores capillaires là où il y a suffisamment de place pour cristalliser sous forme d'aiguilles. Il s'agit probablement de l'ettringite secondaire qui s'est formée post durcissement (Benzaazoua, 1999) pouvant causer l'expansion de ce matériau (SB-SC) et donc sa fissuration. Ceci est en accord avec la microfissuration de SB-SC observée lors des analyses 3D du CT scan (section 3.2). Les analyses chimiques ponctuelles X confirmant l'identification de chaque phase minérale seule sont présentées en annexes.

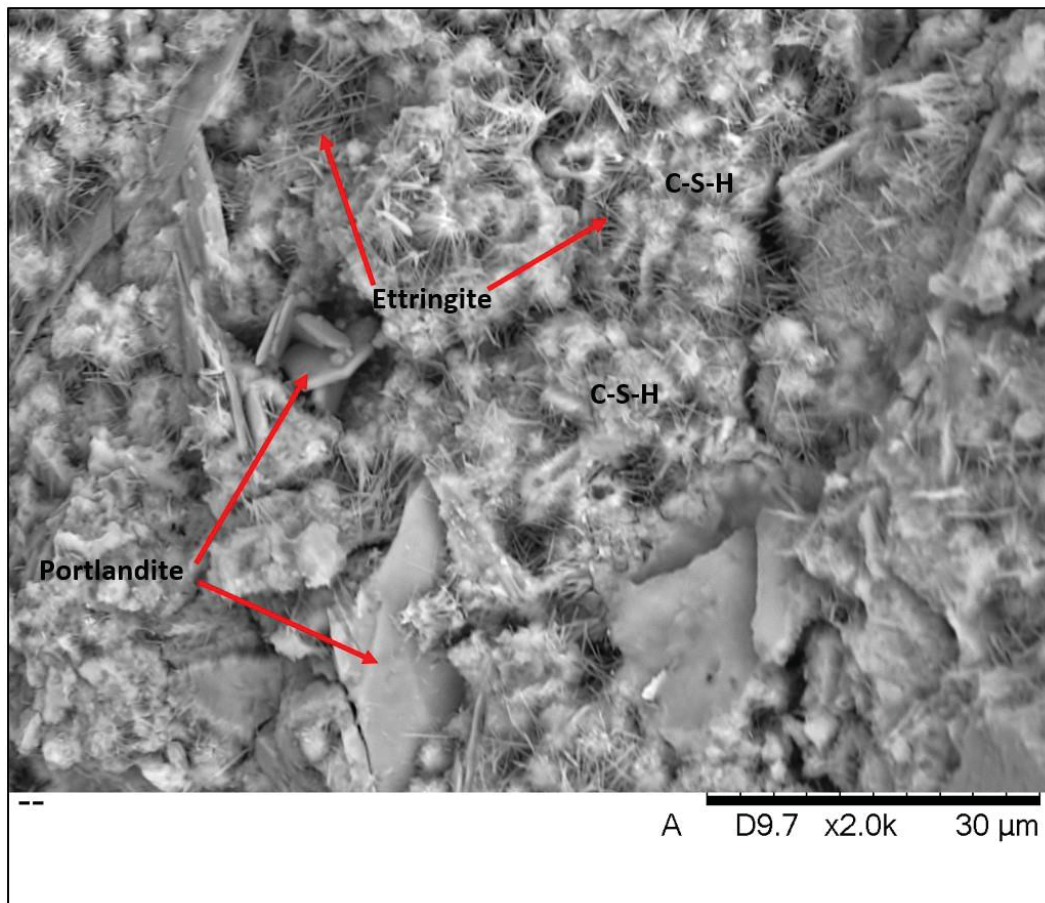


Figure 4.1 Observation au MEB du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)

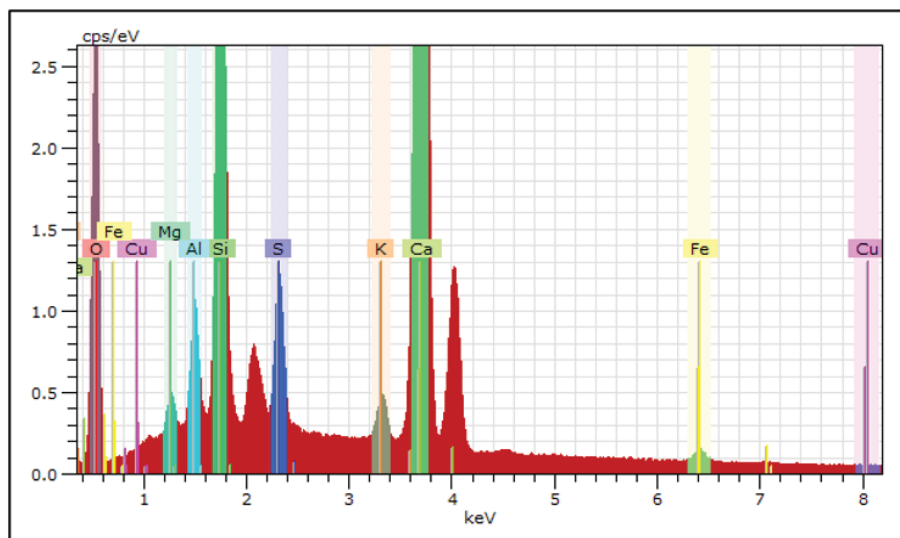


Figure 4.2 Analyse X du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)

Dans la figure 4.3, on détecte un macropore constituant une zone foncée marquée par un trait discontinu rouge. Les observations microscopiques sont également en accord avec les résultats de l'ATG (section 3.1).

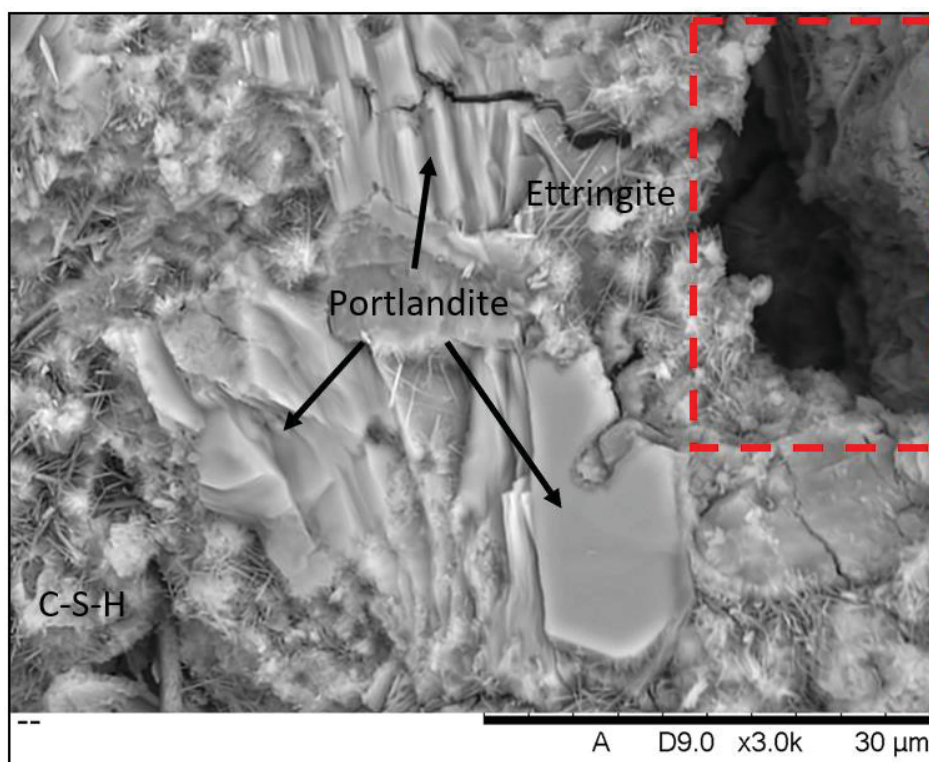


Figure 4.3 Observation au MEB d'un macropore, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)

On observe sur la figure 4.4 une zone ayant été soumise à 28 jours de carbonatation accélérée (SB-CA) montrant de la portlandite et des feuillets de C-S-H recouverts par des cristaux de carbonate de calcium sur leur surface extérieure. Ce minéral est formé à la suite des 28 jours de carbonatation accélérée. On remarque également la présence du produit typique de la carbonatation des C-S-H : le gel de silice (SiO_2). Comme on l'a déjà vu dans la revue de la littérature, en se carbonatant, les C-S-H produisent du carbonate de calcium mais aussi du gel de silice. Le gel de silice a été observé dans une zone dans la même observation que les C-S-H non carbonatés. La coexistence de ces deux structures montre la participation partielle des C-S-H dans la formation du carbonate de calcium. La présence de la portlandite dans le

matériau prouve que l'épuisement de cet hydrate de ciment n'est pas complet. Ceci est en accord avec les résultats de l'ATG (section 3.1).

Si on compare la microstructure des matériaux avant (SB-SC) et après la carbonatation accélérée (SB-CA), on remarque que les hydrates de ciment ainsi que les pores sont clairement délimités dans la pâte non carbonatée (figure 4.1). En effet, on voit très bien les structures hexagonales de la portlandite et les aiguilles d'ettringite dans ce type de matériau. On observe également des zones très foncées correspondant à des macropores. Au contraire, la pâte de ciment carbonatée présente un aspect granuleux (figure 4.4). Le carbonate de calcium couvre toutes les phases minérales et rend ainsi le matériau plus homogène en comparant avec SB-SC. De plus, ce minéral formé par la carbonatation de la portlandite et des C-S-H comble les vides ce qui diminue la porosité totale du matériau. Ceci est parfaitement en accord avec les observations microstructurales au CT scan (section 3.2).

L'analyse X du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée: SB-CA (figure 4.5) montre que ce matériau est riche en calcium et silicium indiquant l'abondance des C-S-H. Le silicium indique également la présence du gel de silice (SiO_2). L'aluminium et le soufre, présents en petite quantité, indiquent la présence de l'ettringite. La détection du carbone marque la formation du carbonate de calcium au cours de la carbonatation accélérée. Les éléments Na et K ont été détectés à cause de la nature minérale du ciment.

En ce qui concerne la carbonatation induite, l'observation microscopique (figure 4.6) du matériau sans bentonite (SB-CI) montre des feuillets de C-S-H couverts de quelques cristaux de calcite. On rappelle que le carbonate de calcium formé par la carbonatation induite est produit par la réaction du calcium présent dans la composition chimique du ciment avec le CO_2 introduit par barbotage lors de la confection des monolithes (mélange initial). Par ailleurs, ce matériau est riche en ettringite et en C-S-H avec quelques plaquettes d'hydroxyde de calcium cristallisés entre les feuillets des C-S-H comme le montre cette figure ce qui est en accord avec les résultats de l'ATG (section 3.1).

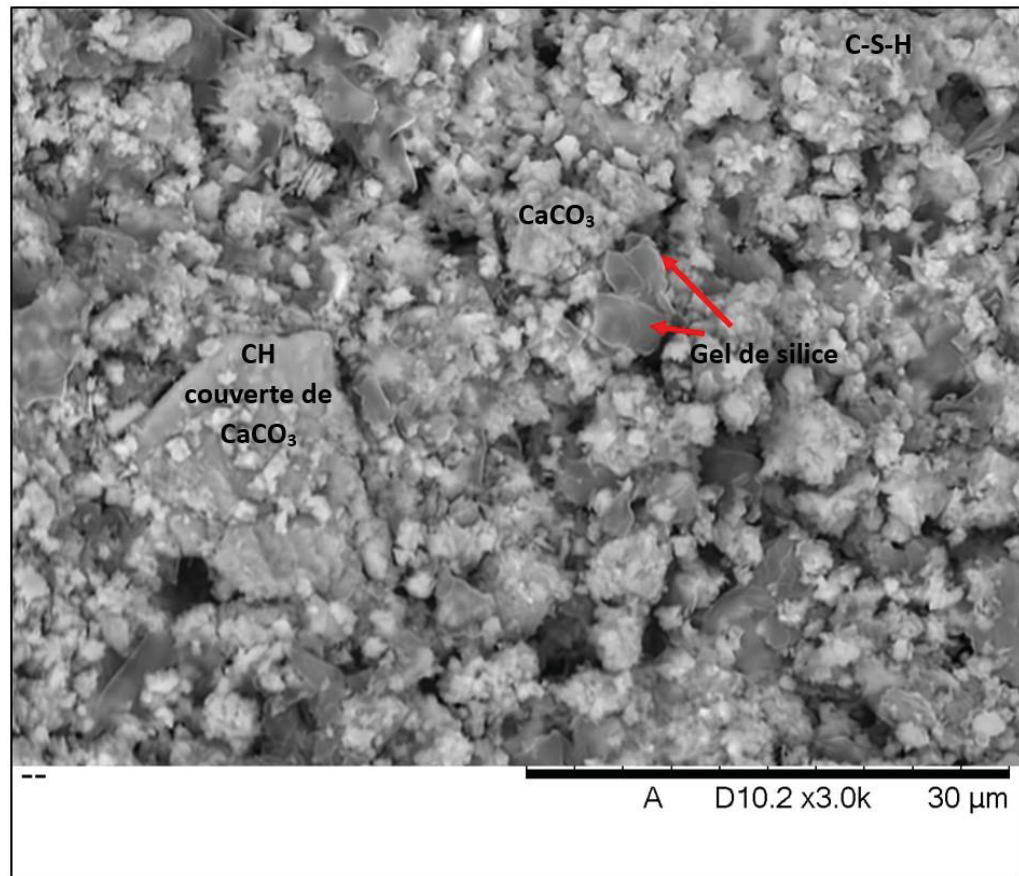


Figure 4.4 Observation au MEB du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)

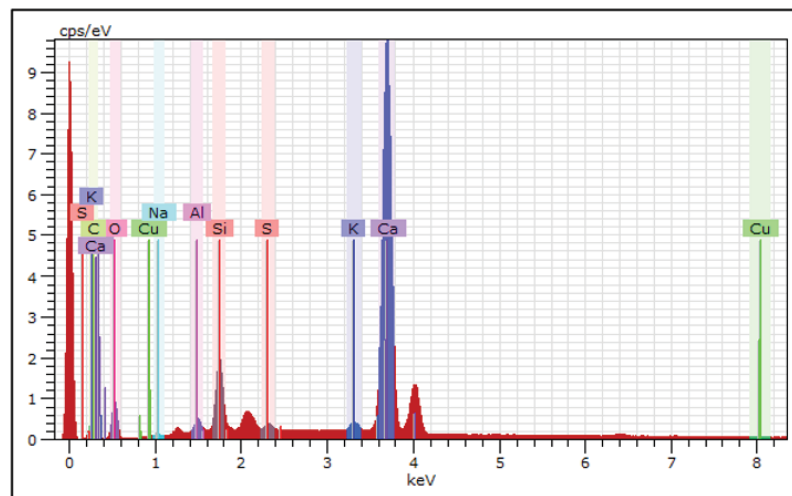


Figure 4.5 Analyse X du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)

L'analyse X totale de l'échantillon sans bentonite : SB-CI (figure 4.7) montre l'abondance du Ca, Si et O indiquant la richesse de ce matériau en C-S-H et portlandite. Les éléments C, O, K, Al et S ont été détectés en quantités plus faibles. Ceci prouve la présence de carbonate de calcium et d'ettringite. On trouve des traces de Fe, Na, Mg liées à la nature minéralogique du ciment anhydre.

Quant au matériau non carbonaté avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite (B-SC), la microscopie (figure 4.8) montre que cet échantillon est riche en C-S-H, ettringite et montmorillonite. On observe quelques cristaux de portlandite qui se sont formés entre les feuillets de C-S-H. La détection de ce minéral est très faible dans les matériaux contenant de l'argile, montrant leur appauvrissement en CH.

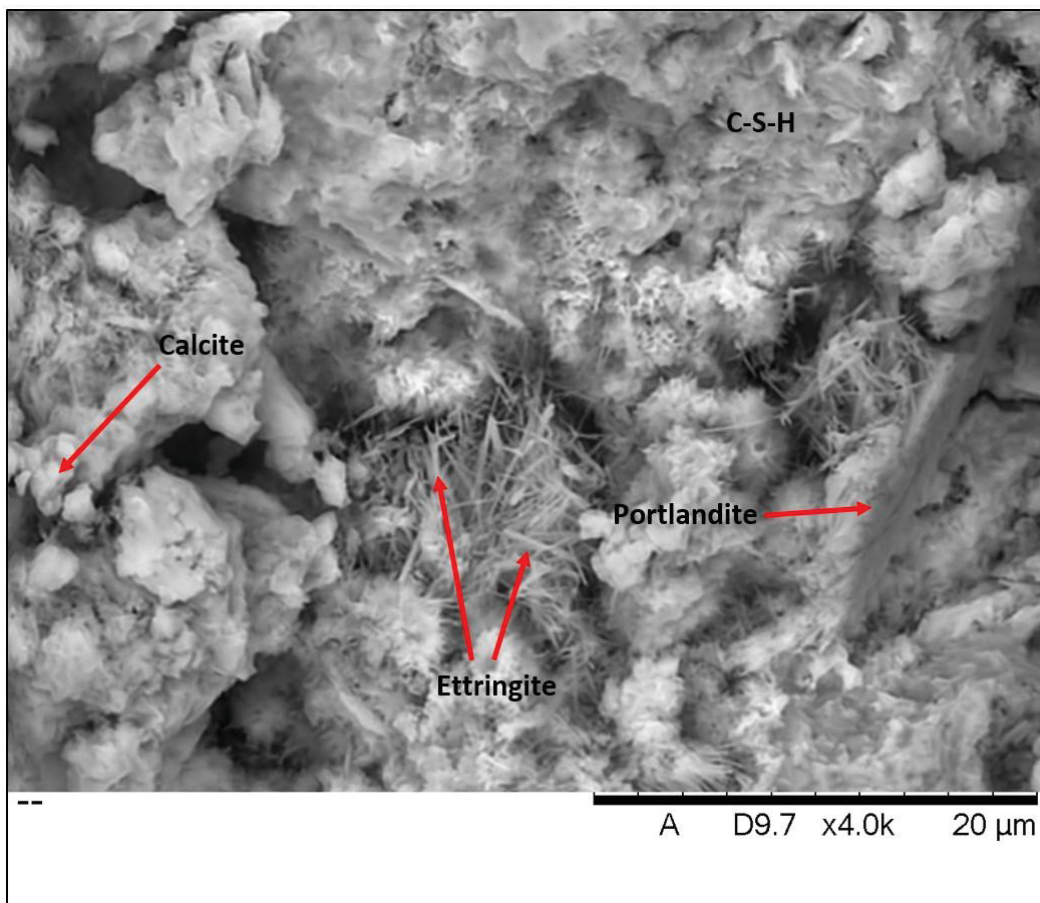


Figure 4.6 Observation au MEB du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI)

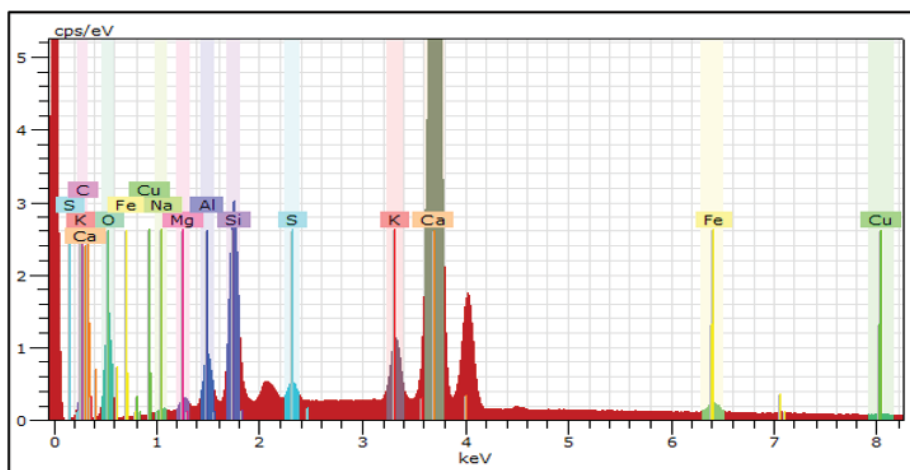


Figure 4.7 Analyse X du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI)

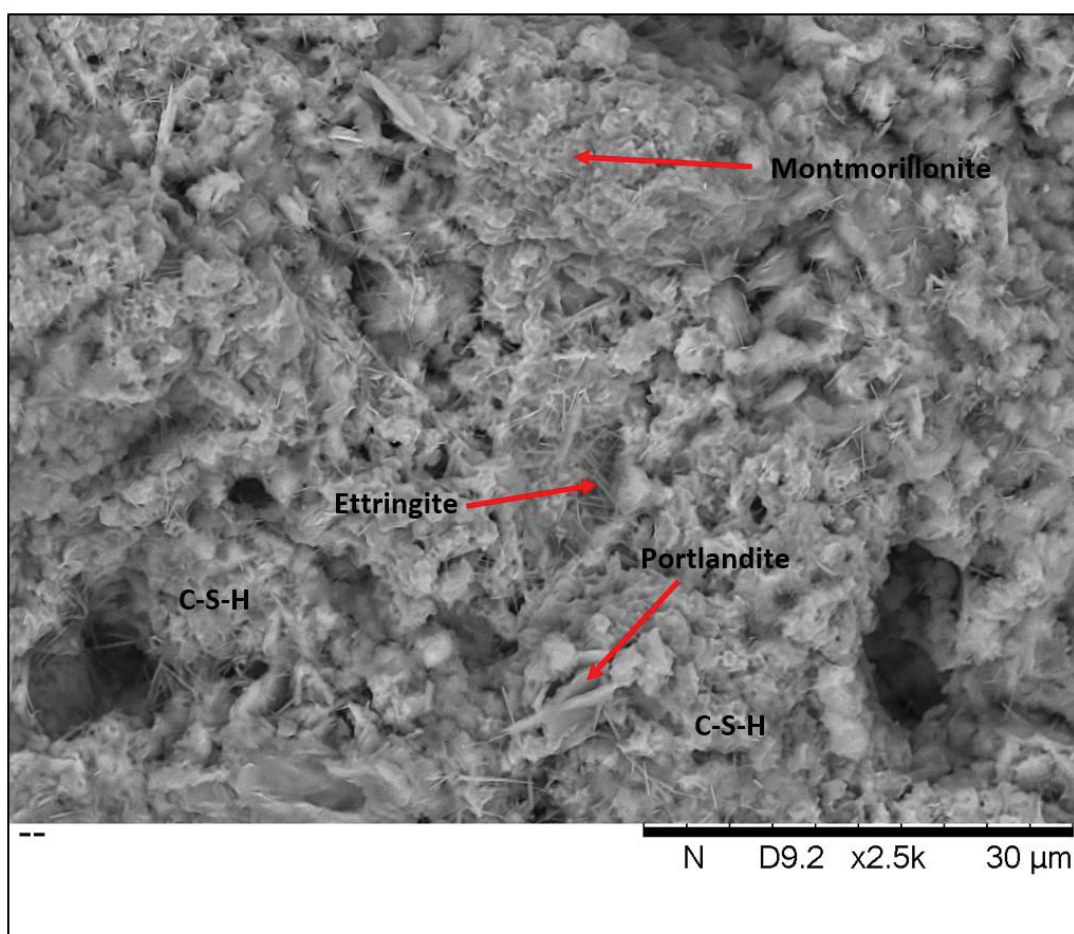


Figure 4.8 Observation au MEB du matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

La figure 4.9 présente l'analyse X totale de B-SC. Il est riche en Ca et en Si mais également en Al et en O. Ceci montre l'abondance des C-S-H et de la montmorillonite, de formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, constituant principal de la bentonite. On trouve également le S, caractéristique de l'ettringite. La présence de traces de K, Mg et Na est liée aux phases minérales constituant le ciment anhydre soit l'alite, bélite, céliste et ferrite (Chen et al., 2009a) mais aussi à la montmorillonite. La formation des C-S-H aux dépens de la portlandite par la bentonite confirme les résultats de l'ATG (section 3.1). Par ailleurs, on observe dans l'image microscopique de B-SC (figure 4.10) la dominance des pores de petite dimension. Ceci est en accord avec les observations au CT scan de ce matériau (section 3.2).

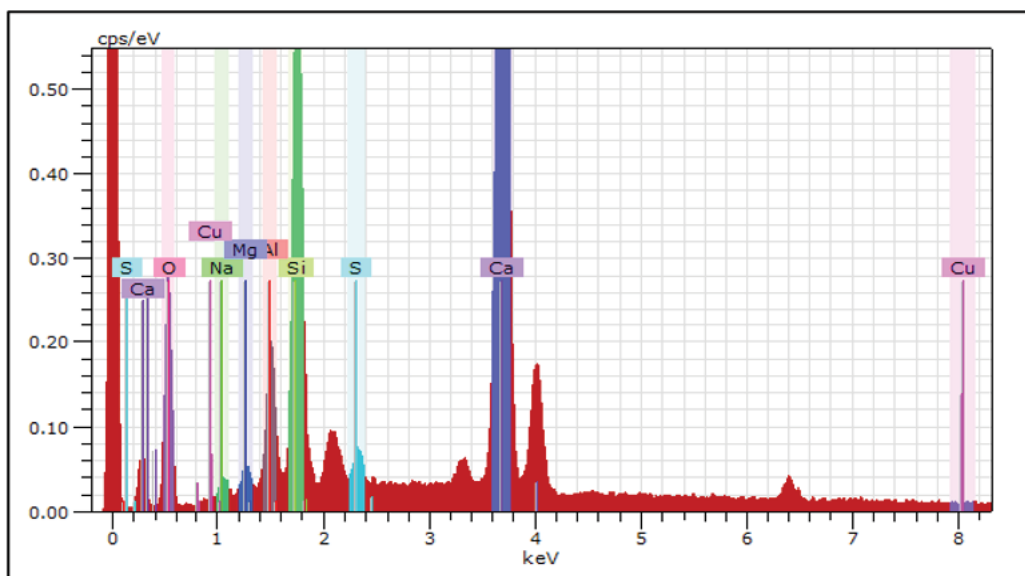


Figure 4.9 Analyse X du matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

La figure 4.11 montre que toute la montmorillonite et les feuillets des C-S-H du matériau non carbonaté (B-SC) deviennent recouverts de carbonate de calcium à la suite de la carbonatation accélérée (B-CA). On observe quelques cristaux de portlandite. Cette figure montre également la cristallisation des aiguilles d'ettringite. En outre, si on compare les figures 4.8 et 4.11, on constate l'abondance des pores (zones de couleur gris foncé à noir) entre les phases minérales dans le matériau B-CA. L'augmentation de la porosité par rapport au matériau non carbonaté: B-SC est en accord avec les résultats du CT scan (section 3.2).

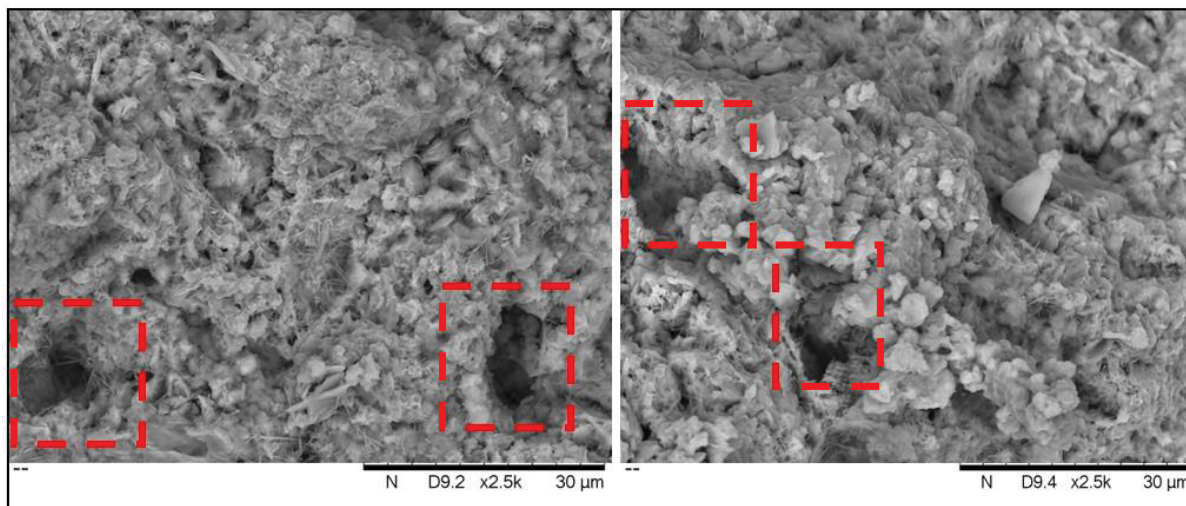


Figure 4.10 Observation au MEB des pores, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

L'analyse X du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée: B-CA (figure 4.12) montre que ce matériau est riche en calcium et silicium indiquant la dominance des C-S-H. La détection de l'aluminium met en évidence la présence de la montmorillonite mais aussi de l'ettringite. Le faible pic du soufre confirme l'existence de cet hydrate de ciment. Le carbone, présent en quantité non négligeable, montre la cristallisation du carbonate de calcium mais il peut indiquer aussi la présence du carbonate de cuivre. Les éléments Na, Mg, K sont liés à la nature minérale du ciment mais aussi de la bentonite.

À propos de la carbonatation induite (figure 4.13), l'image microscopique du matériau (B-CI) montre l'accumulation des feuillets de C-S-H avec la présence de quelques cristaux de portlandite. Les cristaux de calcite formés par la carbonatation induite sont bien visibles mais en petite quantité contrairement à B-CA (figure 4.11) où le carbonate de calcium couvre toutes les phases minérales. Comme on peut le voir sur la figure 4.14, l'analyse X du matériau avec bentonite soumis à la carbonatation induite (B-CI) indique sa richesse en Ca et Si. Ceci marque l'abondance des C-S-H, et mais aussi de la montmorillonite. Cette analyse révèle aussi une proportion plus faible d'oxygène, aluminium et soufre marquant la cristallisation de l'ettringite. La présence de Na, K et Mg sont liés à la composition minérale du ciment mais aussi de la bentonite.

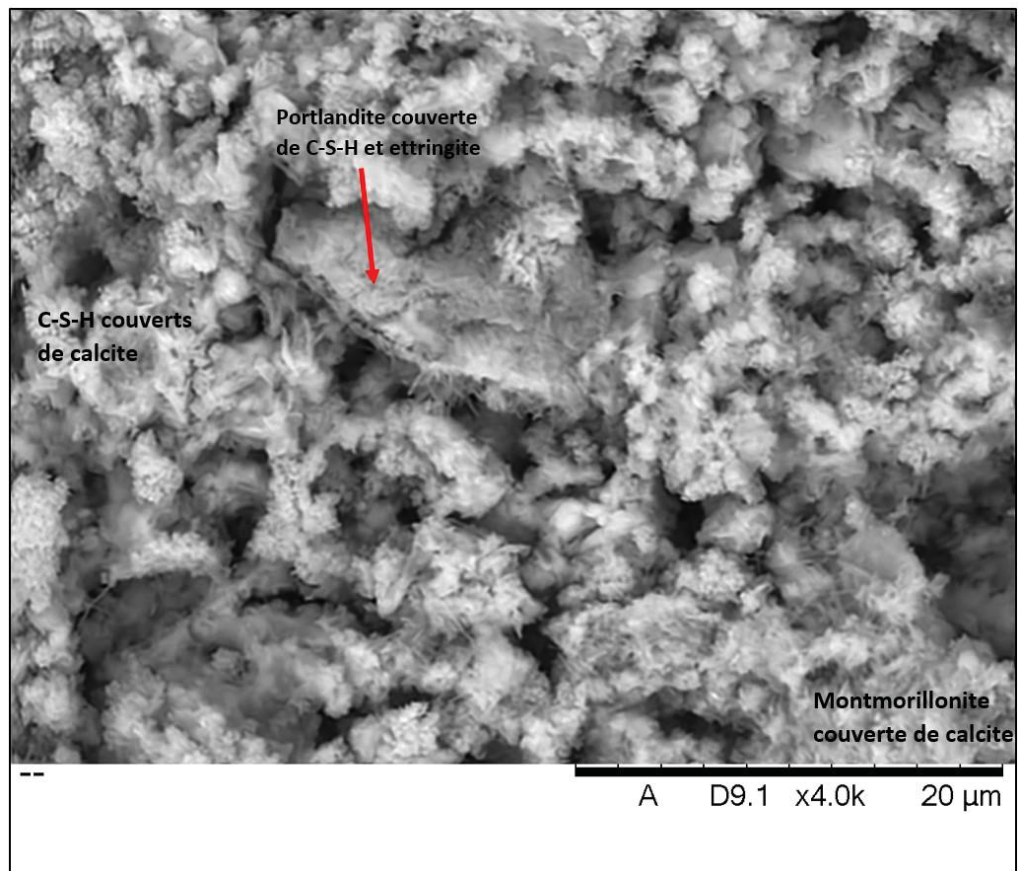


Figure 4.11 Observation au MEB du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

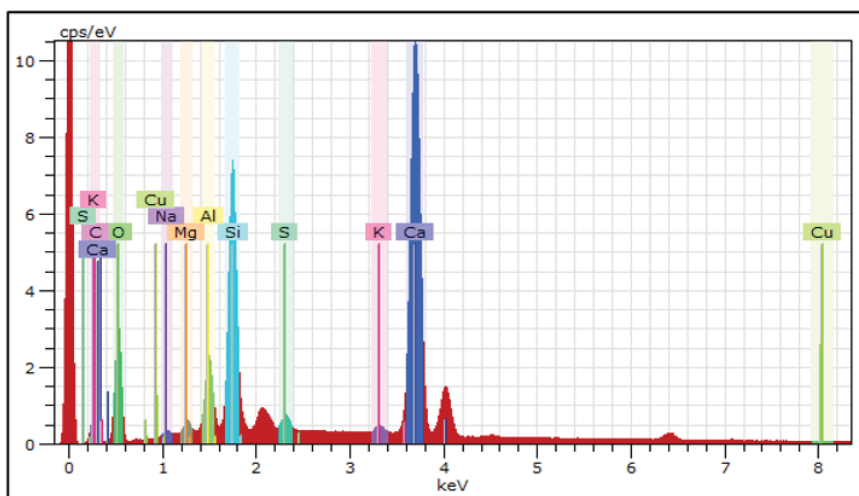


Figure 4.12 Analyse X du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

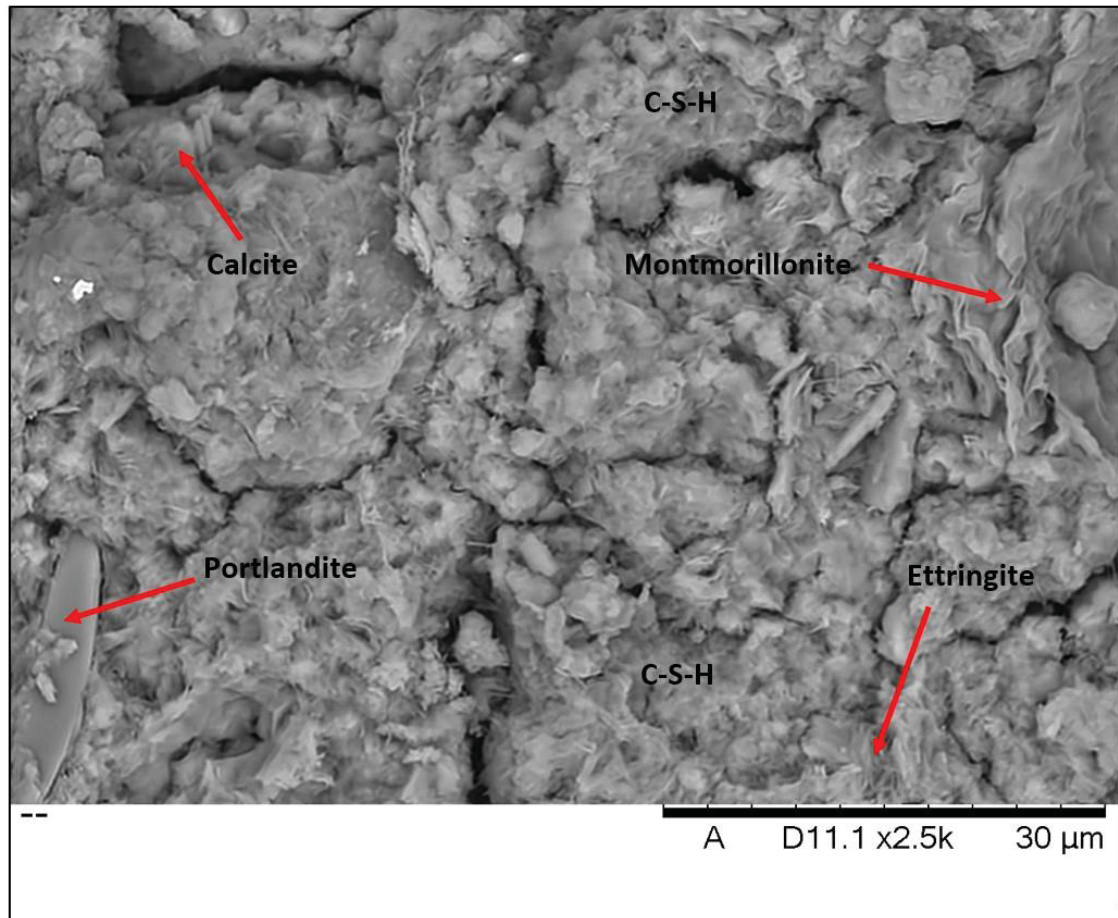


Figure 4.13 Observation au MEB matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI)

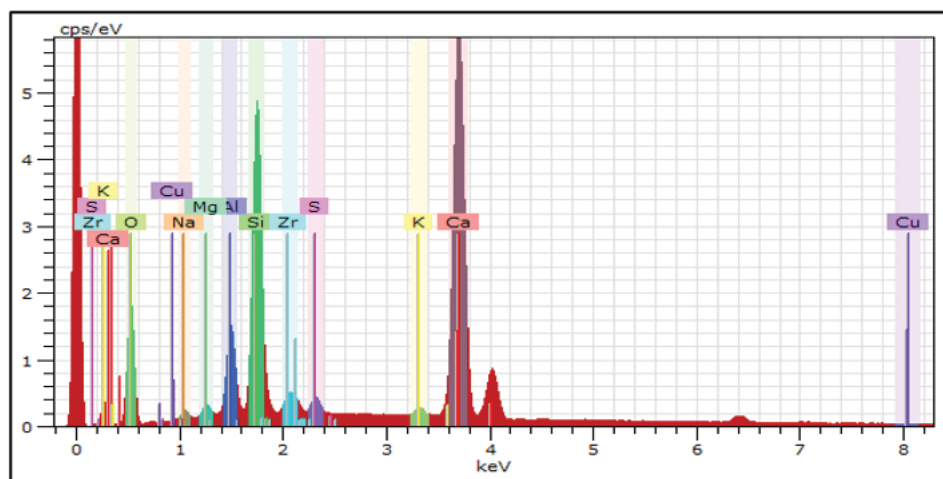


Figure 4.14 Analyse X du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI)

4.2 Distributions cartographiques des éléments dans les six types de matériaux étudiés

La cartographie X montre la distribution des principaux éléments chimiques dans l'observation microscopique. Elle permet aussi de localiser ces éléments. La figure 4.15 montre que le calcium se trouve dans l'ensemble du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC) avec des particules plus riches que d'autres. Il est concentré en grande partie dans la portlandite mais aussi dans les C-S-H et l'ettringite. Comme le montre la distribution, le silicium est présent uniquement dans les C-S-H. Les zones foncées montrent l'absence de cet élément dans les autres hydrates du ciment soit la portlandite et l'ettringite. Les particules enrichies en calcium et en silicium le sont aussi en oxygène qui fait partie de la composition de toutes les phases minérales du ciment.

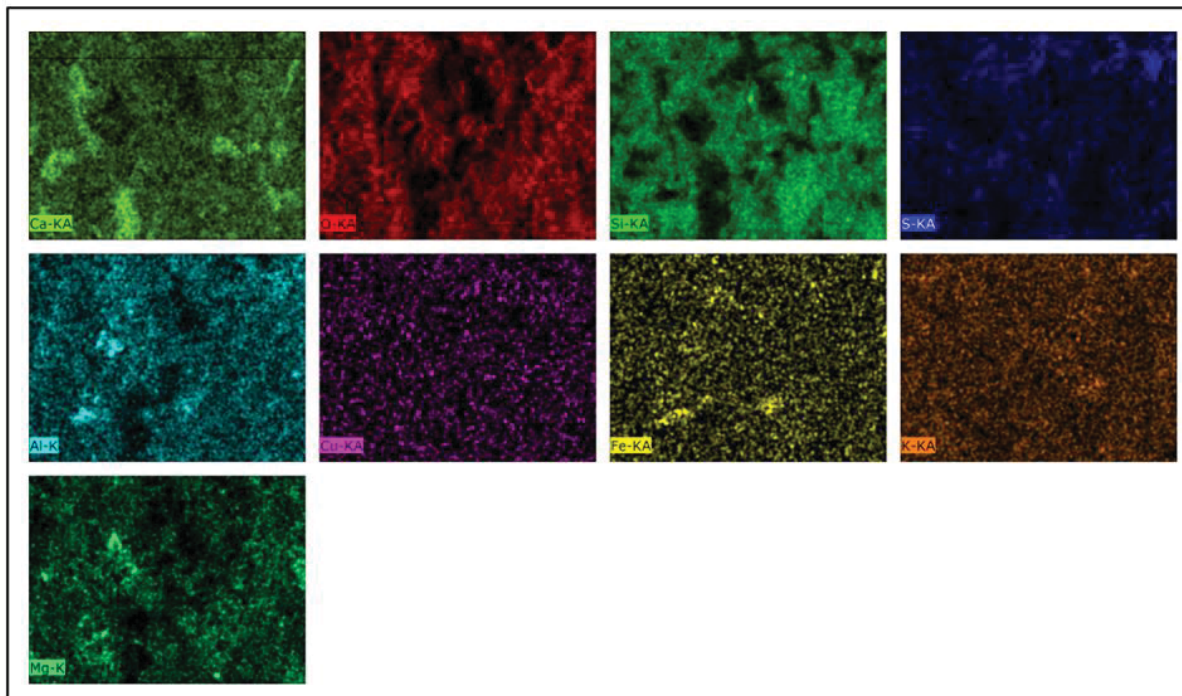


Figure 4.15 Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC) (Zone de la figure 4.1)

Le soufre et l'aluminium, quant à eux, indiquent la présence d'ettringite. Le magnésium, le potassium et le fer sont diffus dans l'ensemble de la matrice. Ceci peut s'expliquer par la

présence de ces éléments dans le ciment anhydre. Cette cartographie élémentaire suggère aussi la présence des hydrates de ciment : portlandite, gels C-S-H et les produits de l'hydratation des aluminates et des ferrites : ettringite (AFt).

La distribution cartographique des éléments (figure 4.16) dans le matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC) montre que le calcium est présent en grande partie dans la structure des C-S-H mais aussi dans les feuilles de montmorillonite et en petite quantité dans la portlandite. Les trous noirs se traduisent par l'absence de cet élément dans cet endroit. Le silicium est focalisé dans les feuillets de C-S-H et de montmorillonite. On remarque que l'Al, Na et Mg sont concentrés dans le même endroit marquant la présence de la montmorillonite. Le soufre est réparti dans l'ettringite. La superposition de ces éléments confirme la présence des C-S-H, portlandite, ettringite et montmorillonite.

Le carbone étant absent dans l'analyse X des matériaux non carbonatés sans (SB-SC: figure 4.2) et avec (B-SC: figure 4.9) bentonite, il n'apparaît pas dans les distributions cartographiques des éléments correspondantes (figures 4.15 et 4.16).

La distribution cartographique des éléments de SB-CI (figure 4.17) montre que le calcium est concentré dans les hydrates du ciment: C-S-H, portlandite et ettringite mais aussi dans le carbonate de calcium formé par la carbonatation induite et marqué par la présence du carbone. Le silicium indique la présence des C-S-H uniquement. La couleur vive de l'aluminium et du soufre est un indice de la présence de l'ettringite conformément à l'observation microscopique. Les autres éléments sont liés à la composition chimique du ciment.

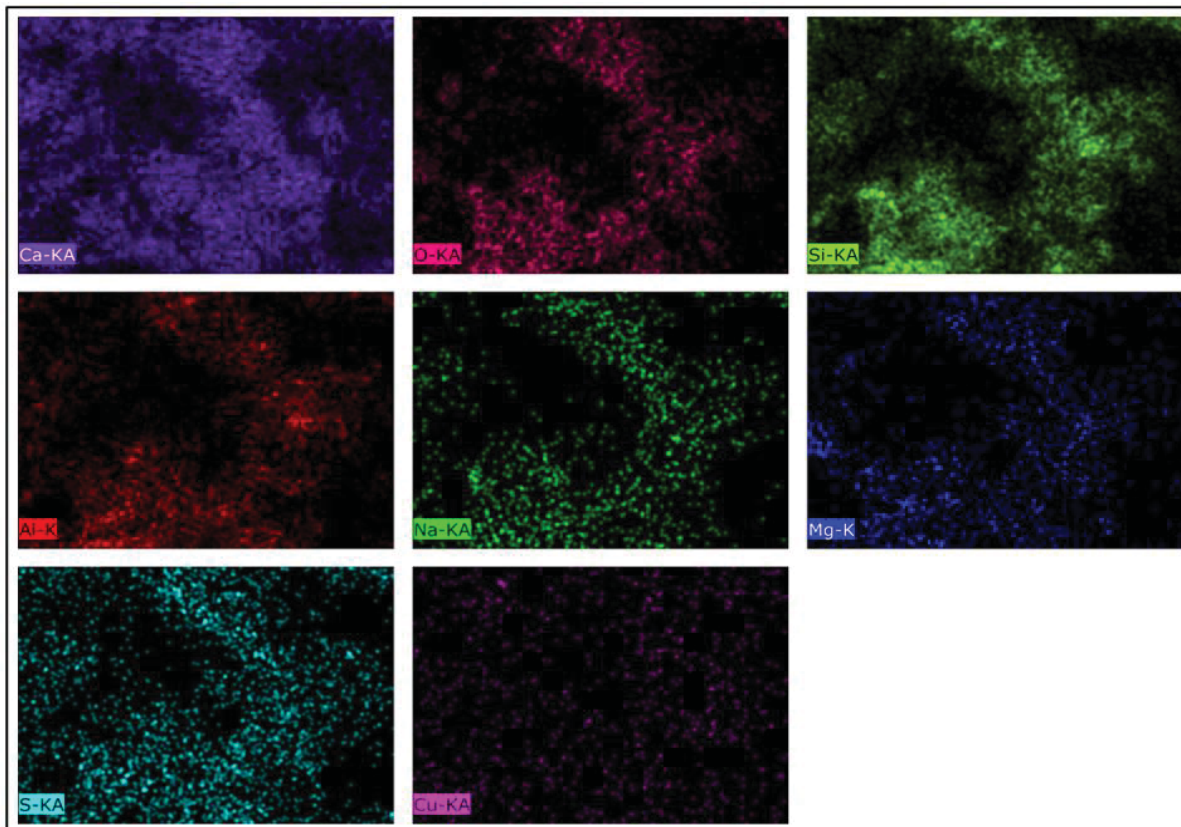


Figure 4.16 Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC) (Zone de la figure 4.8)

La figure 4.18 présente la distribution cartographique des éléments constituant les phases minérales de B-CI. Le calcium se trouve un peu partout dans le matériau car il fait partie de la composition chimique de tous les minéraux identifiés précédemment par les observations au MEB pour ce type de matériau. Le silicium marque la présence des feuillets de C-S-H et de la montmorillonite. L'aluminium localise l'ettringite et la montmorillonite. La couleur vive indique une concentration forte de l'élément. Le soufre quant à lui indique la précipitation des aiguilles d'ettringite. La présence du potassium, sodium et magnésium, répartis dans l'ensemble du matériau, est due à la nature minérale du ciment.

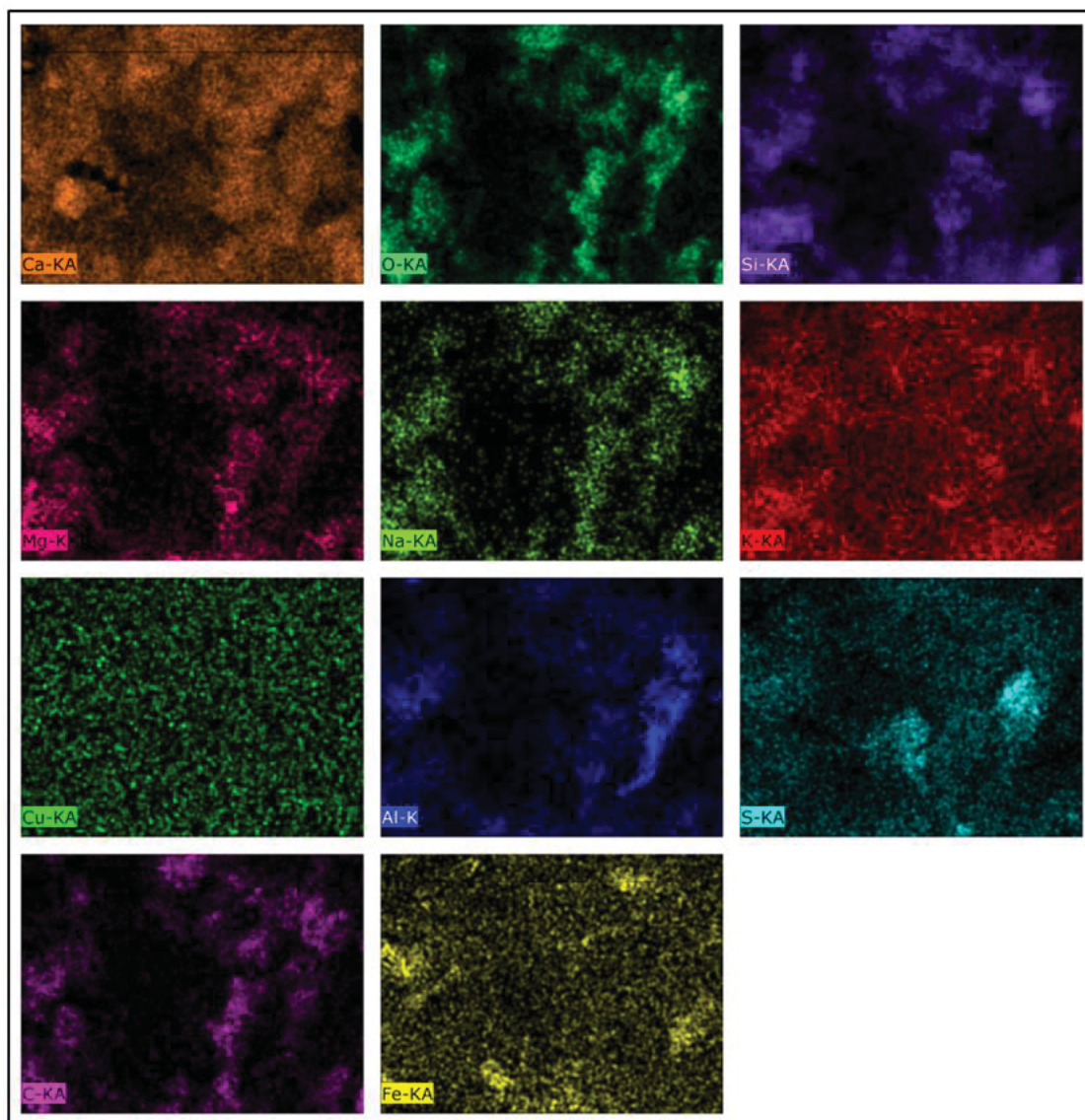


Figure 4.17 Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI) (Zone de la figure 4.6)

La cartographie de SB-CA (figure 4.19) montre que le calcium est réparti dans l'ensemble du matériau. Le carbone nous renseigne sur la localisation du carbonate de calcium mais il peut indiquer aussi la présence du carbonate de cuivre. En comparant avec le matériau ayant subi une carbonatation induite (figure 4.17), on remarque que la calcite a cristallisé un peu partout sur les hydrates de ciment pour SB-CA. Ceci montre que le matériau soumis à la carbonatation accélérée (SB-CA) est riche en carbonate. Le silicium indique les endroits riches en C-S-H

mais aussi en gel de silice (produit de carbonatation des C-S-H). Le soufre et l'aluminium montrent la présence de produits d'hydratation des aluminates et des ferrites. Cette distribution cartographique prouve que SB-CA est riche en carbonate de calcium, en C-S-H et probablement en ettringite. Cette phase sulfatée n'a pas été clairement visible dans les observations microscopiques probablement à cause de la précipitation du carbonate qui couvre tout le matériau.

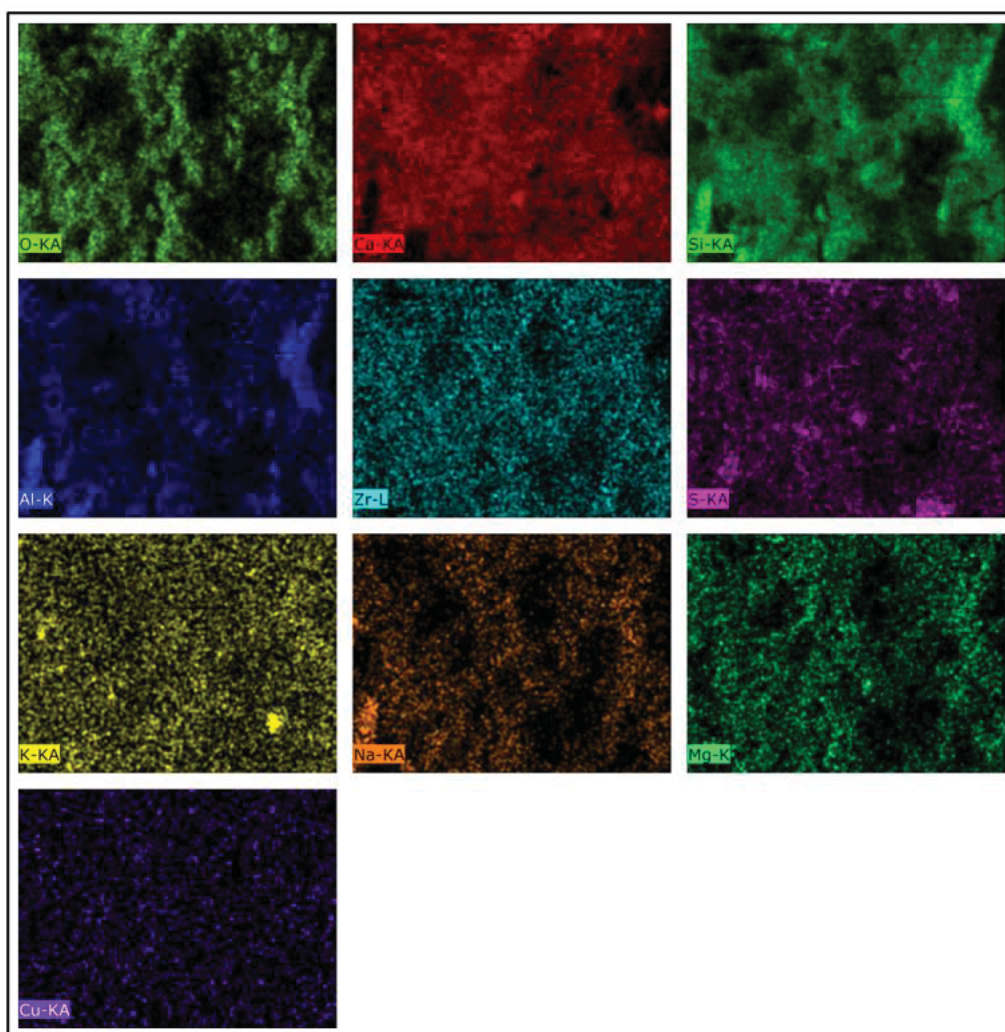


Figure 4.18 Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI) (Zone de la figure 4.13)

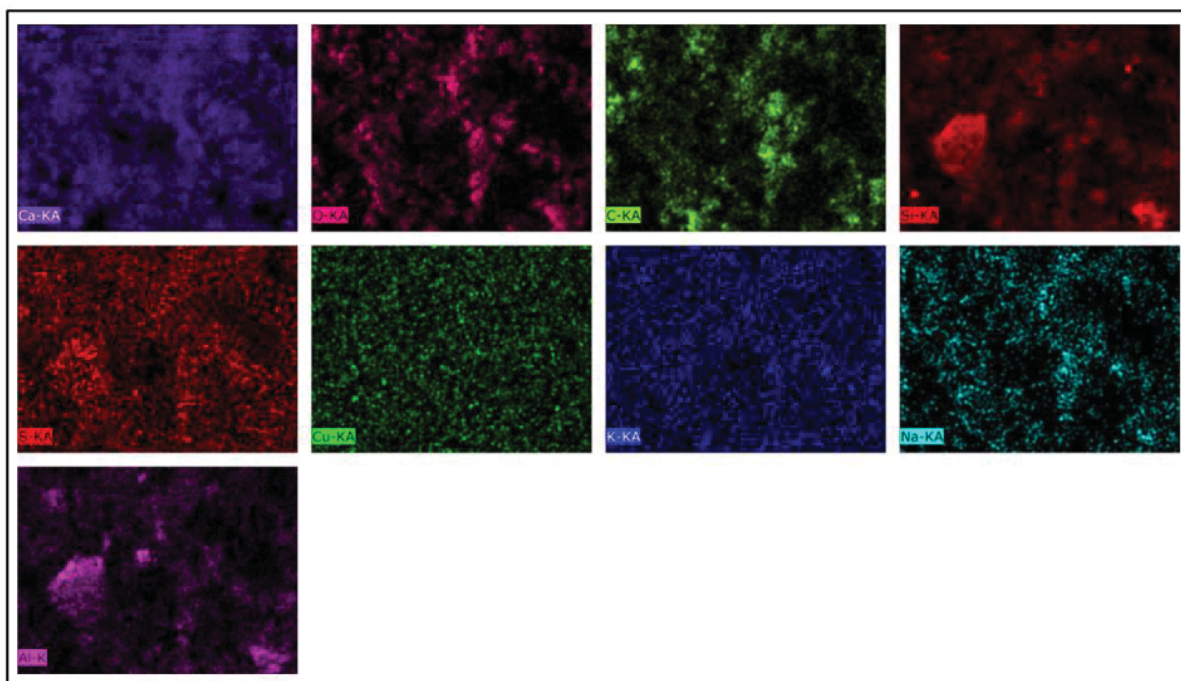


Figure 4.19 Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA) (Zone de la figure 4.4)

Étant présent dans presque toutes les phases minérales de B-CA, le calcium est dispersé partout dans le matériau comme le montre la distribution cartographique de ce matériau (figure 4.20). Le silicium indique la localisation des C-S-H, du gel de silice mais aussi de la montmorillonite. Le carbone repère le carbonate de calcium. On remarque l'abondance de cet élément montrant la richesse de B-CA en carbonate de calcium. L'aluminium met en évidence la présence de la montmorillonite et de l'ettringite. Le soufre confirme l'existence de cet hydrate de ciment. Mg, Na et K ont été détectés en raison de la composition chimique du ciment et de la bentonite.

La distribution cartographique des six matériaux étudiés (figures 4.15-4.20) montre que le cuivre est présent un peu partout dans le matériau. Plusieurs hypothèses peuvent être établies quant au devenir du cuivre : soit il est précipité sous forme d'hydroxyde de cuivre (II): $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou d'oxyde de cuivre (CuO) ou encore du carbonate, sulfate et silicate de cuivre, soit il est piégé par adsorption sur la surface des hydrates de ciment en particulier sur les feuillets des C-S-H ou par substitution de Al, Ca, Fe, Si et sulfates dans le réseau cristallin des hydrates

(Cocke, 1990). Le cuivre peut également être piégé dans les espaces interfoliaires des C-S-H (Bhatty et al., 1985) et sur la surface de la bentonite pour les matériaux avec remplacement partiel du ciment par de l'argile.

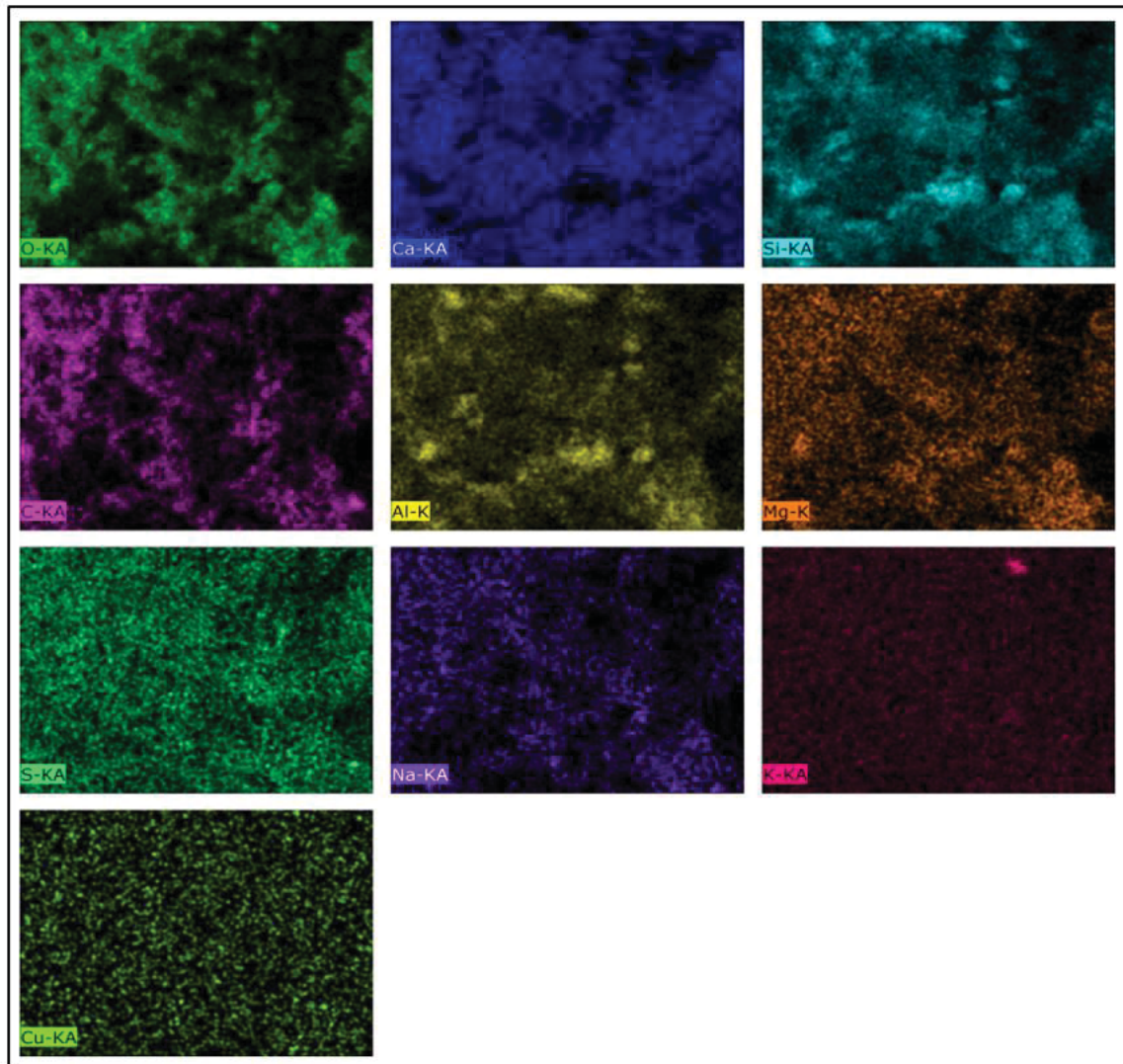


Figure 4.20 Distribution cartographique des éléments dans l'observation microscopique du matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA) (Zone de la figure 4.11)

CHAPITRE 5

RÉSULTATS DES ESSAIS DE LIXIVIATION

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats des essais de lixiviation à l'acide nitrique et/ou à l'hydroxyde de sodium, soit la capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC) des matériaux cimentaires avec ou sans carbonatation et avec ou sans remplacement partiel du ciment par de la bentonite. Nous allons également discuter les résultats de la solubilité du cuivre et des autres éléments pour ces types de matériaux. Nous exposons aussi l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du Cu par cette argile.

5.1 Capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC) des matériaux cimentaires avec et sans bentonite

Pour les matériaux ne contenant pas de bentonite (SB), le titrage acide/base des matrices cimentaires non carbonatées (SB-SC), soumis à la carbonatation induite (SB-CI) et à la carbonatation accélérée (SB-CA) est présenté sur la figure 5.1. Ce graphique montre la relation entre le nombre de moles d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium ajouté par unité de masse sèche de matériau cimentaire et le pH du lixiviat résultant.

Le matériau soumis à la carbonatation induite (SB-CI) possède la même résistance à l'attaque acide que celui non carbonaté (SB-SC) jusqu'au pH = 11 (figure 5.1). On constate la présence d'une première zone tampon pour les deux types de matériaux entre 4 et 6 mol/kg d'acide ajouté (pH entre 11 et 12). C'est évident que l'équilibre carbonique n'intervient pas dans cette zone. Ce pouvoir tampon peut probablement être attribué à la dissolution de la portlandite selon l'équilibre hétérogène suivant:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{OH}^-]^2 = [\text{Ca}^{2+}] * (\text{Ke}^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^2) ; [\text{OH}^-] = \text{Ke} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5.2)$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Ke} * \sqrt{[\text{Ca}^{2+}] / K_s} \quad (5.3)$$

Avec : $[Ca^{2+}] = 0.4 \text{ mol/L}$ (mesuré par l'ICP-voir la figure 5.3)

$$\rightarrow pH = -\log ([H_3O^+]) \approx 11$$

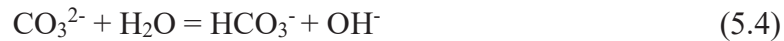
Avec :

Ks: constante de solubilité; $pK_s = -\log K_s$

Ke: constante d'équilibre ou produit ionique de l'eau; $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$ à $25^\circ C$

Cet équilibre montre que c'est la portlandite qui assure le pouvoir tampon jusqu'au $pH=11$ pour SB-SC et SB-CI dont les courbes s'épousent. L'équilibre est difficile dans le sens 1 ($K_s \ll 1$). On consomme alors les ions OH^- dont la concentration est faible et on dissout lentement la portlandite lors de l'attaque acide afin de restaurer la basicité du milieu.

La deuxième zone tampon, se situant entre 6 et 8 mol/kg d'acide ajouté (pH entre 10 et 11), s'applique à SB-CI. Vraisemblablement, le couple acide/base HCO_3^- (bicarbonate)/ CO_3^{2-} (carbonate) ($pK_{a2} = 10.3$) assure le pouvoir tampon du matériel selon l'équilibre suivant (calcul du pH en utilisant l'équation de Henderson–Hasselbalch (Bruice, 2007)):



$$pH = pK_{a2} + \log [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] \approx pK_{a2} \pm \varepsilon \approx 10.3 \pm \varepsilon \quad (5.5)$$

Ainsi, SB-CI continue de résister à l'attaque acide grâce à l'effet tampon du carbonate de calcium qui se forme dans le mélange initial. On constate que SB-CI est deux fois plus résistant aux agressions acides que le matériau non carbonaté (SB-SC) pour des valeurs de pH inférieures à 11 comme le montre la figure 5.1 ($(\Delta pH / \Delta Ca)_{SB-SC} = 1$; $(\Delta pH / \Delta Ca)_{SB-CI} = 0.5$). Par ailleurs, le matériau SB-SC présente une seconde zone tampon entre 6 et 8 mol/kg d'acide ajouté ($pH = 9$). À ce stade, la portlandite est déjà neutralisée. Ceci est prouvé par la stabilisation de la concentration en calcium dans la solution du $pH = 10$ jusqu'au pH acide (figure 5.3). Ce sont les C-S-H qui forment ce plateau jouant ainsi un rôle crucial dans le tamponnage du pH de l'eau interstitielle du matériau cimentaire une fois que l'hydroxyde de calcium est épuisé (Harris et al., 2002; Baston et al., 2012).

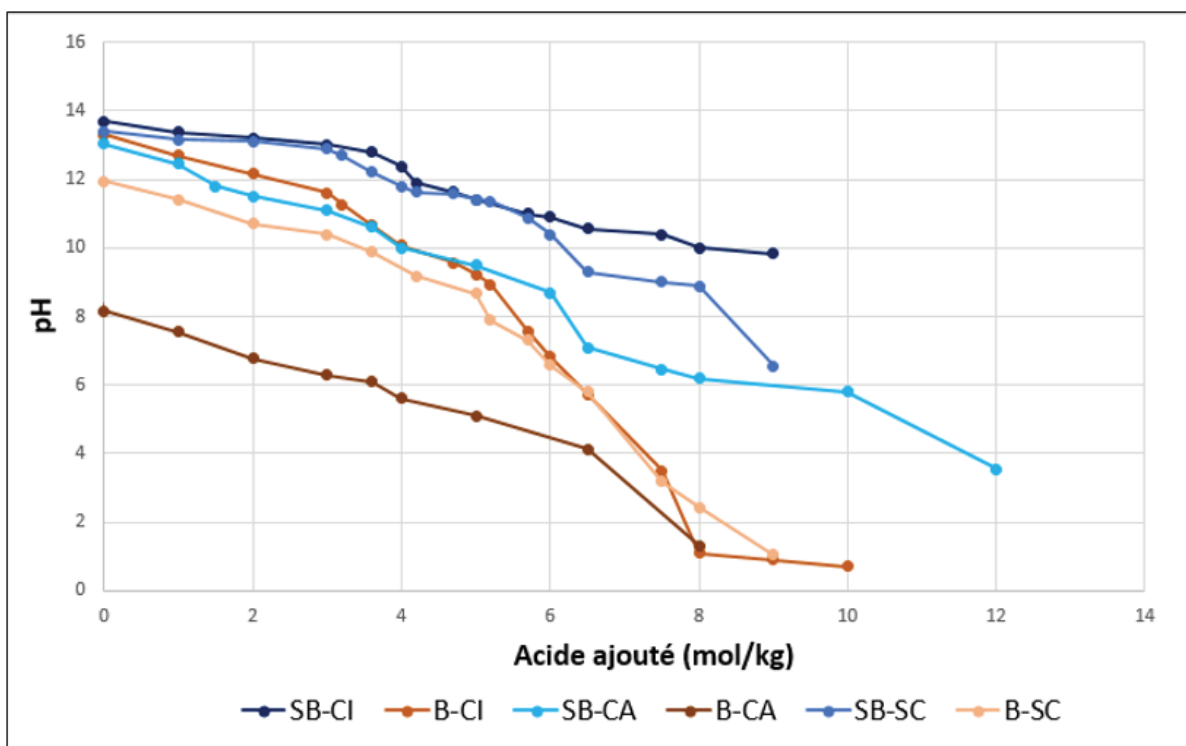


Figure 5.1 Capacité de neutralisation des acides des matrices S/S avec bentonite (B): B-SC (sans carbonatation), B-CI (carbonatation induite) et B-CA (carbonatation accélérée) et sans bentonite (SB): SB-SC, SB-CI et SB-CA

Comme le montre la figure 5.1, la capacité de neutralisation acide (ANC) des matériaux non carbonatés (SB-SC) est supérieure à celle des matériaux soumis à la carbonatation accélérée (SB-CA). À titre de comparaison, 6 mol/kg d'acide étaient nécessaires pour abaisser le pH de SB-SC du pH initial à pH = 10, alors que seulement 4 mol/kg ont suffi pour atteindre le même pH pour SB-CA. Cette diminution rapide du pH du matériau carbonaté (SB-CA) se poursuit jusqu'à atteindre un plateau autour du pH = 6 pour des ajouts d'acide entre 6 et 10 mol/kg. En se basant sur l'état de spéciation du CO₂ en fonction du pH (figure 1.7), notre hypothèse est que cette zone tampon, se situant entre 6 et 8 mol/kg d'acide ajouté (pH entre 6 et 7), est assurée par l'effet tampon de la calcite formée lors de la carbonatation selon le couple acide/base suivant : H₂CO₃ (acide carbonique)/HCO₃⁻ (bicarbonate) selon l'équilibre suivant :



$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \approx \text{pK}_{a1} \pm \varepsilon \approx 6.4 \pm \varepsilon \quad (5.7)$$

La baisse rapide du pH de SB-CA s'explique par le fait que la carbonatation accélérée a consommé une grande partie de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et une petite quantité des C-S-H en comparant avec les échantillons SB-SC et SB-CI pour former du carbonate de calcium ce qui affecte sa capacité de neutralisation des acides. Ceci a eu lieu pendant les 28 jours de carbonatation donc avant le titrage acido-basique. En effet, la portlandite joue un rôle important dans la protection des matériaux cimentaires contre les attaques acides telles que la carbonatation et les pluies acides (Antemir et al., 2010; Chen et al., 2009b; Sweeney, 2001; Du et al., 2016; El Bedoui et al., 2017). C'est la première phase de la pâte de ciment hydratée qui se dissout au contact de l'acide en libérant les ions hydroxydes OH^- afin de restaurer la basicité de la solution et contrôler ainsi le pH en équilibre lors de la carbonatation (Macias et al., 1997). La consommation de la portlandite s'accompagne également de la carbonatation des C-S-H qui se transforment en gel de silice et en calcite (Johannesson et al., 2001; Harris et al., 2002; Chen et al., 2004).

La figure 5.1 montre également la capacité de neutralisation acide des matériaux cimentaires avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite, sans carbonatation (B-SC) et avec la carbonatation induite (B-CI) et accélérée (B-CA). On rappelle ici que ces trois types de matériaux sont appauvris en portlandite et riches en C-S-H (prouvé par les résultats de l'ATG). L'appauvrissement de ces échantillons en portlandite est causé par deux facteurs : d'une part, la consommation de l'hydroxyde de calcium pour former des C-S-H et d'autre part, il y a moins de ciment donc moins de silicate tricalcique (C_3S) et bicalcique (C_2S) pour former de la portlandite pendant la cure humide. On remarque sur cette figure que la résistance de B-SC aux attaques acides est beaucoup plus grande que celle de B-CA, ce qui est dû au fait que la carbonatation accélérée a consommé une partie des C-S-H pour former du carbonate de calcium, en plus de l'épuisement de la portlandite dans ce matériau. Il en résulte une grande diminution du pH initial, allant de 11.94 pour B-SC à 8.16 pour B-CA. Comme on peut le voir sur la figure 5.1, la diminution du pH de B-CA devient très lente entre le pH 6 et 7 pour des ajouts d'acide entre 2 et 4 mol/kg. On suggère que cette décroissance est due à l'effet tampon

de la calcite formée lors de la carbonatation et qui est assurée par le couple acide/base suivant : H_2CO_3 (acide carbonique)/ HCO_3^- (bicarbonate), comme c'est le cas pour SB-CA (équations 5.6 et 5.7). B-CI a également montré un ANC important comparé à B-CA en raison de la dissolution des C-S-H en premier lieu puis du carbonate de calcium formé. Vraisemblablement, l'effet tampon du carbonate de calcium de B-CI a supporté la résistance de ce matériau à l'attaque acide autour du $\text{pH} = 10$ grâce aux couple acide/base HCO_3^- (bicarbonate)/ CO_3^{2-} (carbonate) (équations 5.4 et 5.5).

Par ailleurs, on remarque bien que B-SC possède une ANC beaucoup plus faible que SB-SC sur toute la gamme de pH. Leur pH initial est également plus bas (11.94 contre 13.4). Ceci est dû aux raisons citées précédemment. La formation d'une grande quantité de C-S-H par la bentonite est bénéfique pour le matériau car, d'après la revue de la littérature, cet hydrate de ciment est à l'origine de la résistance mécanique et de l'intégrité physique du matériau ainsi que de la transformation de la pâte de ciment en monolithe dur et solide (solidification) (Glasser, 1997; Glasser, 1993). Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, l'épuisement de ces matrices en portlandite les rend vulnérables à long terme en cas d'attaque acide. La différence entre les deux courbes devient plus grande à partir de 6.5 mol/kg d'acide ajouté. Pour cette quantité d'acide, le matériau SB-SC atteint un pH d'environ 9 tandis que le pH de B-SC est inférieur de 3 unités. Ceci s'explique par le fait que l'épuisement de la portlandite dans le matériau SB-SC est soutenu par une décalcification des C-S-H (apparition d'un plateau autour du $\text{pH} = 9$) tandis que B-SC, dépourvu de portlandite à cause du manque de ciment essentiellement, perd sa capacité de neutralisation acide avec l'épuisement des C-S-H.

En ce qui concerne la carbonatation induite (figure 5.1), B-CI possède un pouvoir tampon beaucoup plus faible comparé à SB-CI. L'effet tampon de la calcite a supporté la capacité de résistance aux attaques acides de ces deux matériaux comme on l'a déjà mentionné ci-haut. Cependant, dans le cas de SB-CI, la calcite intervient après l'épuisement de la portlandite ce qui maintient le pH de ce matériau assez élevé comparé à B-CI renforçant ainsi sa capacité à faire face aux agressions acides. Si on compare les matériaux soumis à la carbonatation accélérée (figure 5.1), on remarque que le pH initial du matériau carbonaté avec bentonite (B-

CA): 8.16 est bien inférieur à celui du matériau sans bentonite (SB-CA): 13.04. Cela est dû à l'appauvrissement du matériau B-CA en portlandite mais aussi à la consommation des C-S-H pour former du carbonate de calcium. L'effet du manque du ciment et de la consommation de l'hydroxyde de calcium est bien visible ici, affectant le pH du matériau cimentaire.

Pour conclure, diminuer de 30 % la quantité totale de ciment dans le mélange des échantillons avec bentonite veut dire diminuer de 30 % les phases minérales du ciment responsables de la formation des hydrates de ciment, en particulier la portlandite. Par conséquent, la capacité de neutralisation acide de ce type de matériau est plus faible que celui avec 100 % de ciment. Ceci est valable pour les échantillons avec (B-CA et B-CI) ou sans carbonatation (B-SC).

5.2 Effet de la bentonite sur la solubilité du cuivre et des autres éléments en fonction du pH

Afin d'observer l'influence de la bentonite sur la lixiviation du cuivre, du calcium, du silicium et de l'aluminium en fonction du pH, nous avons tracé la concentration de chaque élément en fonction du pH pour les matériaux cimentaires avec et sans bentonite.

5.2.1 Lixiviation du cuivre et des autres éléments dans les matériaux cimentaires sans bentonite

La figure 5.2 montre la lixiviation du cuivre en fonction du pH pour les matériaux cimentaires sans remplacement partiel du ciment par de la bentonite. Comme le montre cette figure, la carbonatation induite (SB-CI) a provoqué la libération du cuivre en solution du pH = 13.8 au pH = 10.5 par rapport au matériau non carbonaté. Sa concentration en solution est donc supérieure à celle du matériau non carbonaté (SB-SC) pour cet intervalle de pH. Cela est dû au fait que la carbonatation induite a engendré une formation plus faible d'hydrates de ciment, soit la portlandite et les hydrates de silicate de calcium (C-S-H), que l'échantillon non carbonaté, en raison de la consommation du calcium en partie pour la formation du carbonate de calcium lors du mélange initial au moment de la confection du matériau S/S. Étant l'une des phases les plus importantes du ciment pour la fixation des contaminants (Hong et al., 2002),

l'adsorption du cuivre sur la surface des C-S-H est donc plus faible pour SB-CI. Les autres hydrates de ciment participent également dans la fixation des polluants. Le matériau SB-SC, riche en C-S-H, portlandite et ettringite, montre une concentration de Cu en solution plus faible (0.1 mg/L) qui diminue avec la diminution du pH jusqu'à atteindre une valeur de 0.05 mg/L au pH = 9. Cette valeur assez faible est probablement due à la précipitation du cuivre sous forme d'hydroxyde de cuivre (II): $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou encore de sulfate de cuivre (Conner et al., 1998; Van Gerven et al., 2004). Puis, la solubilité de Cu augmente de nouveau au pH acide en raison de la dissolution de ces phases minérales stables aux alentours du pH neutre et également la dissolution des C-S-H. Concernant la carbonatation accélérée (SB-CA), ce phénomène joue un rôle crucial dans la rétention du cuivre en comparant avec le matériau non carbonaté (SB-SC). Ceci peut être dû à la fixation de ce contaminant sur la surface du gel de silice (SiO_2 : produit de carbonatation des C-S-H) en plus des C-S-H et ettringite présents dans le matériau. On remarque également une diminution considérable de la solubilité du cuivre du pH initial jusqu'au pH neutre. Cela est dû à la précipitation du cuivre principalement sous forme de carbonate de cuivre (II) : CuCO_3 dans cet intervalle de pH. L'hydroxyde de cuivre (II) : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est surtout présent au pH alcalin et se dissout au fur et à mesure que le pH diminue. En effet, l'hydroxyde de cuivre réagit lentement avec le CO_2 provenant de la carbonatation pour former du carbonate de cuivre (II). On note également qu'en présence d'eau et de CO_2 , le cuivre forme un mélange de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de CuCO_3 selon l'équation suivante (Masterton et al., 2015) :



Par ailleurs, d'après Castetbon et al. (1991), l'hydroxyde de cuivre et la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) (ou hydroxyde de carbonate de cuivre (II)) sont les deux solides dont la précipitation est possible en milieu carbonaté en particulier au pH alcalin. Leur formation se fait selon les équations suivantes (SCAIFE, 1957; STIFF, 1971) :



En dessous du $\text{pH} = 7$, la concentration de ce contaminant en solution augmente en raison de la dissolution des phases minérales mentionnées ci-haut, mais aussi à cause de la dissolution des hydrates de ciment en particulier les C-S-H puisqu'ils constituent la phase la plus abondante dans le matériau soumis à la carbonatation accélérée (SB-CA) mais aussi l'ettringite. La dissolution-précipitation de ces substances chimiques cristallines, qui change d'un matériau à un autre et d'un traitement expérimental à un autre, joue un rôle crucial dans la rétention et la solubilité du cuivre. En effet, elles participent énormément dans la fixation des polluants soit par adsorption c'est-à-dire leur fixation sur la surface des hydrates du ciment (Cocke, 1990) ou encore par leur intégration dans le réseau cristallin de ces phases par substitution de Al, Ca, Fe, Si et sulfates. Ces phénomènes sont prononcés dans le cas des C-S-H. On note aussi qu'il existe un autre mécanisme d'immobilisation des contaminants : c'est le piégeage mécanique. Des métaux peuvent agir comme centre de nucléation et demeurer piégés dans les hydrates ainsi formés (Murat et al., 1996; Roy et al., 1992).

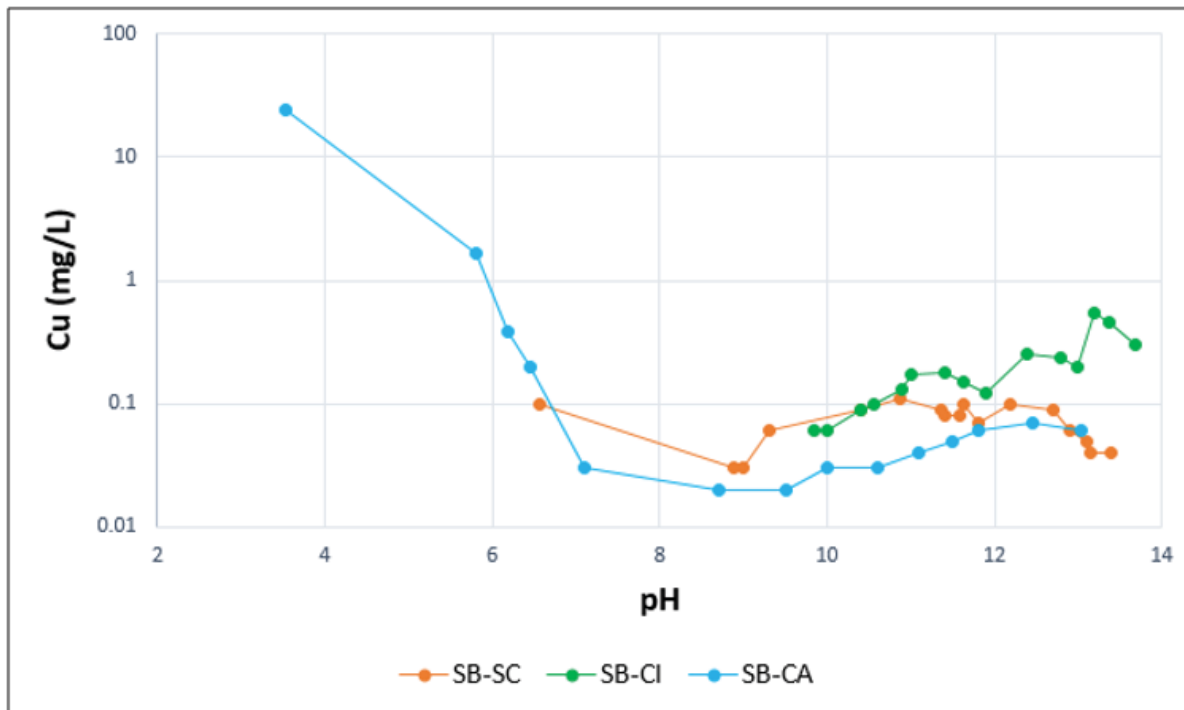
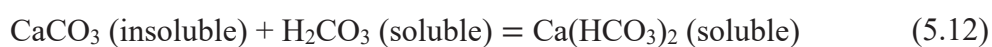


Figure 5.2 Solubilité du cuivre en fonction du pH du lixiviat pour SB-SC, SB-CI et SB-CA

La figure 5.3 montre la solubilité du calcium pour les matériaux S/S non carbonatés et carbonatés sans ajout de bentonite. Comme on peut le voir sur cette figure, la concentration du calcium en solution augmente avec la diminution du pH jusqu'à atteindre un plateau autour du pH neutre. Ceci est dû à la dissolution de certaines phases cimentaires avec l'acidification du milieu qui pourraient participer à la rétention du Cu, soit la portlandite et les C-S-H ainsi que le carbonate de calcium dans les matériaux carbonatés, libérant ainsi le Ca^{2+} en solution. Les matériaux SB-SC et SB-CI montrent une concentration plus élevée du Ca^{2+} dans le lixiviat que l'échantillon soumis à la carbonatation accélérée (SB-CA) pour les pH alcalins. Ceci peut s'expliquer par le fait que les matériaux SB-SC et SB-CI sont plus riches en portlandite qui est presque épuisée dans le cas de SB-CA pour former du carbonate de calcium. La dissolution de la portlandite avec l'acidification du milieu provoque la mise en solution du Ca^{2+} à des pH plus élevés que la dissolution du carbonate de calcium. Ce minéral va se dissoudre aussi pour libérer du calcium dans la solution à des valeurs de pH plus faibles. On sait bien que le carbonate de calcium est très peu soluble dans l'eau, mais en milieu acide et en présence du CO_2 , ce minéral se transforme en bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, très soluble dans l'eau selon les équations suivantes :



On note également que la concentration du calcium atteint le même plateau (même valeur) pour les trois types de matériaux (figure 5.3) indiquant qu'ils contiennent la même quantité de calcium précipité sous forme de phases minérales différentes.

Comme on peut le voir sur la figure 5.4, la solubilité du silicium augmente avec l'acidité de la solution. Ceci est causé par la dissolution des C-S-H, la phase du ciment riche en silicium (Bertos et al., 2004). Les matériaux non carbonatés (SB-SC) et les matériaux soumis à la carbonatation induite (SB-CI) ont presque la même solubilité du silicium en fonction du pH. En revanche, la concentration du Si dans le lixiviat est plus élevée pour le matériau soumis à la carbonatation accélérée (SB-CA). Ceci est dû à la formation du gel de silice (SiO_2) en plus

du carbonate de calcium à la suite de la carbonatation des C-S-H (Šavija et al., 2016). La forte concentration de cet ion dans le lixiviat est donc due à la dissolution des C-S-H mais aussi du gel de silice libérant ainsi les ions de silicium dans la solution.

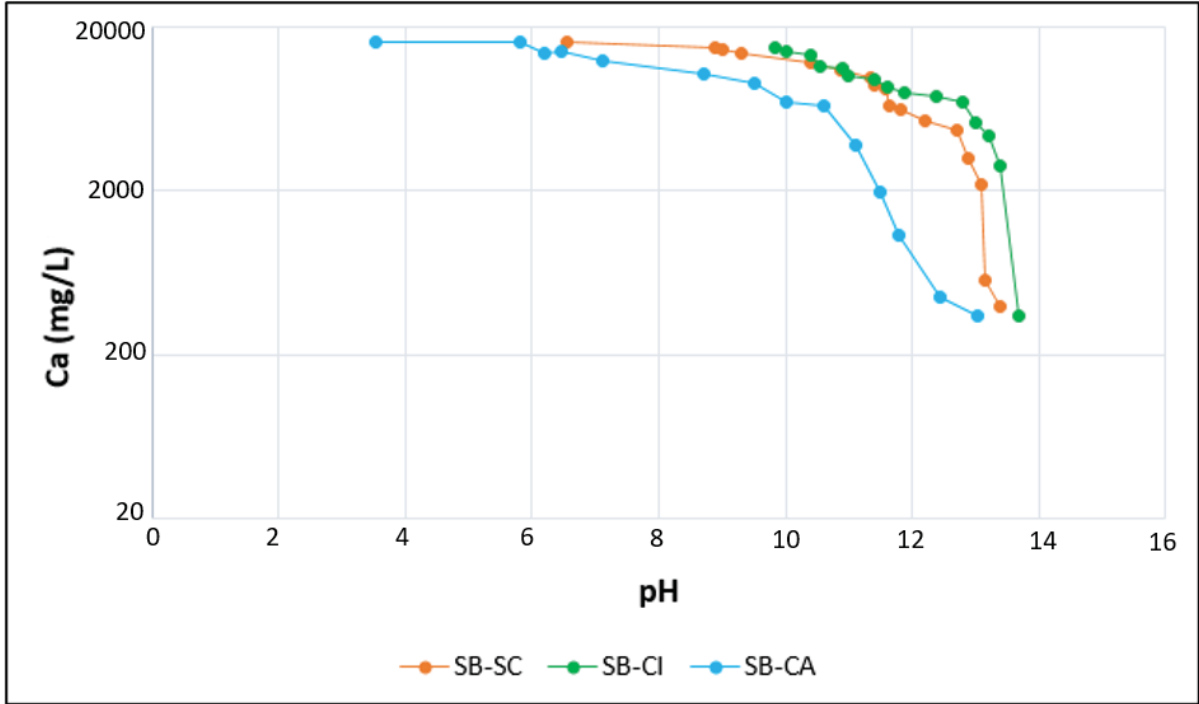


Figure 5.3 Solubilité du calcium en fonction du pH du lixiviat pour SB-SC, SB-CI et SB-CA

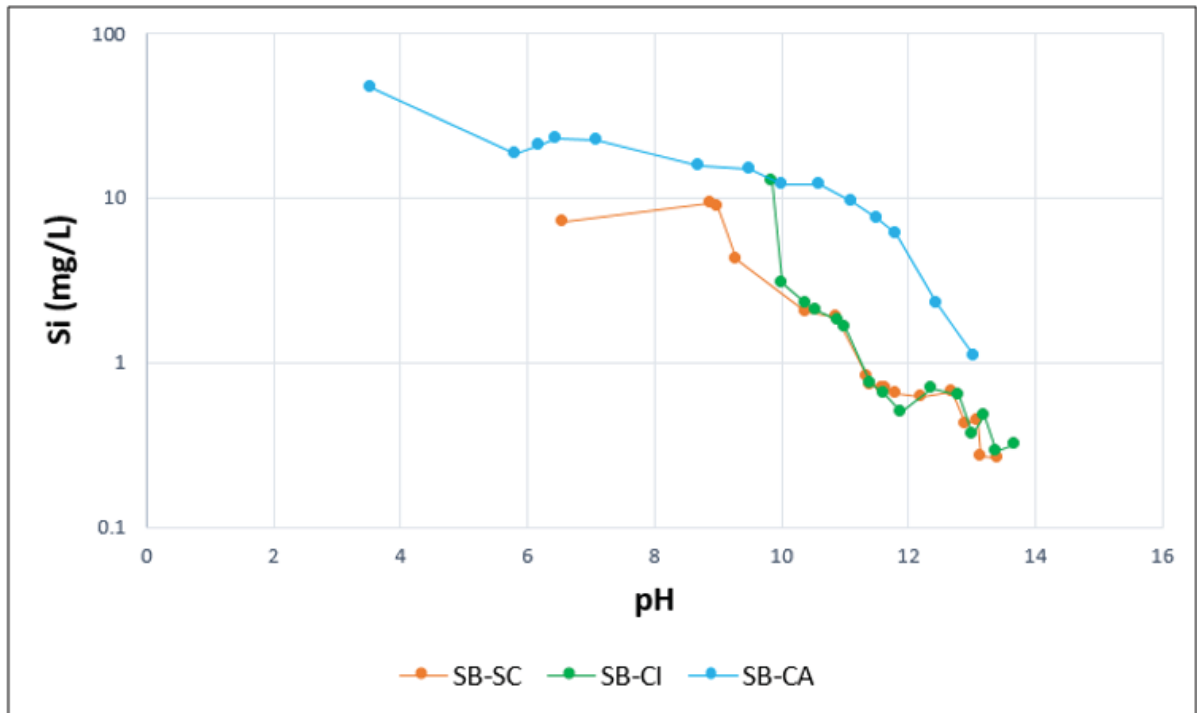


Figure 5.4 Solubilité du silicium en fonction du pH du lixiviat pour SB-SC, SB-CI et SB-CA

La figure 5.5 montre la concentration d'aluminium en fonction du pH pour un matériau soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA). Cet élément n'a pas été détecté dans le lixiviat du matériau non carbonaté (SB-SC) et dans celui du matériau qui a subi une carbonatation induite (SB-CI). En se basant sur les résultats microscopiques qui montrent la richesse de ces deux échantillons en amas d'ettringite, on suppose que cela peut être dû à la consommation totale de l'aluminium initial pour former de l'ettringite. Pour SB-CA, l'aluminium est présent en petite quantité probablement sous forme d'aluminate tricalcique anhydre qui est l'une des phases initiales du ciment (non hydratée). Cette phase, présente dans tous les échantillons avant la période de cure humide, produit les alumino-sulfates et en particulier l'ettringite en présence d'eau. Notre hypothèse est appuyée par le fait que l'ettringite n'a pas été visualisée au MEB dans le matériau SB-CA. La solubilité de l'aluminium est accrue en milieu acide (sous la forme de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) ou alcalin (sous la forme de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Puis, sa concentration diminue avec l'acidification du milieu jusqu'à ce qu'il ne soit plus détecté, probablement à cause de sa précipitation sous forme d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la forme la plus stable de

l'aluminium aux alentours du pH neutre (Driscoll et al., 1990). Enfin, elle augmente de nouveau au pH très acide en raison de la dissolution de cette phase minérale.

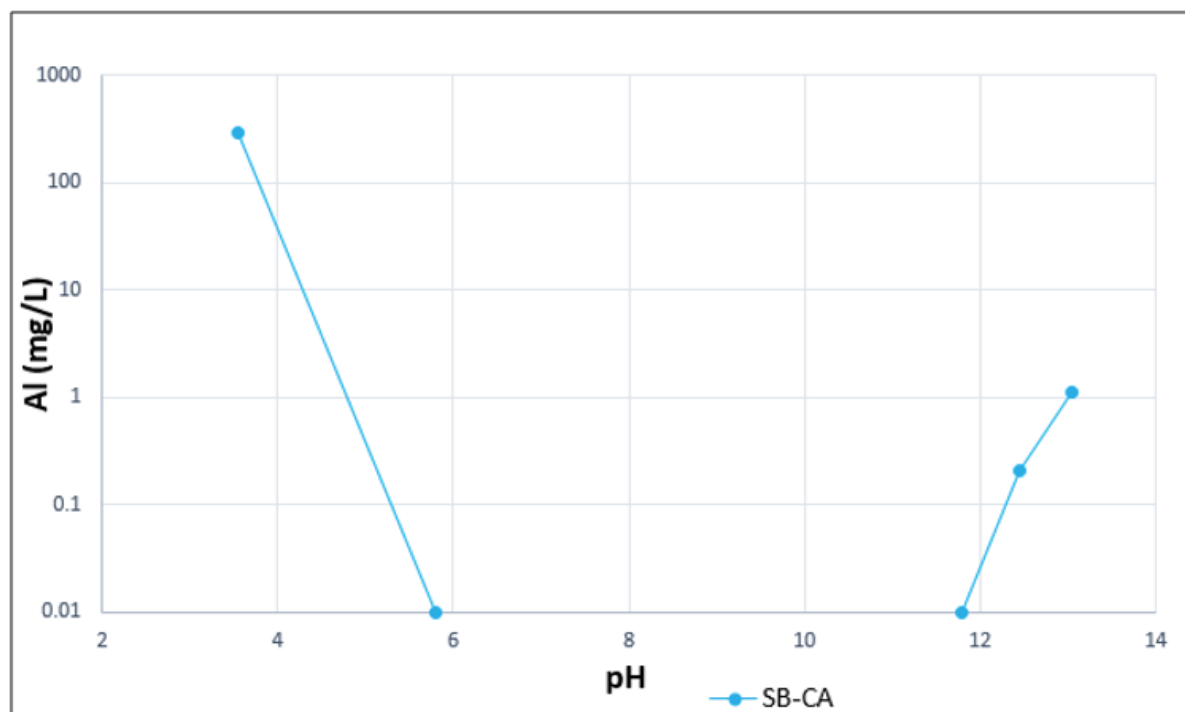


Figure 5.5 Solubilité de l'aluminium en fonction du pH du lixiviat pour SB-CA

5.2.2 Lixiviation du cuivre et des autres éléments dans les matériaux S/S avec bentonite

Comme le montre la figure 5.6, la concentration du cuivre en solution est faible dans le matériau non carbonaté avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite (B-SC) par rapport au SB-SC (figure 5.2) pour des valeurs de pH > 10. En effet, contrairement à 0.1 mg/L pour SB-SC, la concentration de Cu ne dépasse pas 0.05 mg/L pour B-SC en raison de la précipitation du Cu sous des formes peu solubles telle que l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) mais aussi de la fixation de ce contaminant sur la surface de la montmorillonite. Cette concentration diminue avec le pH jusqu'à la non-détection de ce polluant par l'ICP-OES sur une large gamme de pH (10.5 à 6.5). La non-détection du cuivre signifie que ce contaminant est présent en solution sous forme de traces (en dessous de la limite de quantification de l'ICP).

L'adsorption de ce polluant par la bentonite est alors bien visible pour cet intervalle de pH. Cette fixation peut s'expliquer par le fait que les ions H_3O^+ n'occupent pas la surface de la bentonite rendant les sites disponibles aux ions métalliques (Bourliva et al., 2015). Le matériau B-SC est également riche en C-S-H permettant ainsi au cuivre d'être retenu sur la surface de cet hydrate de ciment. Ensuite, la solubilité du Cu augmente pour B-SC (figure 5.6) jusqu'au pH très acide car l'adsorption des métaux diminue avec la diminution du pH (Abollino et al., 2003). Cela est dû à la compétition entre les ions métalliques et les ions H_3O^+ sur les sites d'adsorption à la surface de l'argile pour des valeurs de pH plus faibles (Bourliva et al., 2015). L'augmentation de la concentration du ce polluant avec l'augmentation du pH peut être aussi causée par la dissolution des C-S-H.

Pour les matériaux carbonatés : B-CI et B-CA (figure 5.6), l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) participe à l'immobilisation du cuivre et la diminution de sa solubilité essentiellement au milieu basique. Dans l'intervalle de pH où le cuivre est immobilisé le plus dans la figure 5.6 (entre 10 et 6.5), le carbonate de cuivre (II) : CuCO_3 est la principale phase qui se précipite, jouant ainsi un rôle important dans la rétention du cuivre. En comparant les figures avec (5.6) et sans bentonite (5.2), on peut remarquer que l'adsorption du cuivre par la bentonite est considérable pour les matériaux non carbonatés (B-SC) et carbonatés (B-CI et B-CA). En conclusion, en plus de la précipitation du cuivre sous les formes mentionnées ci-dessus, la faible concentration et la non-détection de ce contaminant (dans l'intervalle de pH : 10.5 à 6.5) dans ce type de matériaux riches en bentonite s'expliquent par la forte capacité d'adsorption de la montmorillonite mais aussi par la formation d'une grande quantité de C-S-H, au détriment de la portlandite, qui présente également un fort potentiel de rétention des polluants (Abollino et al., 2003; Morandeau, 2013; Frías et al., 2013; Wu et al., 2017). Les deux mécanismes sont complémentaires et contribuent à diminuer la lixiviation du cuivre en solution pour une large gamme de pH, en plus de sa précipitation sous les formes citées ci-haut. L'augmentation de la concentration du cuivre en solution au pH acide (figure 5.6) s'explique par la forte dissolution des C-S-H et de l'ettringite à partir du pH neutre qui participaient à la rétention de ce polluant.

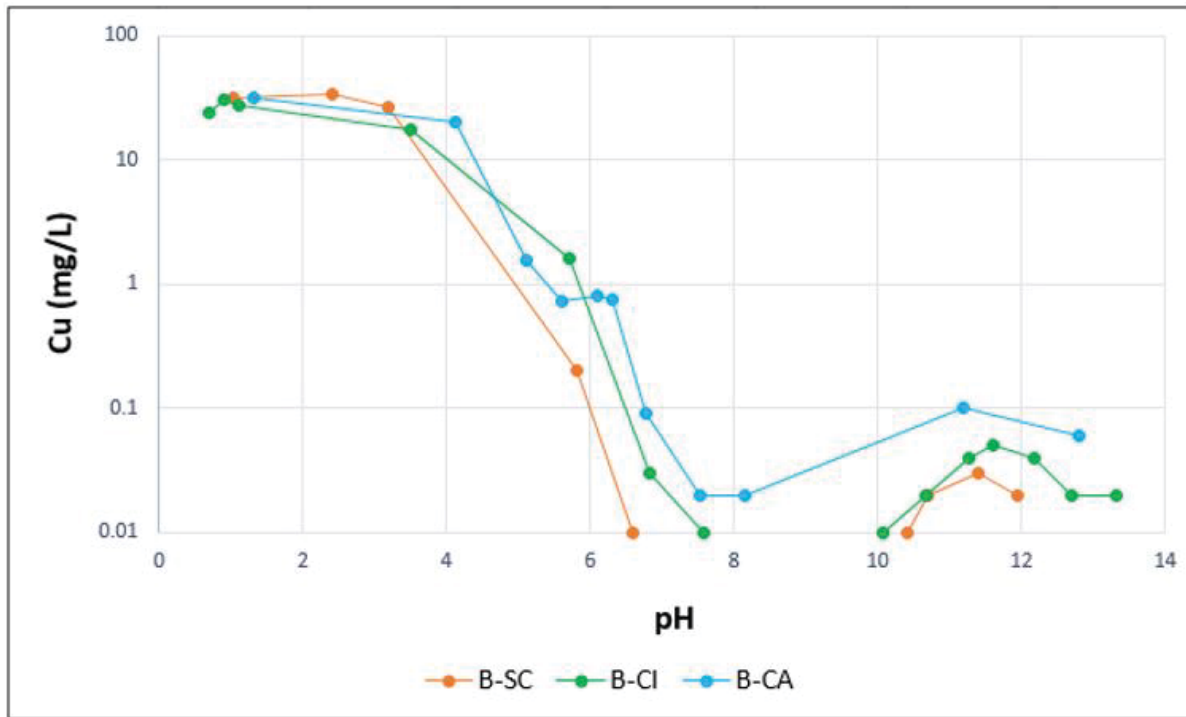


Figure 5.6 Solubilité du cuivre en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA

En outre, comme on peut le voir sur la figure 5.6, la concentration du cuivre dans le lixiviat est plus élevée pour les matériaux carbonatés (B-CI et B-CA) que pour les matériaux non carbonatés (B-SC). Ceci est dû au manque des C-S-H dans ce type de matériaux qui participent énormément dans la rétention des contaminants, comme nous l'avons déjà dit. Ce manque est causé par la production de moins de C-S-H dès le début, lors du mélange avec le CO_2 , pour la carbonatation induite (B-CI) et par la consommation des C-S-H pour former du carbonate de calcium pour la carbonatation accélérée (B-CA). Par ailleurs, si on compare les deux figures avec (figure 5.6) et sans bentonite (figure 5.2), on remarque que l'effet des deux types de carbonatation (CI et CA) sur la lixiviation de cuivre est inversé. On peut expliquer cela par le fait que la montmorillonite est couverte de carbonate de calcium et de gel de silice pour B-CA (figure 5.6) en comparaison à B-CI, ce qui peut affecter les sites d'adsorption de l'argile et les rendre non disponibles en partie pour le cuivre. La concentration de ce contaminant en solution dans le matériau B-CA est donc plus grande que celle dans B-CI.

Les mêmes remarques peuvent être faites concernant la solubilité du calcium dans les matériaux S/S avec bentonite (figure 5.7) que ceux sans bentonite (figure 5.3). Cette ressemblance s'explique par la formation d'une grande quantité de C-S-H par la bentonite, qui va compenser la faible teneur en portlandite des matériaux contenant de l'argile et libérer du calcium en solution. La lixiviation du Ca est associée à la dissolution de certaines phases minérales qui pourrait participer à la sorption du Cu. La solubilité du calcium dans le matériau soumis à la carbonatation accélérée de la figure 5.7 (B-CA) commence au pH initial de ce matériau (pH = 8.16). Le calcium n'a pas été détecté pour des valeurs de pH supérieures au pH initial.

Si on compare la lixiviation du silicium dans les matériaux contenant de la bentonite avec et sans carbonatation (figure 5.8) avec ceux sans bentonite (figure 5.4), on remarque que le comportement du Si, dans le cas de la carbonatation accélérée, est différent pour les matériaux avec (SB-CA) et sans bentonite (B-CA). En effet, comme le montre la figure 5.8, la concentration du Si dans le lixiviat est très élevée dans le cas de B-CA aux environs du pH = 13, atteignant une valeur proche de 1000 mg/L. Ceci est dû à la forte solubilité du gel de silice (Si(OH)_4) au pH alcalin. En effet, lorsque le pH dépasse 9, cette molécule s'ionise et sa solubilité augmente alors fortement (König, 2006). Puis, le relargage du Si diminue avec la diminution du pH en raison de la stabilité de cette phase à de faibles valeurs de pH. Enfin, il augmente de nouveau au pH acide à cause de la dissolution des C-S-H ainsi que la montmorillonite (Bibi et al., 2014). On peut ajouter que la concentration de cet élément est très élevée (figure 5.8) par rapport aux pâtes de ciment sans bentonite (figure 5.4). La richesse de la montmorillonite en silicium en est la cause principale. On peut également mentionner la production de plus de C-S-H riches en silicium dans ce type de matériau, comme indiqué dans les paragraphes précédents.

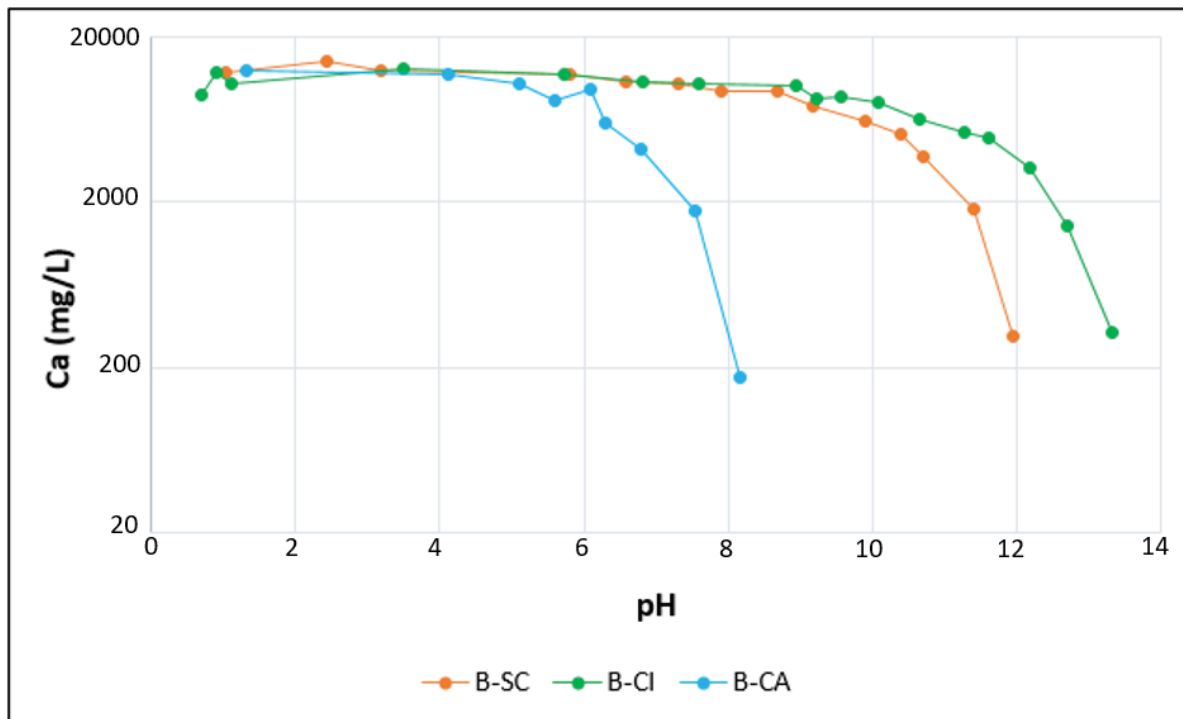


Figure 5.7 Solubilité du calcium en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA

La figure 5.9 montre la lixiviation de l'aluminium en fonction du pH pour les matériaux avec substitution partielle du ciment par de la bentonite. On constate que l'aluminium n'a été détecté dans B-SC et B-CI qu'aux alentours du pH = 6. Ceci est dû à la précipitation de cet élément sous forme d'ettringite ce qui a été prouvé par les résultats minéralogiques. Ensuite, sa concentration augmente avec l'acidification de la solution jusqu'à atteindre une valeur très élevée à cause de la dissolution de cette phase minérale formée. Cette concentration élevée indique la formation d'une grande quantité d'ettringite. Pour le matériau soumis à la carbonatation accélérée (B-CA), ayant détecté très peu d'amas d'ettringite dans cet échantillon, on suppose que l'aluminium présent en petite quantité se trouve sous forme d'aluminate tricalcique anhydre. Étant forte au milieu acide et basique, la concentration de cet élément diminue avec l'acidification du milieu jusqu'à ce qu'il se trouve sous forme de traces aux alentours du pH neutre. Ceci peut être dû à sa précipitation sous forme d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$). L'augmentation de la solubilité de l'aluminium au pH très acide peut être attribuée à la dissolution de cette phase minérale.

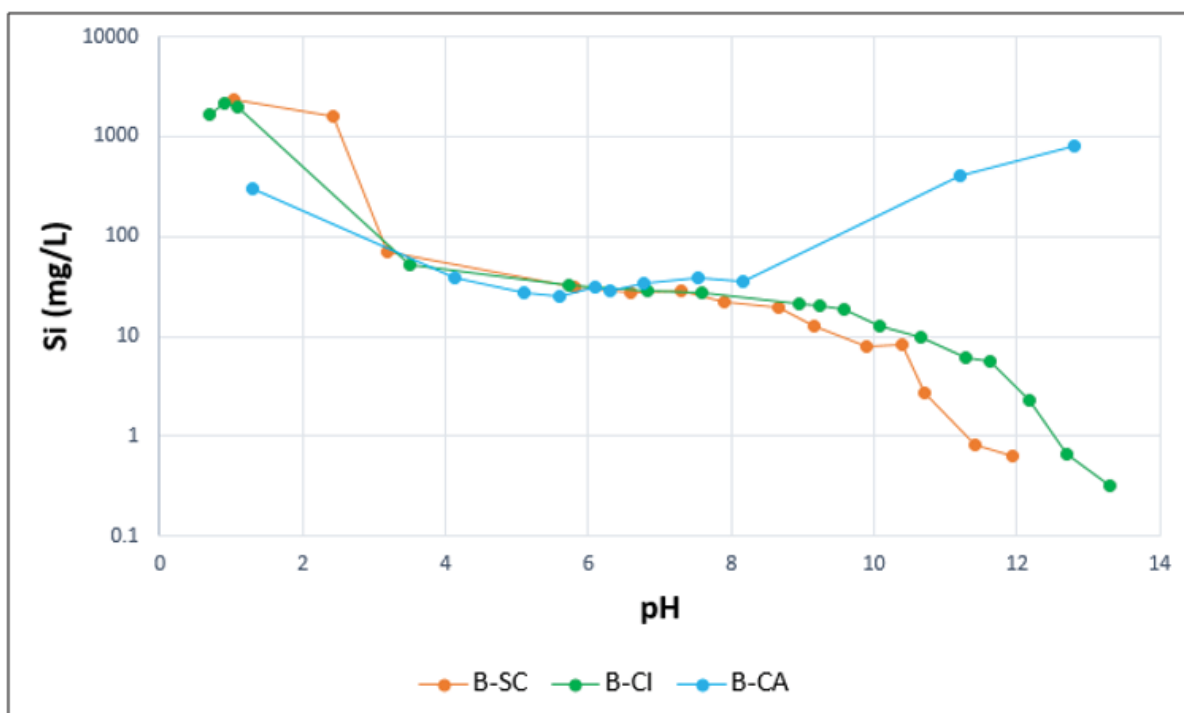


Figure 5.8 Solubilité du silicium en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA

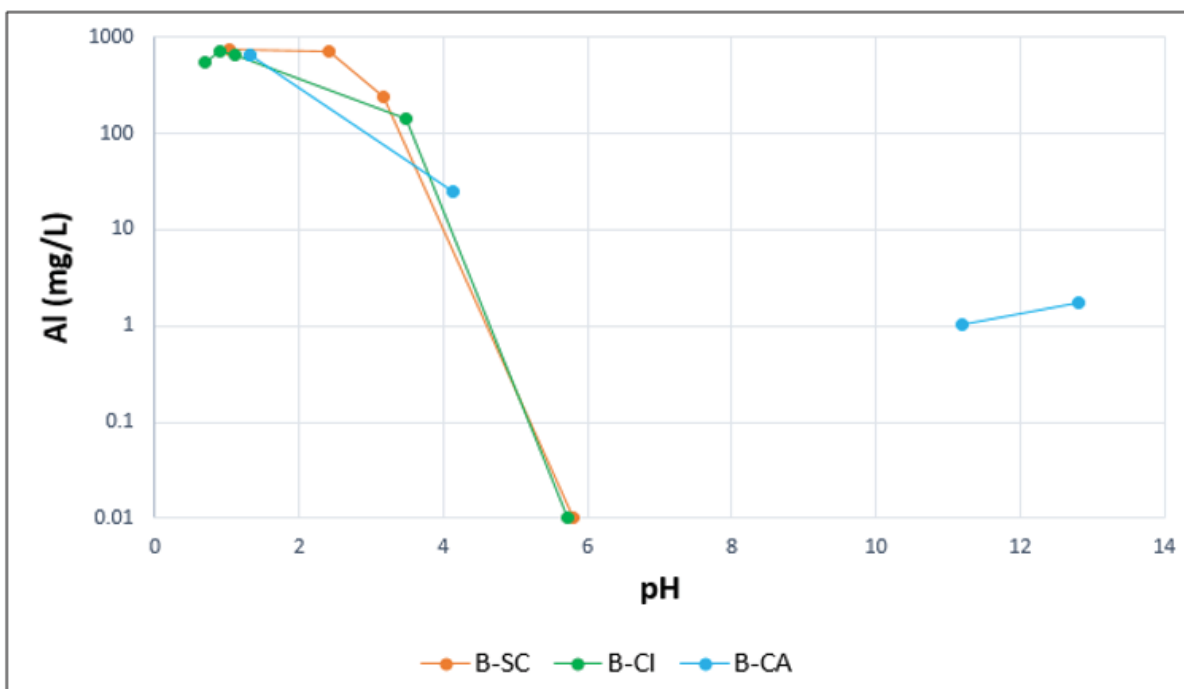


Figure 5.9 Solubilité de l'aluminium en fonction du pH du lixiviat pour B-SC, B-CI et B-CA

On note que, pour les mêmes quantités d'acide ajouté, les matériaux avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite (figures 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9) atteignent facilement un pH très acide par rapport aux matériaux sans bentonite (figures 5.2, 5.3, 5.4 et 5.5). En effet, la solubilité du cuivre et des autres éléments couvre toute la gamme de pH pour les échantillons avec de la bentonite. Ceci est dû à l'appauvrissement de ces matériaux en portlandite ayant un effet tampon considérable qui permet aux matériaux cimentaires de résister aux attaques acides en libérant des ions OH^- . Ce manque d'hydroxyde de calcium est causé d'une part par le manque de ciment provoquant ainsi une plus faible formation de silicate tricalcique (C_3S) et bicalcique (C_2S) qui produisent de la portlandite pendant la cure humide et d'autre part, par consommation de l'hydroxyde de calcium par la bentonite pour former des C-S-H.

5.3 Conclusions

La capacité tampon des matériaux non carbonatés (SB-SC) est supérieure à celle des matériaux soumis à la carbonatation accélérée (SB-CA). La perte rapide de la basicité en cas d'attaque acide de SB-CA est due à la transformation presque complète de la portlandite en carbonate de calcium. Ceci est soutenu par la carbonatation des C-S-H et leur transformation en gel de silice et calcite. L'épuisement de la portlandite lors de la carbonatation accélérée, ayant un effet tampon important, rend le matériau SB-CA vulnérable aux attaques acides par rapport au matériau non carbonaté (SB-SC) et à celui soumis à une carbonatation induite (SB-CI) affectant ainsi sa capacité de neutralisation des acides. La forte capacité tampon de SB-SC est due à la présence de la portlandite supportée par les C-S-H. Le matériau soumis à la carbonatation induite (SB-CI) a la même capacité de neutralisation d'acide que le SB-SC jusqu'au $\text{pH} = 11$ en raison du pouvoir tampon attribué à la dissolution de la portlandite. SB-CI continue de résister à l'attaque acide en dessous du $\text{pH} = 11$ grâce à l'effet tampon du carbonate de calcium formé dans le mélange initial. Ainsi, la résistance de ce matériau aux attaques acides est supérieure à celle du matériau non carbonaté.

Les matériaux contenant de la bentonite sont appauvris en portlandite et riches en C-S-H. Ceci provoque une différence significative entre les courbes de neutralisation acide de ces matériaux

par rapport à ceux sans bentonite riches en portlandite qui possèdent un effet tampon important. Cette argile affaiblit considérablement la résistance aux attaques acides des matériaux non carbonatés et carbonatés. Cela est causé par l'appauvrissement de ces échantillons en portlandite qui a pour origine deux facteurs : d'une part, il y a moins de ciment donc moins de silicate tricalcique (C_3S) et bicalcique (C_2S) pour former de la portlandite pendant la cure humide et d'autre part, la consommation de l'hydroxyde de calcium par la bentonite pour former des C-S-H. Le B-SC a une capacité de résistance aux acides beaucoup plus élevée que le B-CA en raison de la consommation des C-S-H par la carbonatation accélérée pour former du carbonate de calcium. La grande capacité de B-CI à neutraliser l'acide revient à la dissolution des C-S-H et à l'effet tampon du carbonate de calcium formé au départ en plus des C-S-H.

La formation d'une grande quantité de C-S-H par la bentonite est bénéfique pour la résistance mécanique et l'intégrité physique du matériau, mais l'appauvrissement de ces matériaux en portlandite les rend vulnérables à long terme en cas d'attaques acides.

Pour les échantillons sans bentonite, des essais de lixiviation avec de l'acide nitrique, de l'hydroxyde de sodium et de l'eau ont révélé que le cuivre a été libéré davantage suite à la carbonatation induite (SB-CI) du pH = 13.8 au pH = 10.5. Une formation d'une quantité plus faible de silicate de calcium hydraté (C-S-H) dans le mélange initial, une phase importante de rétention des polluants, qu'un échantillon non carbonaté en est la cause. Le matériau non carbonaté favorise la fixation de ce contaminant grâce à sa richesse en C-S-H, portlandite et ettringite. De plus, la solubilité du cuivre diminue considérablement aux alentours du pH = 9 probablement à cause de sa précipitation sous forme d'hydroxyde de cuivre (II): $Cu(OH)_2$ ou encore des sulfates. Les résultats obtenus pour ce type de matériaux ont montré que la carbonatation accélérée (SB-CA) est bénéfique pour la fixation du cuivre. En effet, elle joue un rôle positif sur l'immobilisation de ce polluant jusqu'au pH neutre. Cela est dû à la précipitation du cuivre sous forme de carbonate de cuivre (II) : $CuCO_3$. L'hydroxyde de cuivre (II): $Cu(OH)_2$ participe à la rétention du cuivre principalement au pH alcalin. Ceci peut être dû

également à la fixation de ce contaminant sur la surface du gel de silice (SiO_2 : produit de carbonatation des C-S-H) en plus des C-S-H et ettringite présents dans le matériau.

L'augmentation de la solubilité du calcium, silicium et aluminium avec l'acidification du milieu est liée à la dissolution de certaines phases minérales qui pourraient participer à la rétention du cuivre.

L'adsorption du cuivre par la bentonite est considérable pour les matériaux non carbonatés (B-SC) et carbonatés (B-CI et B-CA) par rapport à ceux ne contenant pas d'argile. La faible teneur et la non-détection du cuivre dans ces matériaux riches en bentonite sont attribués à la forte capacité d'adsorption de la montmorillonite mais aussi à la présence d'une grande quantité de C-S-H qui présente également un fort potentiel de fixation des polluants. La carbonatation (induite et accélérée) entraîne une solubilité plus élevée du cuivre par rapport au matériau non carbonaté. Cela est dû à une faible production de C-S-H dans le mélange initial pour la carbonatation induite (B-CI) et à la consommation de cet hydrate de ciment pour former du carbonate de calcium pour la carbonatation accélérée (B-CA).

La solubilité du cuivre et des autres éléments couvre toute la gamme de pH pour les échantillons avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite par rapport à ceux composés de 100 % de ciment. L'appauvrissement de ces matériaux en portlandite en est la cause principale. Cet hydrate de ciment possède un effet tampon important permettant aux matériaux cimentaires de résister aux agressions environnementales acides en libérant des ions OH^- .

En conclusion, sur le côté pratique, la S/S est efficace pour l'immobilisation du cuivre à court et à long terme (lorsque le matériau est soumis à la carbonatation accélérée). La carbonatation accélérée effectuée au laboratoire à l'échéance de 28 jours équivaut à une exposition approximative de 75 années aux conditions naturelles. De plus, le matériau traité par la S/S possède une très bonne capacité de neutralisation des acides qui diminue lentement avec le temps. La carbonatation induite, quant à elle, limite la performance de la S/S en particulier

pour la fixation du cuivre. Probablement, elle sera efficace pour immobiliser d'autres contaminants. Concernant l'utilisation de la bentonite pour remplacer partiellement le ciment, cette argile s'est avérée très efficace pour fixer le cuivre. Elle améliore alors le rendement de la S/S. Toutefois, il faut tenir compte du fait qu'elle affaiblit le pouvoir tampon des matériaux cimentaires et leur aptitude à résister aux attaques acides.

En conclusion, sur le côté pratique, la S/S est efficace pour l'immobilisation du cuivre à court et à long terme (lorsque le matériau est soumis à la carbonatation accélérée). La carbonatation accélérée effectuée au laboratoire à l'échéance de 28 jours équivaut à une exposition approximative de 75 années aux conditions naturelles. De plus, le matériau traité par la S/S possède une très bonne capacité de neutralisation des acides qui diminue lentement avec le temps. La carbonatation induite, quant à elle, limite la performance de la S/S en particulier pour la fixation du cuivre. Probablement, elle sera efficace pour immobiliser d'autres contaminants. Concernant l'utilisation de la bentonite pour remplacer partiellement le ciment, cette argile s'est avérée très efficace pour fixer le cuivre. Elle améliore alors le rendement de la S/S. Toutefois, il faut tenir compte du fait qu'elle affaiblit le pouvoir tampon des matériaux cimentaires et leur aptitude à résister aux attaques acides.

CHAPITRE 6

MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE

Au cours de la dernière décennie, la modélisation géochimique est devenue un outil utile dans l'évaluation des risques écologiques de la lixiviation des contaminants des matrices cimentaires à long terme sous l'effet des altérations naturelles (Peyronnard et al., 2009). En effet, en raison de la complexité des réactions contrôlant la mobilité des polluants, la modélisation géochimique est de plus en plus utilisée pour représenter le comportement de relargage des espèces inorganiques. De plus, elle permet de prédire les réactions de dissolution/précipitation des différentes phases du ciment et du carbonate de calcium qui se forme au fil du temps par la carbonatation, les variations du pH, etc. Un modèle capable de décrire la lixiviation des polluants à partir des matériaux contaminés peut aider à améliorer le développement des options de gestion des déchets (Appelo et al., 2005). L'élaboration d'un modèle comportemental nécessite une connaissance minimale des propriétés chimiques et thermodynamiques des espèces, des phases minérales et de leurs réactions (Zhu et al., 2002).

Plusieurs codes informatiques sont utilisés pour la modélisation géochimique. Ils permettent de suivre l'évolution des systèmes à mesure que les minéraux se dissolvent ou se précipitent par des calculs géochimiques. Parmi lesquels, on cite : EQ3NR (Wolery, 1992), PHREEQC (Parkhurst et al., 2000), CHESS (Van der Lee et al., 2002) et The Geochemist's Workbench (Bethke et al., 2014).

En se basant sur les lois d'équilibre thermodynamique, les modèles géochimiques sont conçus pour simuler des réactions chimiques des phases solides et gazeuses dans une solution aqueuse. Ces modèles sont capables de prédire la réponse théorique des minéraux à une attaque acide dans divers contextes géochimiques. Par conséquent, la modélisation géochimique pourrait être un outil intéressant pour étudier la dissolution/précipitation des hydrates du ciment et la lixiviation des contaminants suite aux agressions acides (DeWindt et al., 2008).

6.1 Modélisation géochimique par PHREEQC

PHREEQC est un logiciel de modélisation géochimique qui permet de simuler et de prédire les réactions chimiques qui se produisent dans les systèmes aquifères, les sols et les environnements géologiques. Le code géochimique PHREEQC (PH REactive EQUilibrium in water Chemistry) calcule les équilibres thermodynamiques entre les phases minérales et les espèces aqueuses dans les systèmes géochimiques complexes.

PHREEQC peut être utilisé pour modéliser des réactions de dissolution, de précipitation, de complexation, d'échange d'ions, de réduction, d'oxydation et d'autres processus chimiques qui se produisent dans les systèmes naturels. Il est souvent utilisé dans les domaines de la géochimie environnementale, de l'hydrogéologie, de la science des sols, de la géologie et de la chimie de l'eau.

Nous avons élaboré un modèle géochimique pour la carbonatation et la lixiviation des pâtes de ciment traitées par stabilisation/solidification (S/S) à long terme en utilisant le code informatique PHREEQC. On rappelle ici que la carbonatation est une réaction qui implique l'absorption du dioxyde de carbone (CO_2) dans des sols ou des matériaux, conduisant à la formation de carbonates. La modélisation va nous permettre de confirmer les hypothèses émises concernant la dissolution et précipitation des phases minérales contenant le cuivre. En effet, la modélisation géochimique nous indique les phases minérales précipitées (indice de saturation positif) et dissoutes (indice de saturation négatif). On peut savoir alors si une forte ou une faible solubilité du cuivre est liée à la dissolution ou à la précipitation d'une phase en particulier. La base de données de ce logiciel ne renferme pas toutes les espèces et réactions chimiques impliquées dans le traitement de S/S des sols contaminés. Nous avons donc opté pour la base de données du Lawrence Livermore National Laboratory (llnl.dat fournie avec PHREEQC), car c'est la plus complète pour notre étude en ajoutant les principaux hydrates de ciment soit la portlandite, les C-S-H et l'ettringite et les phases minérales associées au cuivre directement dans le fichier d'entrée de PHREEQC. Nous avons utilisé deux références

bibliographiques pour compiler une base de données propre aux matrices cimentaires : MINTEQA2 (Allison et al., 1991) et ThermoChimie (Giffaut et al., 2014).

D'abord, il est primordial d'identifier les hydrates de ciment et des phases minérales présents dans le matériau ainsi que ceux qui peuvent précipiter au cours de la carbonatation. Ceci est possible en se basant sur la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Afin de simuler la carbonatation et la lixiviation des pâtes de ciment, un équilibre des phases minérales avec une solution aqueuse a été considéré en utilisant le mot clé SOLUTION. On définit alors les conditions initiales, notamment la température, le pH et la teneur en eau du matériau. La valeur du pH correspond à celle du pH initial du matériau. On introduit les phases comme étant des phases pures tel est le cas de la portlandite et l'ettringite (EQUILIBRIUM_PHASES) ou formant des solutions solides comme les C-S-H (SOLID_SOLUTIONS). Les réactions de la carbonatation accélérée et de la lixiviation sont définies par le mot clé REACTION en ajoutant le CO_2 et l'acide nitrique (HNO_3) respectivement au fil du temps. L'ajout se fait progressivement pour empêcher les problèmes de convergence (INCREMENTAL_REACTION). Plus de détails sont présentés dans les scripts élaborés avec le simulateur numérique PHREEQC en annexes. La simulation de la carbonatation (section 6.2) a été faite en considérant un volume d'eau de 0.23 kg pour SB-CA et 0.26 kg pour B-CA. Ces valeurs représentent la quantité d'eau réelle calculée après la période d'hydratation du ciment. Le même rapport que l'essai en batch ($E/S = 0.8$) a été utilisé pour ce calcul. La modélisation de la lixiviation (section 6.3) a été effectuée avec un volume d'eau de 3.5 kg pour SB-CA et 3.8 kg pour B-CA selon le rapport ($L/S = 10 \text{ ml/g}$) utilisé pour le test de la capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC) dans le volet expérimental. La quantification des phases minérales présentes dans l'assemblage initial est basée sur les résultats de l'ATG (section 3.1). La quantité de matière des C-S-H est huit fois plus grande que la portlandite pour le matériau soumis à la carbonatation accélérée: SB-CA (tableau 3.1). PHREEQC n'accepte pas des quantités aussi grandes que celles calculées par l'ATG, c'est pour cela nous avons utilisé le rapport 1/8 pour l'introduction du nombre de moles des C-S-H et de la portlandite dans le script. Les valeurs introduites dans le code représentent l'optimum accepté par le logiciel pour ne pas générer des problèmes de convergence.

Une fois que les phases minérales, les hydrates de ciment, les composants chimiques, les espèces aqueuses, les réactions et les conditions initiales ont été définis, il est possible d'exécuter le modèle dans PHREEQC pour simuler la carbonatation dans les pâtes de ciment contaminées par le cuivre. Il est assez complexe de modéliser la carbonatation induite étant donné que le barbotage du CO_2 se fait dans le mélange initial en quelques minutes formant de la calcite dès le début avant la cure humide. PHREEQC utilise des algorithmes numériques pour calculer les concentrations et les propriétés physico-chimiques des composés et des éléments dans le sol traité, ainsi que l'évolution de la carbonatation au fil du temps. Le modèle permettrait alors de déterminer la quantité de carbonate de calcium et de cuivre précipité dans la pâte de ciment au fil du temps ainsi que d'autres phases minérales, sans oublier le pH final du matériau.

6.2 Résultats de la modélisation de la carbonatation

6.2.1 Échantillon sans bentonite (SB-CA)

Nous allons présenter dans cette section les résultats de numérisation de la carbonatation accélérée en utilisant le code géochimique PHREEQC pour certaines valeurs de pH ce qui va nous permettre d'examiner la dissolution/précipitation des phases minérales contenant du cuivre sur une large gamme de pH et contrôlant la solubilisation de ce contaminant. On note que des indices de saturation négatif et positif pour une phase se traduisent respectivement par la dissolution et la précipitation de cette phase. Une valeur nulle spécifie l'équilibre du minéral par rapport à la solution. Les résultats pour d'autres valeurs de pH sont présentés dans les annexes 5 et 6. La figure 6.1 représente la simulation de la solubilité du cuivre en fonction du pH tout au long du processus de carbonatation. Cette figure montre que la concentration du cuivre diminue en allant du pH initial du matériau (=13.04) au pH = 9. La diminution de la solubilité du cuivre est attribuée essentiellement à la précipitation de ce contaminant sous forme de carbonate de cuivre (II) : CuCO_3 (figure 6.2) mais aussi à la précipitation du silicate d'hydroxyde de cuivre (CuSiH_4O_5) qui atteint un pic aux alentours de pH = 10.5 (figure 6.3). L'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) agit surtout au pH alcalin (figure 6.4).

En dessous du $\text{pH} = 9$, la solubilité du cuivre augmente avec la diminution du pH (figure 6.1). Cette augmentation est due à la dissolution des phases minérales, mais aussi des hydrates de ciment en particulier l'ettringite (figure 6.5). En effet, en se dissolvant, l'ettringite libère des ions sulfate SO_4^{2-} qui vont former des complexes CuSO_4 en solution dont la molalité augmente avec la baisse du pH (tableau 6.2). En outre, comme le montre ce tableau, l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) se dissout également comme le montre ce tableau formant des ions CuOH^+ . On trouve aussi du CuCO_3 en solution dont la molalité s'élève avec l'acidification du milieu.

Par ailleurs, la figure 6.6 montre que les C-S-H restent stables au début de la carbonatation lorsque la portlandite est active formant un petit palier (pH alcalin). Une fois l'hydroxyde de calcium épuisé (aux alentours du $\text{pH} = 11.5$), la dissolution des C-S-H débute formant de la calcite et du gel de silice (SiO_2) (tableau 6.1). La figure 6.7 représente la simulation de la précipitation de la calcite tout au long du processus de la carbonatation.

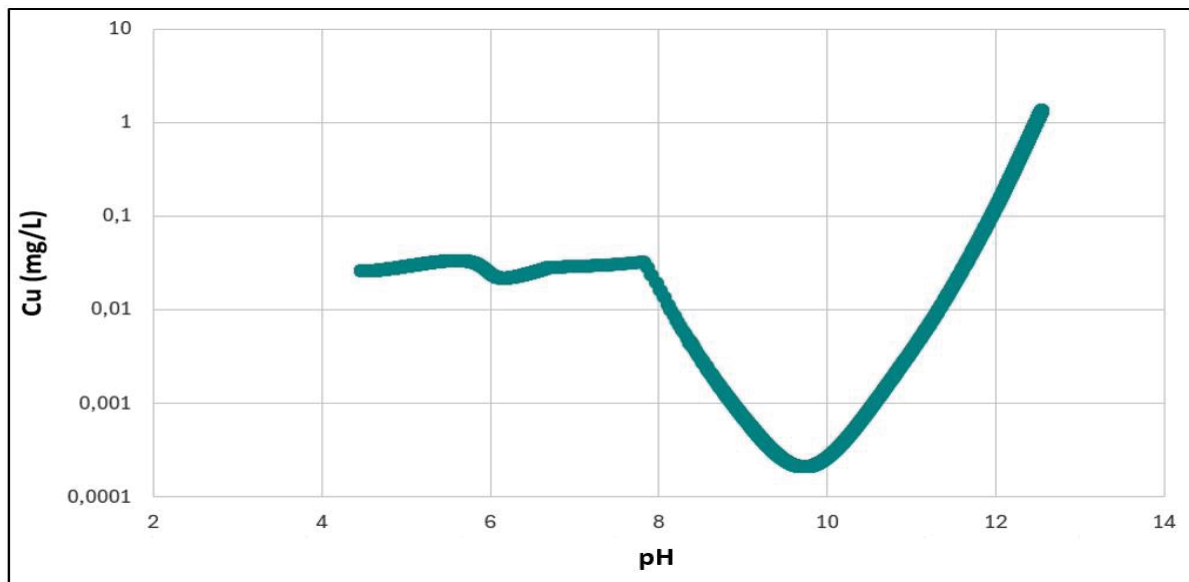


Figure 6.1 Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

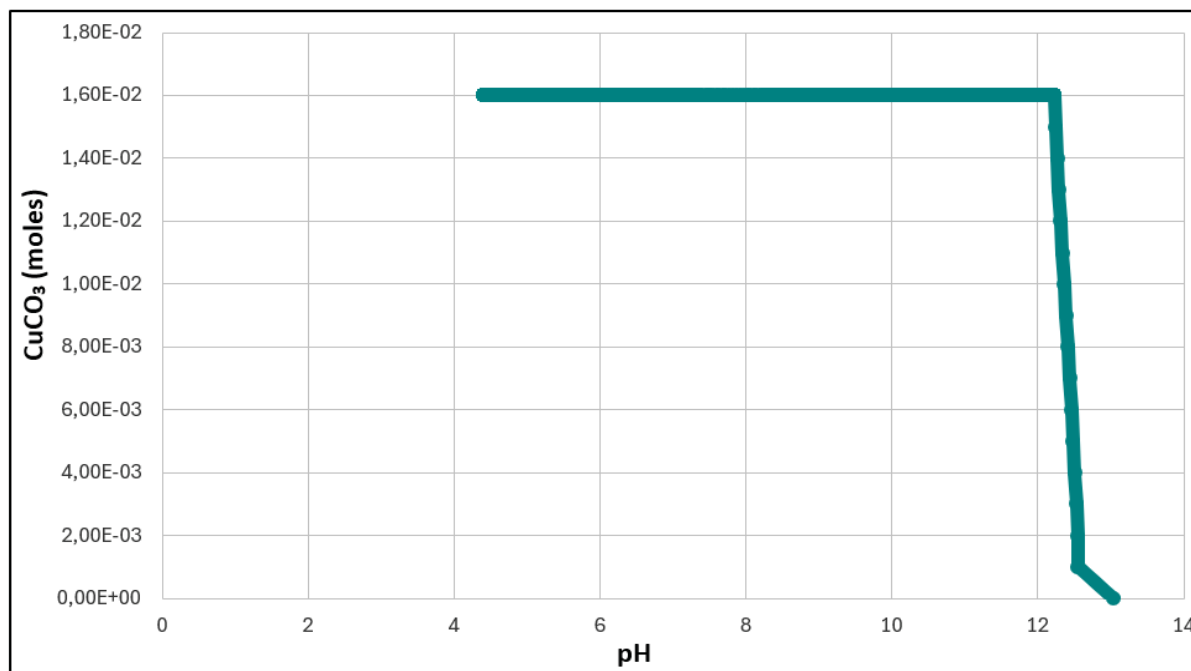


Figure 6.2 Précipitation du carbonate de cuivre à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

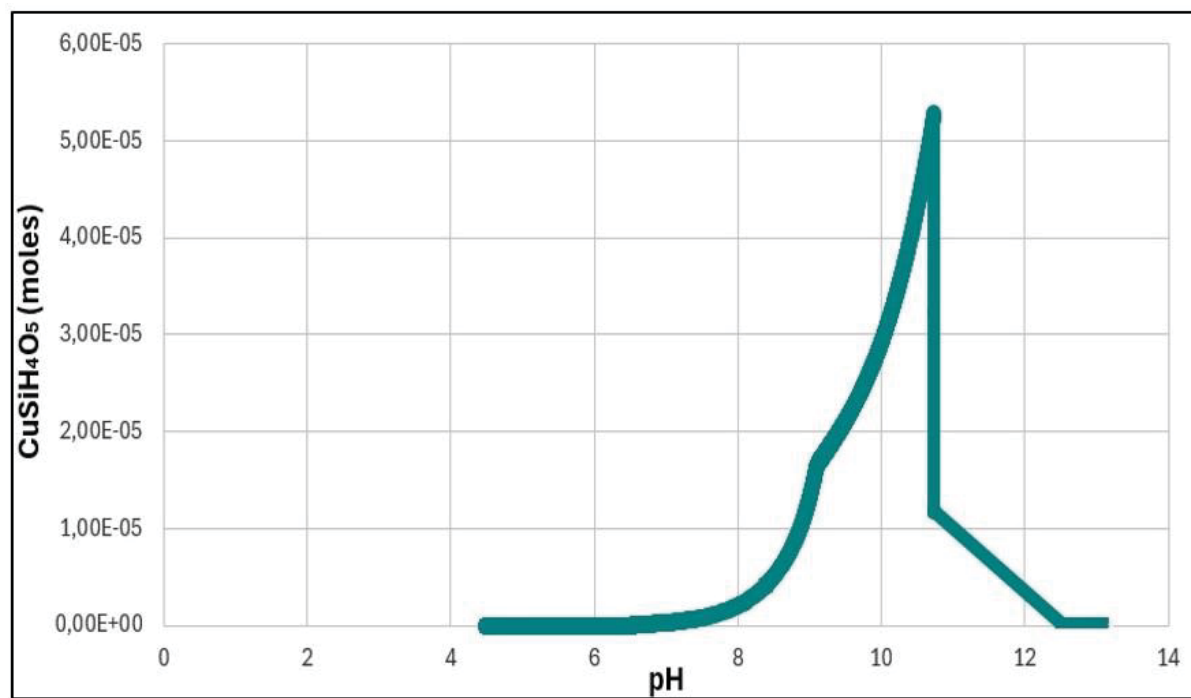


Figure 6.3 Précipitation du silicate d'hydroxyde de cuivre à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

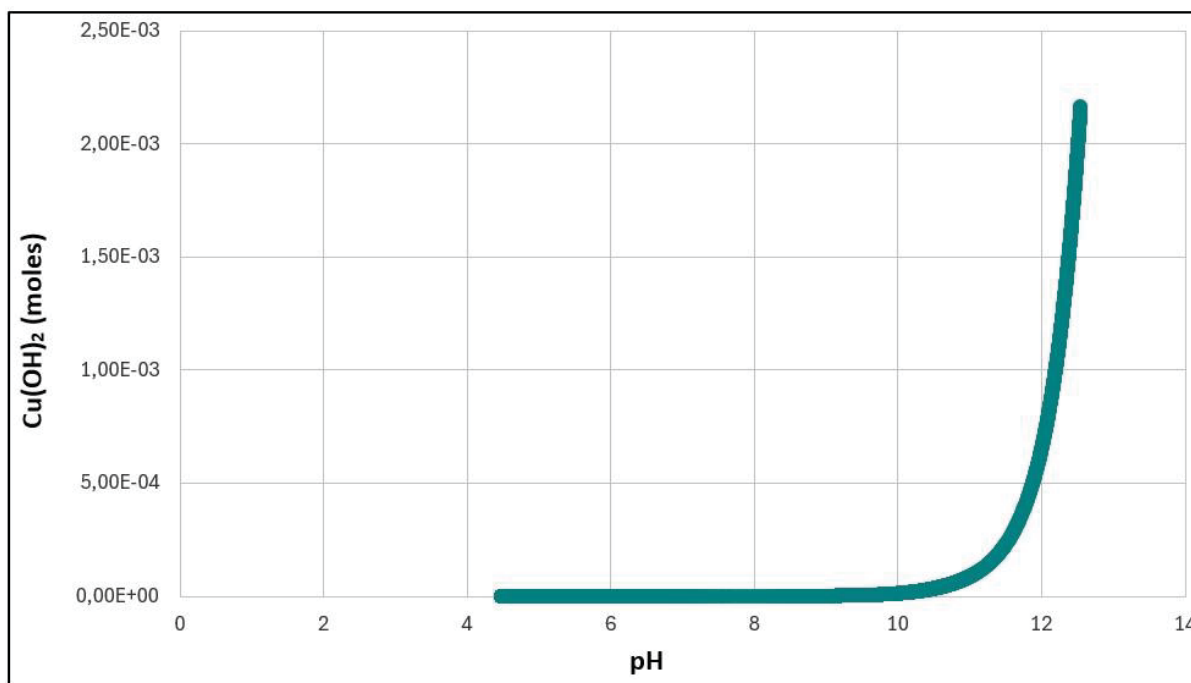


Figure 6.4 Simulation de la dissolution du Cu(OH)_2 à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

Tableau 6.1 Indices de saturation des principales phases à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de SB-CA

Phase	Indices de saturation (IS)			
	pH = 12.062	pH = 10.456	pH = 7.084	pH = 4.514
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-43.43	-43.29	-51.76	-74.92
Calcite	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Cu(NO}_3)_2$	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu(OH)_2	0.00	0.00	-1.42	-7.54
CuCO_3	5.05	6.56	12.55	19.59
Ettringite	0.00	0.00	-9.34	-36.50
Gypse	0.00	0.00	0.00	0.00
Malachite	-7.36	-5.85	-2.66	-7.71
Portlandite	-1.36	-2.88	-8.90	-16.09
SiO_2	0.00	0.14	2.21	2.72
CSH0.8	-0.53	-0.94	-2.88	-8.44
CSH1.1	-0.11	-0.16	-4.31	-12.03
CSH1.8	-1.00	-2.11	-10.48	-23.23

Tableau 6.2 Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de SB-CA

Espèce	Molalités (mol/kg)			
	pH = 12.062	pH = 10.456	pH = 7.084	pH = 4.514
CuO_2^{2-}	1.851e-06	3.472e-09	1.974e-17	6.951e-29
Cu(OH)_4^{2-}	4.384e-07	2.635e-10	1.561e-18	4.214e-30
Cu(OH)_3^-	2.404e-07	5.894e-09	8.873e-14	1.269e-22
Cu(OH)_2	4.059e-09	2.011e-09	2.041e-11	1.107e-16
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	5.100e-10	3.045e-11	1.559e-13	4.175e-18
CuOH^+	7.228e-12	2.949e-10	2.866e-08	1.152e-11
CuCO_3	1.521e-14	4.960e-13	1.989e-08	2.334e-07
CuSO_4	2.478e-15	4.102e-14	5.082e-10	8.674e-08
Cu^{2+}	9.956e-16	1.657e-12	4.091e-07	8.712e-08
$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	1.293e-16	2.517e-16	1.351e-12	5.599e-10
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	3.374e-17	5.613e-14	5.302e-10	8.562e-17
CuNO_2^+	3.754e-26	1.482e-24	2.530e-22	3.445e-23
$\text{Cu(NO}_2)_2$	8.144e-38	6.704e-38	1.954e-38	6.416e-40
CuNH_3^{2+}	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00

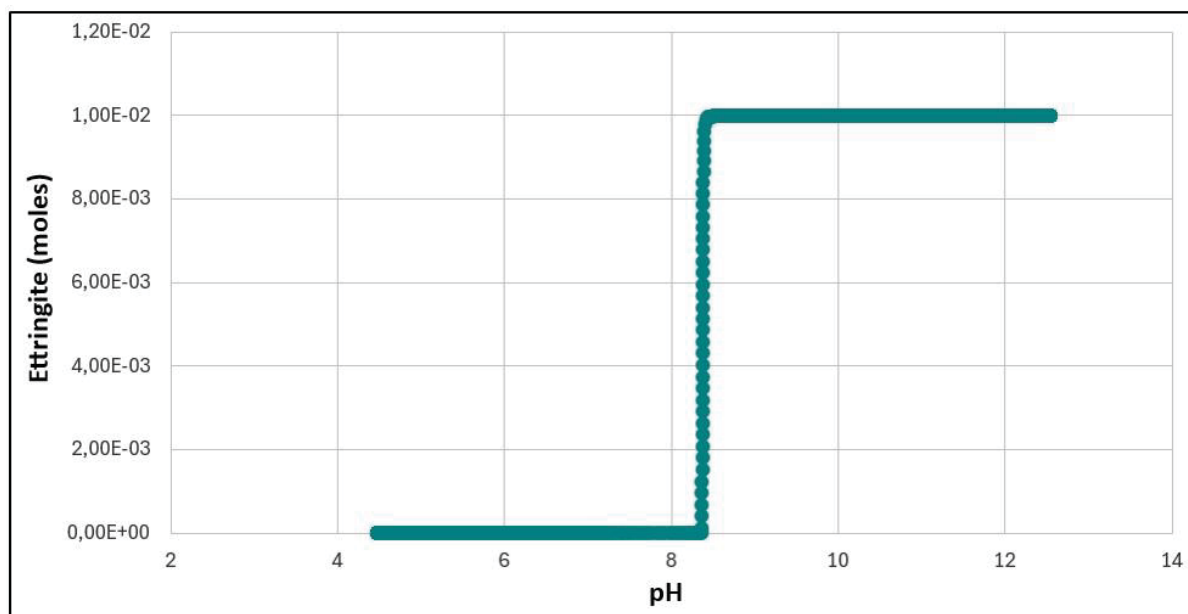


Figure 6.5 Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

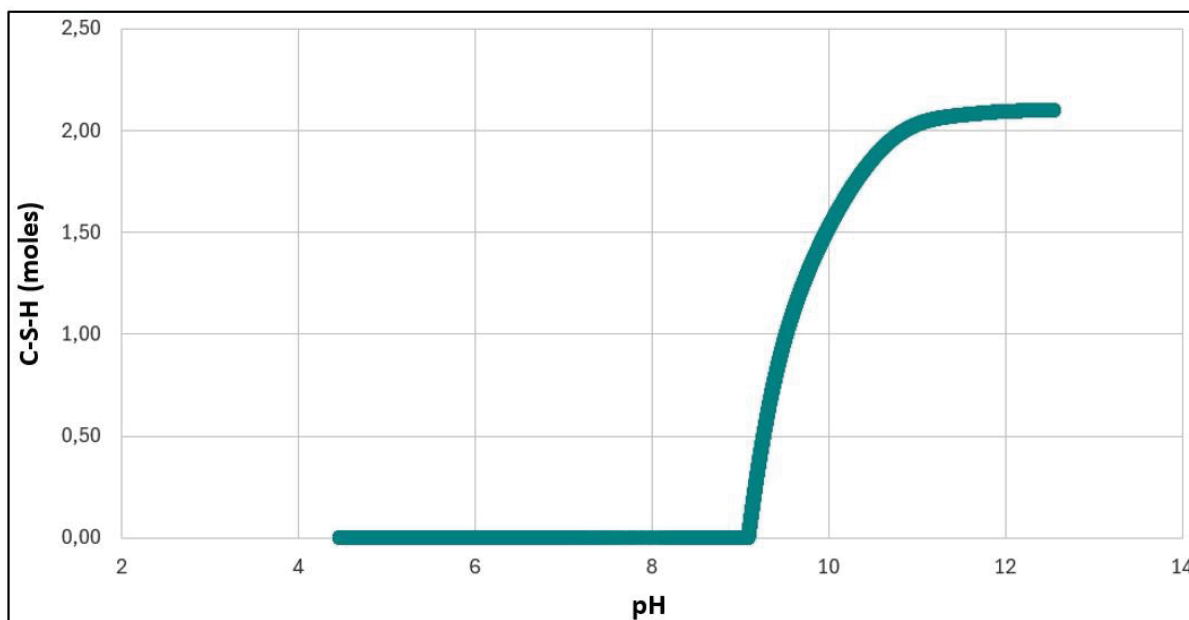


Figure 6.6 Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

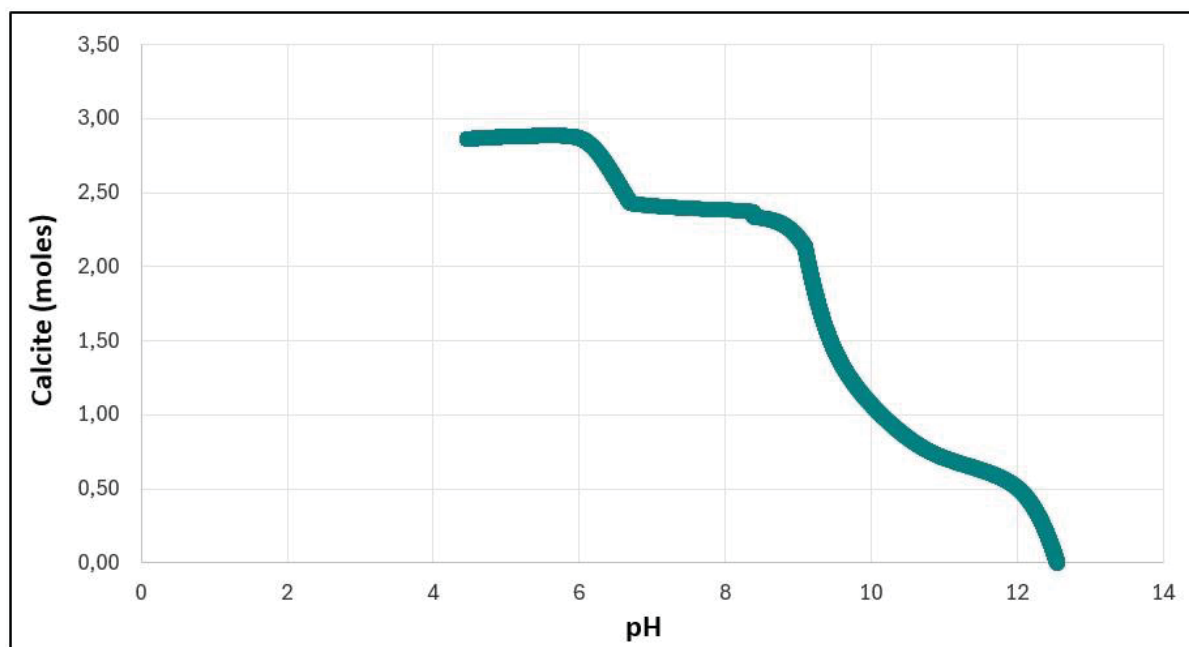


Figure 6.7 Simulation de la précipitation de la calcite à la suite de la carbonatation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

6.2.2 Échantillon avec bentonite (B-CA)

En ce qui concerne le matériau contenant de la bentonite ayant subi de la carbonatation accélérée (B-CA), nous avons pris en compte l'effet de cette argile en ajoutant la montmorillonite riche en sodium (Montmor-Na) comme phase en équilibre dans la composition chimique du matériau (EQUILIBRIUM_PHASES). Les mêmes remarques que le matériau sans bentonite (section 6.2.1) peuvent être faites concernant la dissolution et la précipitation des phases minérales contenant du cuivre et la solubilité de ce contaminant en fonction du pH (figure 6.8). L'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) et le carbonate de cuivre (II) (CuCO_3) sont les principales phases qui se précipitent, jouant un rôle important dans la l'immobilisation du cuivre (figure 6.9 et tableau 6.3). Lorsque le pH devient acide, ce sont les complexes CuSO_4 , CuOH^+ et CuCO_3 en solution qui se forment (tableau 6.4) et qui sont à l'origine de l'augmentation de la concentration du cuivre en solution.

La figure 6.10 montre que la quantité de l'ettringite formée pour ce type de matériau est plus grande que celle du matériau sans bentonite (figure 6.5). Ceci est dû à l'apport supplémentaire d'Al par la montmorillonite (20.5 % de Al_2O_3) qui participe à la production de l'ettringite.

Comme le montre la figure 6.11, on remarque que le nombre de moles des C-S-H atteint un maximum d'environ 1 mole pour B-CA ce qui est différent de SB-CA (2 moles) pourtant c'est la même quantité initiale de C-S-H (section 3.1) dans les deux matériaux soumis à la carbonatation accélérée (avec et sans bentonite). Ceci est dû au fait que les C-S-H se carbonatent dès le début de l'ajout du CO_2 pour B-CA vu qu'il n'y a presque pas de CH contrairement à SB-CA où les C-S-H interviennent à la suite de l'épuisement du CH.

La quantité de la calcite précipitée pour B-CA (figure 6.12) au cours de la carbonatation s'approche de celle formée pour SB-CA (figure 6.7).

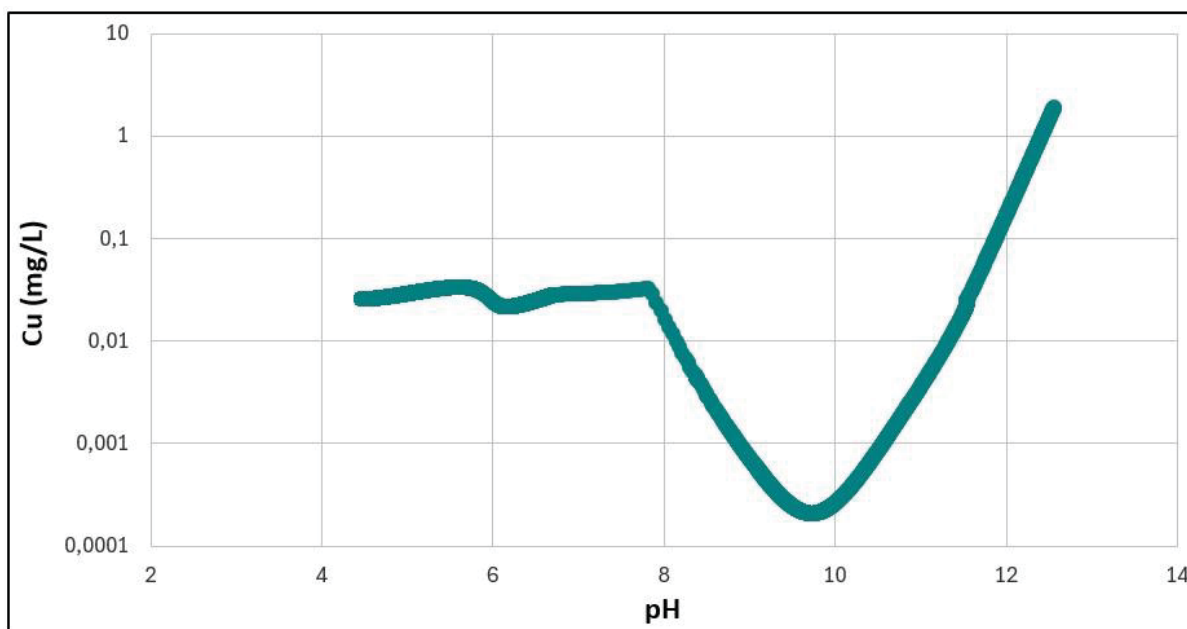


Figure 6.8 Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

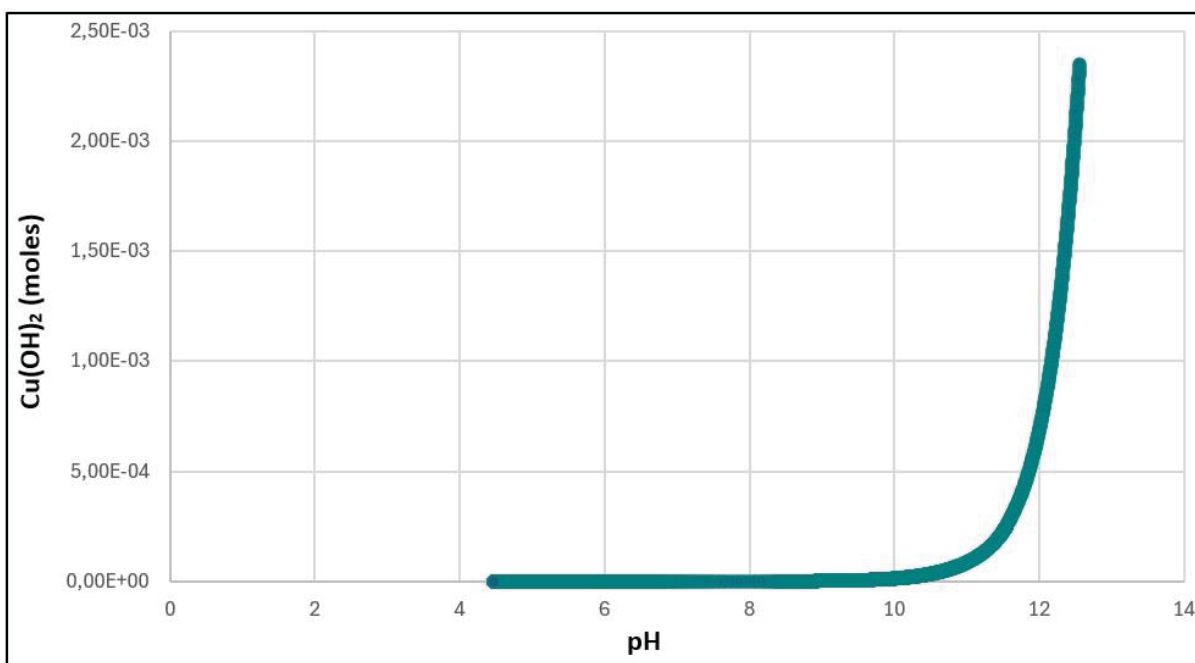


Figure 6.9 Simulation de la dissolution du Cu(OH)_2 à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

Tableau 6.3 Indices de saturation des principales phases à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de B-CA

Phase	Indices de saturation (IS)			
	pH = 11.523	pH = 10.580	pH = 7.544	pH = 4.482
Ca ₃ Al ₂ O ₆	-43.42	-43.33	-48.38	-75.16
Calcite	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu(NO ₃) ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu(OH) ₂	0.00	0.00	-0.53	-7.70
CuCO ₃	5.68	6.45	11.59	19.67
Ettringite	0.00	0.00	-5.95	-38.10
Gypse	0.00	0.00	0.00	0.00
Malachite	-6.74	-5.96	-1.84	-7.91
Montmor-Na	0.00	0.00	0.00	0.00
Portlandite	-1.99	-2.76	-7.93	-16.23
SiO ₂	-3.58	-2.74	-0.72	0.00
CSH0.8	-0.56	-0.75	-2.33	-8.56
CSH1.1	-0.11	-0.15	-3.47	-12.18
CSH1.8	-1.44	-2.02	-8.96	-23.48

Tableau 6.4 Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la carbonatation de B-CA

Espèce	Molalités (mol/kg)			
	pH = 11.887	pH = 10.580	pH = 7.544	pH = 4.482
CuO ₂ ²⁻	2.222e-07	5.927e-09	1.237e-15	4.164e-29
Cu(OH) ₄ ²⁻	3.673e-08	4.691e-10	1.012e-16	1.941e-30
Cu(OH) ₃ ⁻	6.959e-08	7.864e-09	1.995e-12	7.105e-23
Cu(OH) ₂	3.901e-09	2.401e-09	1.405e-10	7.491e-17
CuCO ₃ (OH) ₂ ²⁻	2.580e-10	4.015e-11	1.062e-12	2.708e-18
CuOH ⁺	2.497e-11	2.210e-10	7.760e-08	9.522e-12
CuCO ₃	6.414e-14	3.806e-13	1.689e-08	2.189e-07
CuSO ₄	1.005e-14	3.733e-14	3.808e-10	1.031e-07
Cu ²⁺	1.188e-14	9.305e-13	3.844e-07	8.756e-08
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	2.758e-16	2.547e-16	1.001e-12	5.008e-10
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	4.026e-16	3.153e-14	3.888e-09	5.854e-17
CuNO ₂ ⁺	1.394e-25	1.191e-24	3.279e-22	3.335e-23
Cu(NO ₂) ₂	8.060e-38	7.042e-38	3.833e-38	5.938e-40
CuNH ₃ ²⁺	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00
---------------------------------	-----------	-----------	-----------	-----------

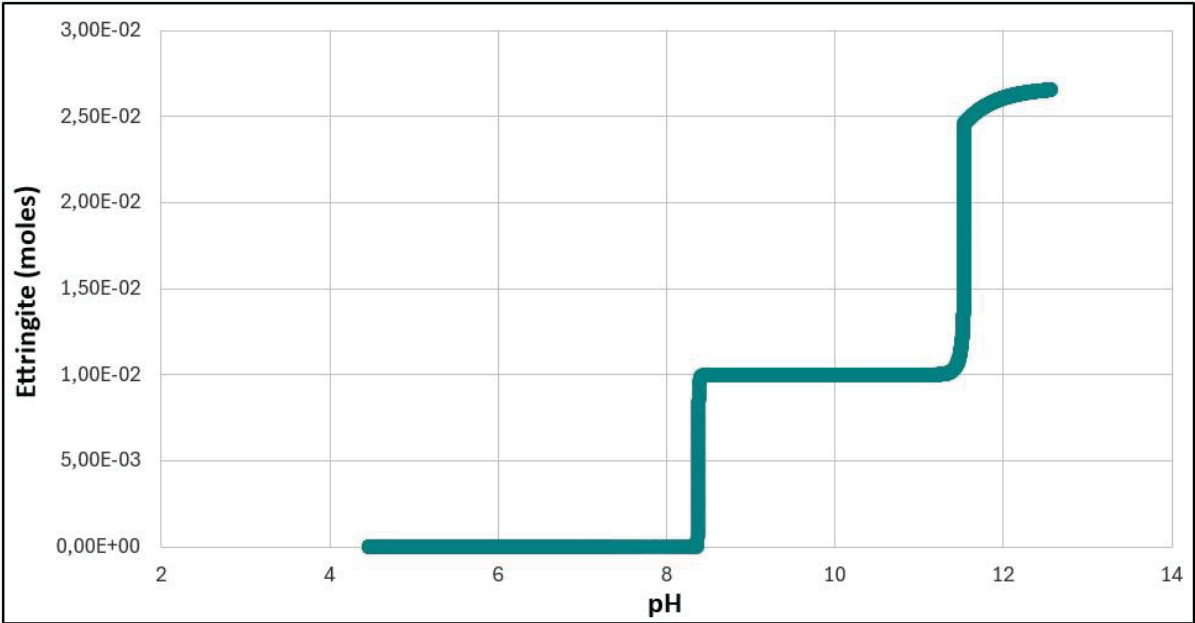


Figure 6.10 Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

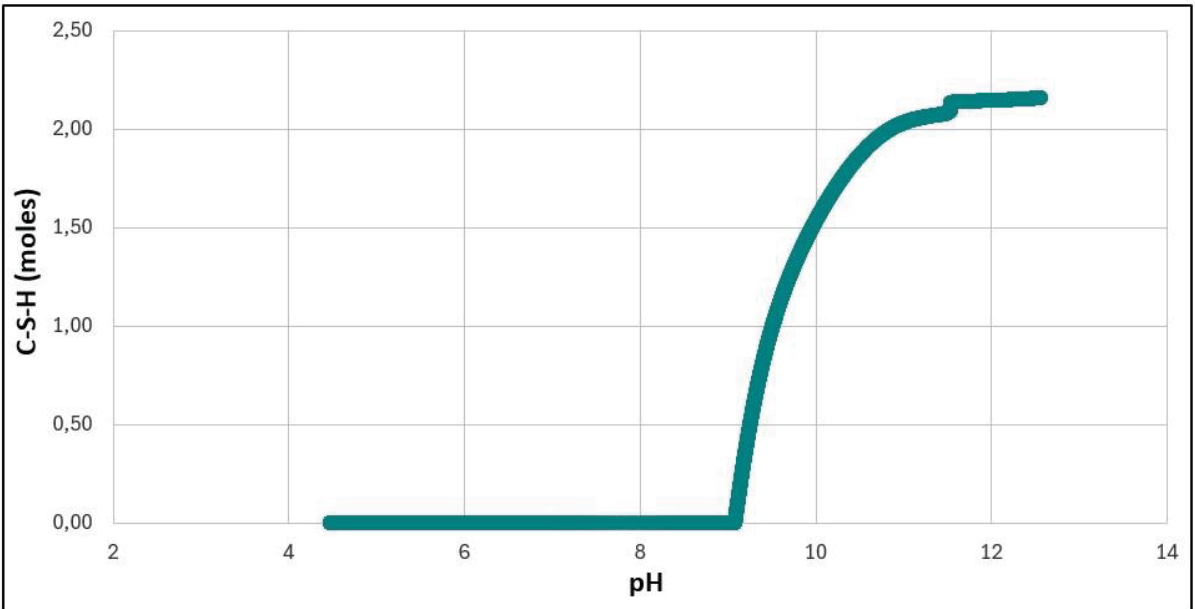


Figure 6.11 Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

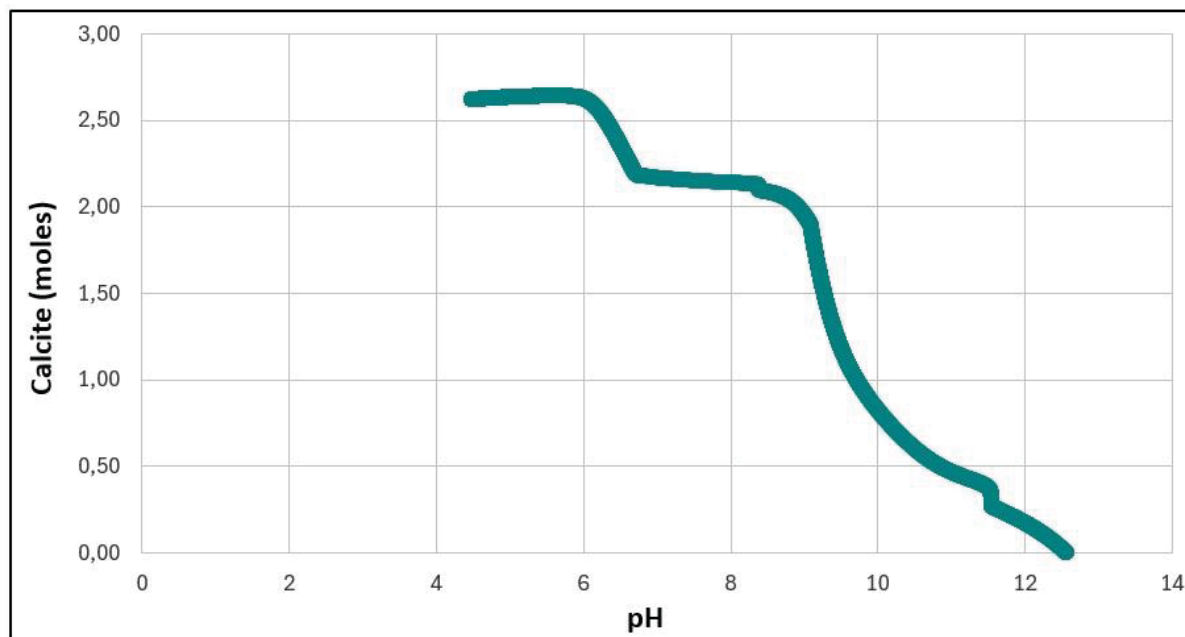


Figure 6.12 Simulation de la précipitation de la calcite à la suite de la carbonatation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

6.3 Résultats de la modélisation de la lixiviation

6.3.1 Échantillon sans bentonite (SB-CA)

Nous avons également simulé la lixiviation des matériaux carbonatés avec (B-CA) et sans bentonite (SB-CA) dont la modélisation de la carbonatation a été faite dans la section 6.2.1 en utilisant le code géochimique PHREEQC. Ceci va nous permettre de vérifier les hypothèses émises concernant la dissolution/précipitation des phases minérales contenant du cuivre qui contrôlent la solubilité de ce polluant à la suite de l'ajout de l'acide nitrique.

On remarque que la simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC (figure 6.13) a la même forme que celle des résultats expérimentaux, ce qui permet de valider notre modèle géochimique. Cette figure montre une diminution considérable de la concentration de ce contaminant en solution en allant du pH initial jusqu'au pH = 9. Cela est dû à la précipitation du cuivre principalement sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (figure 6.14) et diopside (minéral de la classe des silicates) (figure 6.15). Le carbonate

de cuivre formé au cours de la carbonatation (section 6.2.1) s'est dissout dès le début de l'ajout de l'acide. La figure 6.14 montre que l'hydroxyde de cuivre (II) : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ participe à l'immobilisation du cuivre jusqu'aux environs du pH neutre, où il commence à se dissoudre et s'épuiser. Ceci confirme les hypothèses émises à propos du volet expérimental.

En dessous du $\text{pH} = 9$, la solubilité du cuivre augmente avec l'acidification de la solution (figure 6.13). Ceci est causé par la dissolution des phases minérales et des hydrates de ciment, en particulier l'ettringite (figure 6.16). Comme on l'a déjà expliqué dans la section 6.2.1, la dissolution de l'ettringite libère des ions sulfate SO_4^{2-} qui forment des complexes CuSO_4 en solution dont la molalité augmente avec la diminution du pH (tableau 6.5). Par ailleurs, comme l'indique ce tableau, l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) se dissout aussi formant des ions CuOH^+ . Le cuivre en solution au pH acide se trouve également sous forme de CuCO_3 . Comme on peut le remarquer sur cette figure, la concentration du cuivre forme un plateau au pH acide. Ceci est dû à la mise en solution totale du cuivre initial. En effet, la concentration initiale du cuivre est de 3000 mg/L. Pour une masse totale du solide = 356.37 g (masse calculée à partir du nombre de moles simulé des hydrates de ciment et autres phases présentes), la concentration qu'on obtient si tout le cuivre est en solution pour SB-CA est alors 1069.11 mg/L, ce qui correspond bien à la valeur maximale obtenue par la simulation (figure 6.13). Ceci prouve que le modèle géochimique élaboré représente bien la lixiviation du cuivre. Par ailleurs, l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées au pH acide est dû au fait que la quantité maximale de cuivre expérimental complètement dissout est égale à 45 mg/L. C'est le maximum que peut contenir 15 g d'échantillon (protocole de l'essai en batch). Il peut être également dû au fait que notre modèle géochimique ne prend pas en considération plusieurs phénomènes tels que la sorption et la cinétique de la carbonatation.

Étant donné que l'échantillon carbonaté (SB-CA) est appauvri en portlandite qui s'est dissoute lors de la carbonatation (résultats de l'ATG à la section 3.1), les C-S-H ne tardent pas à se dissoudre à la suite de l'ajout du HNO_3 afin de restaurer la basicité du milieu jusqu'à épuisement (figure 6.17). En outre, la calcite précipitée au cours de la carbonatation (figure 6.12) se dissout aux alentours du $\text{pH} = 6$ à la suite de la lixiviation du matériau (figure 6.18).

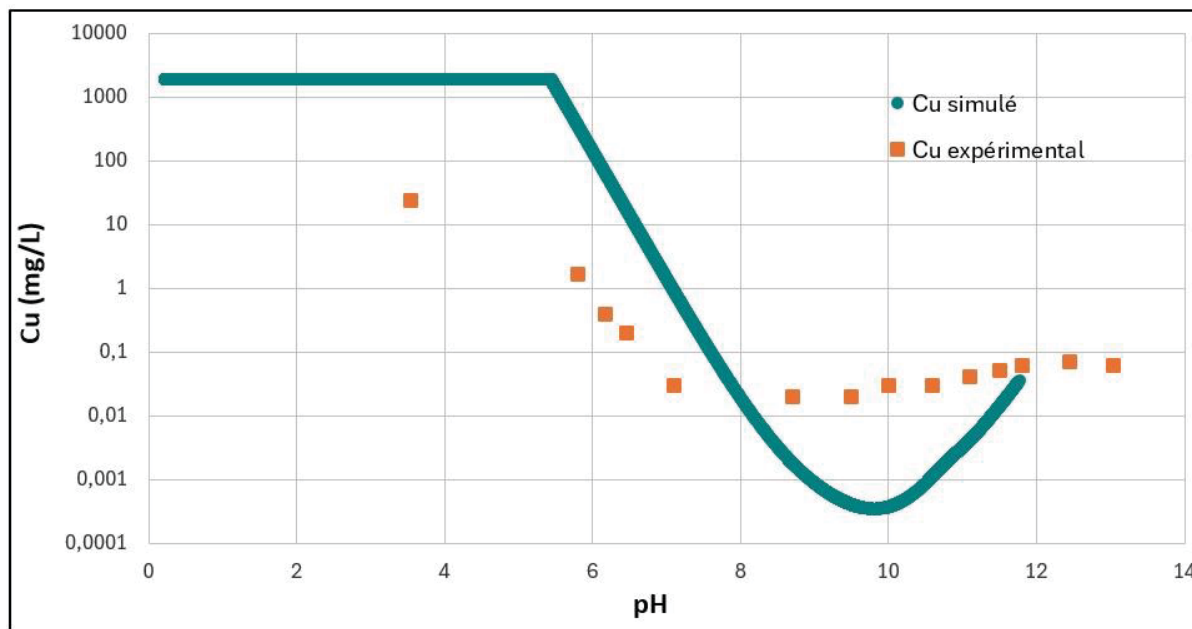


Figure 6.13 Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

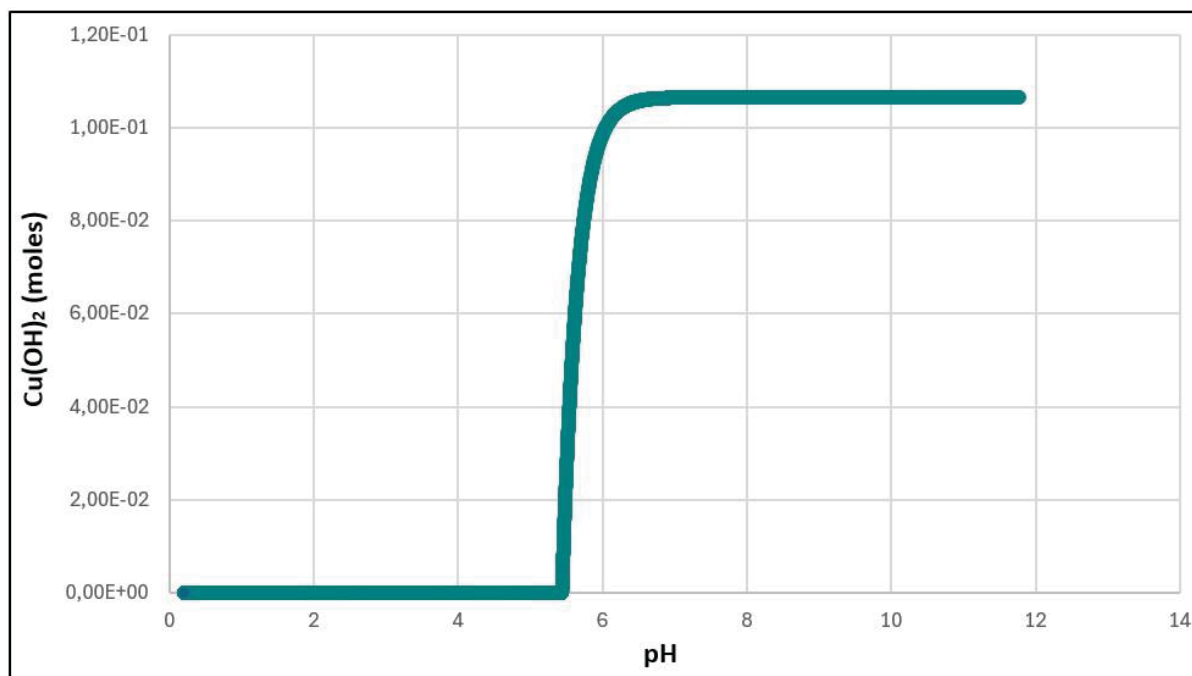


Figure 6.14 Simulation de la dissolution du Cu(OH)_2 à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

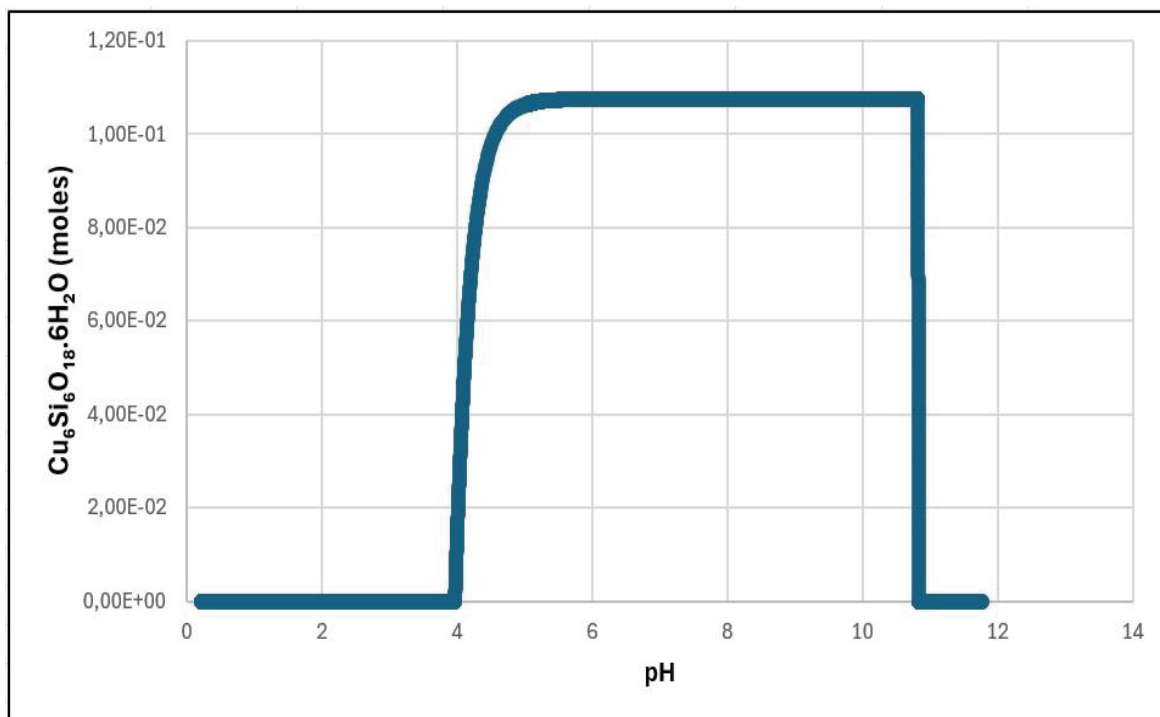


Figure 6.15 Simulation de la précipitation du diopside à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

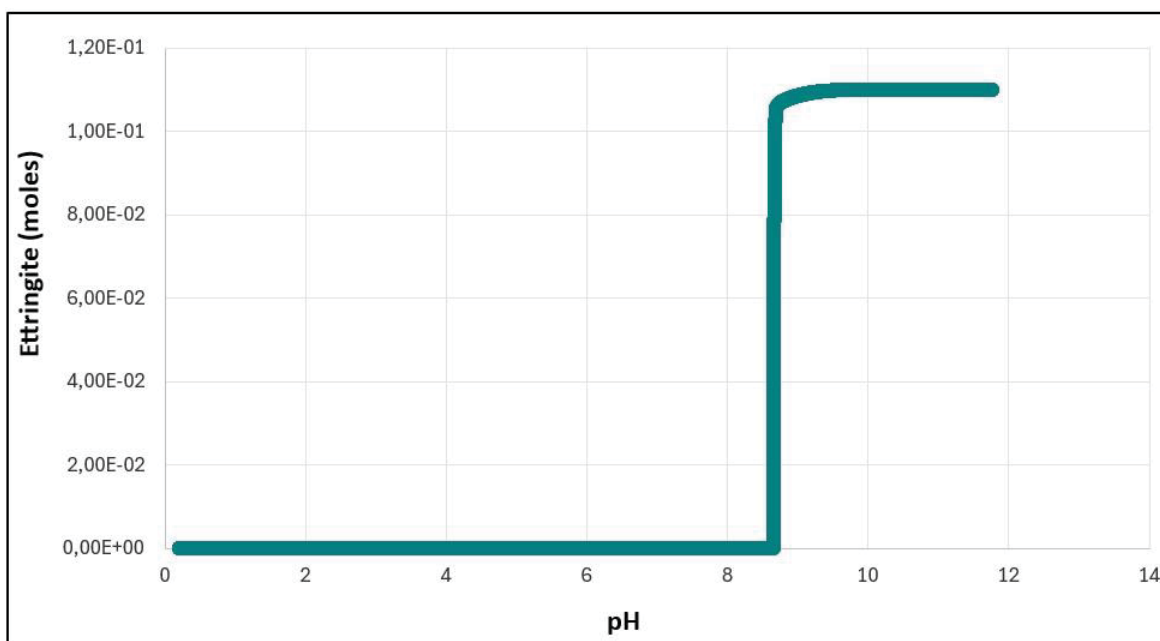


Figure 6.16 Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

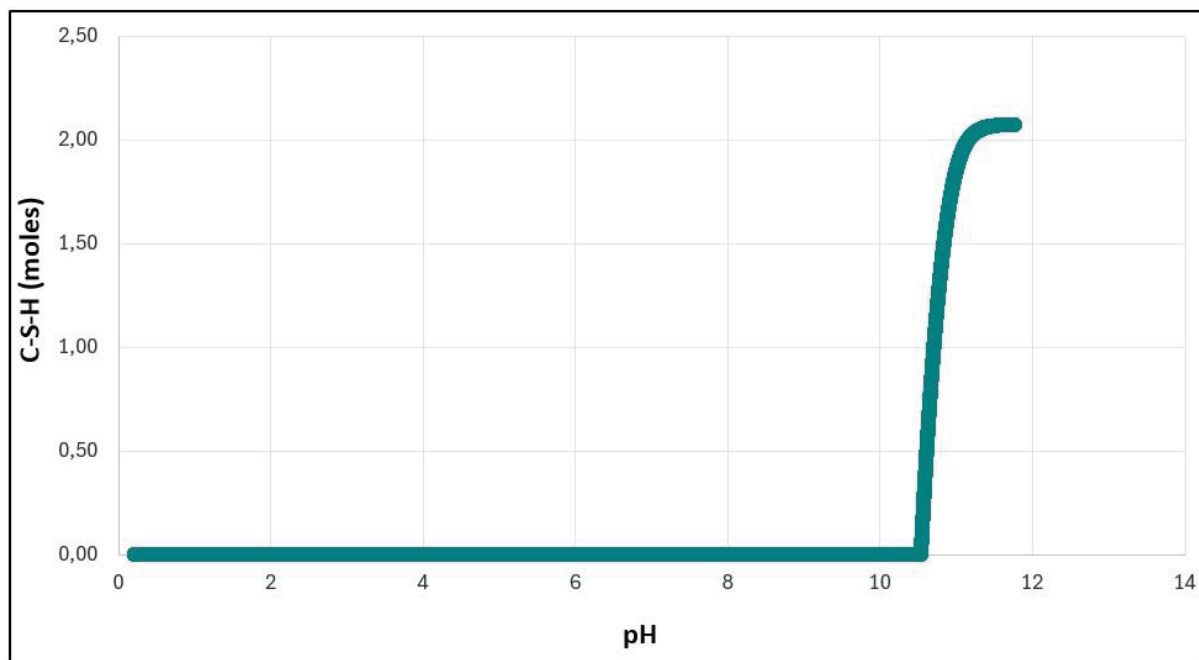


Figure 6.17 Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

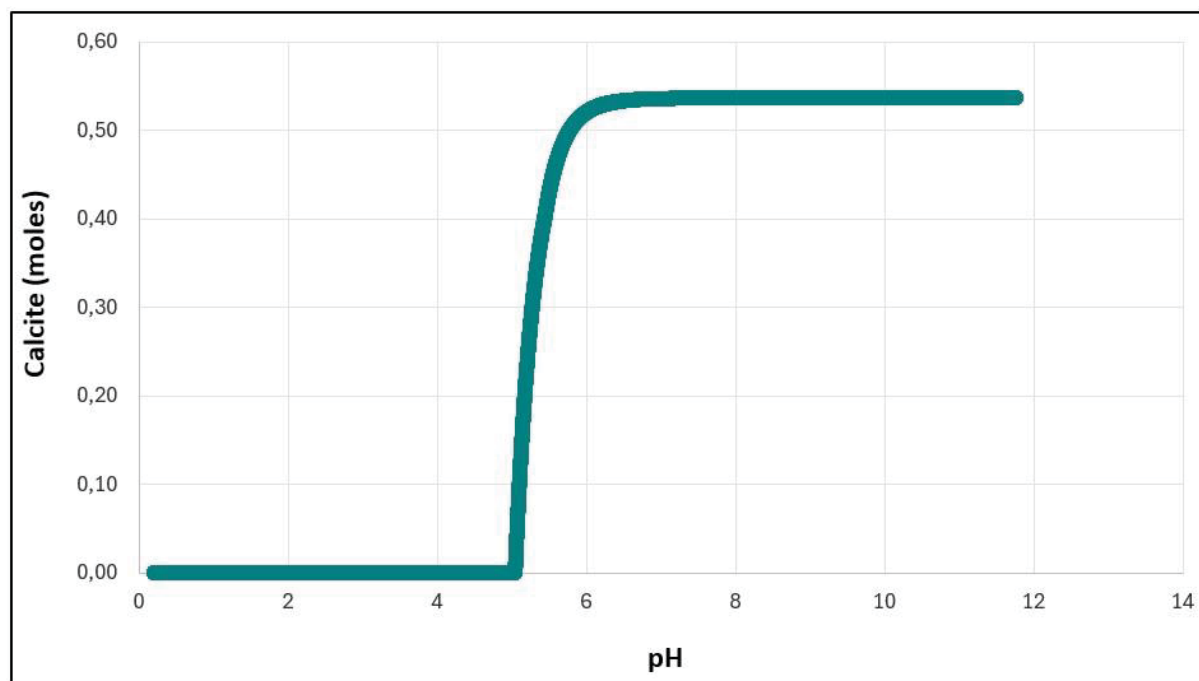


Figure 6.18 Simulation de la dissolution de la calcite à la suite de la lixiviation de SB-CA avec le code géochimique PHREEQC

Tableau 6.5 Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la lixiviation de SB-CA

Espèce	Molalités (mol/kg)			
	pH = 11.766	pH = 10.545	pH = 7.070	pH = 3.445
CuO_2^{2-}	3.115e-07	5.032e-09	5.278e-16	4.534e-27
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	1.128e-07	3.894e-10	4.258e-17	3.400e-28
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	1.220e-07	7.165e-09	2.369e-12	8.127e-20
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	4.139e-09	2.417e-09	2.803e-09	3.863e-13
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	1.413e-10	3.375e-11	3.565e-11	4.327e-18
CuOH^+	1.425e-11	2.426e-10	7.335e-07	4.642e-07
CuCO_3	2.500e-14	3.862e-13	3.996e-06	8.624e-06
CuSO_4	8.313e-16	1.707e-14	4.818e-07	1.298e-03
Cu^{2+}	3.869e-15	1.121e-12	1.025e-05	2.787e-02
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	5.888e-17	2.172e-16	2.374e-09	4.220e-12
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1.311e-16	3.798e-14	3.474e-07	1.391e-07
CuNO_2^+	1.278e-26	3.194e-22	4.965e-16	1.583e-13
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	2.966e-39	4.193e-33	1.047e-27	4.004e-26
CuNH_3^{2+}	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00

6.3.2 Échantillon avec bentonite (B-CA)

Dans cette section, on présente les résultats de simulation de la lixiviation du matériau carbonaté avec bentonite (B-CA). On constate que la solubilité du cuivre à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC (figure 6.19) ainsi que la dissolution du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (figure 6.20), de l'ettringite (figure 6.21), des C-S-H (figure 6.22) et de la calcite (figure 6.23) présentent les mêmes résultats que l'échantillon sans bentonite (section 6.3.1) avec quelques petites différences. En effet, la valeur maximale de la concentration du cuivre obtenue par la simulation pour B-CA (figure 6.19) est aux environs de 1200 mg/L, ce qui correspond bien à la concentration qu'on obtient si tout le cuivre est en solution (3000 mg/L) pour ce type de matériau. Par ailleurs, la quantité totale de l'ettringite pour B-CA est égale à 0.275 moles (figure 6.21) ce qui représente plus que le double de celle de SB-CA (figure 6.16). Ceci est dû à la richesse de la bentonite en montmorillonite qui va former plus d'ettringite.

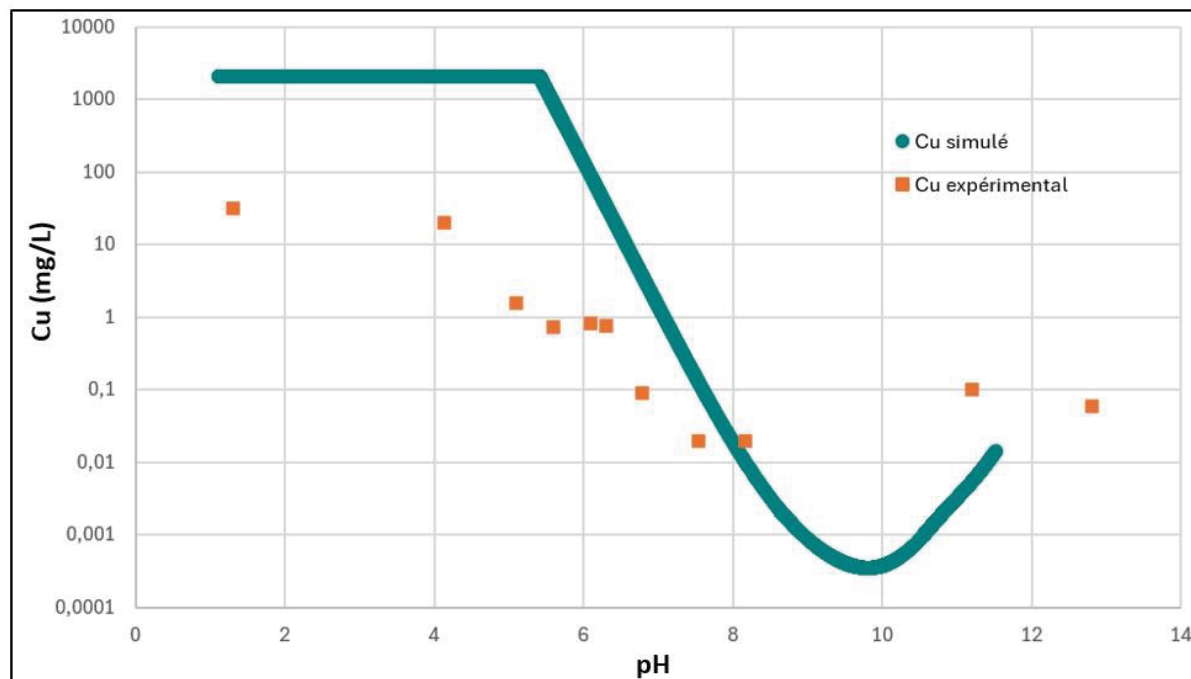


Figure 6.19 Simulation de la solubilité du cuivre à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

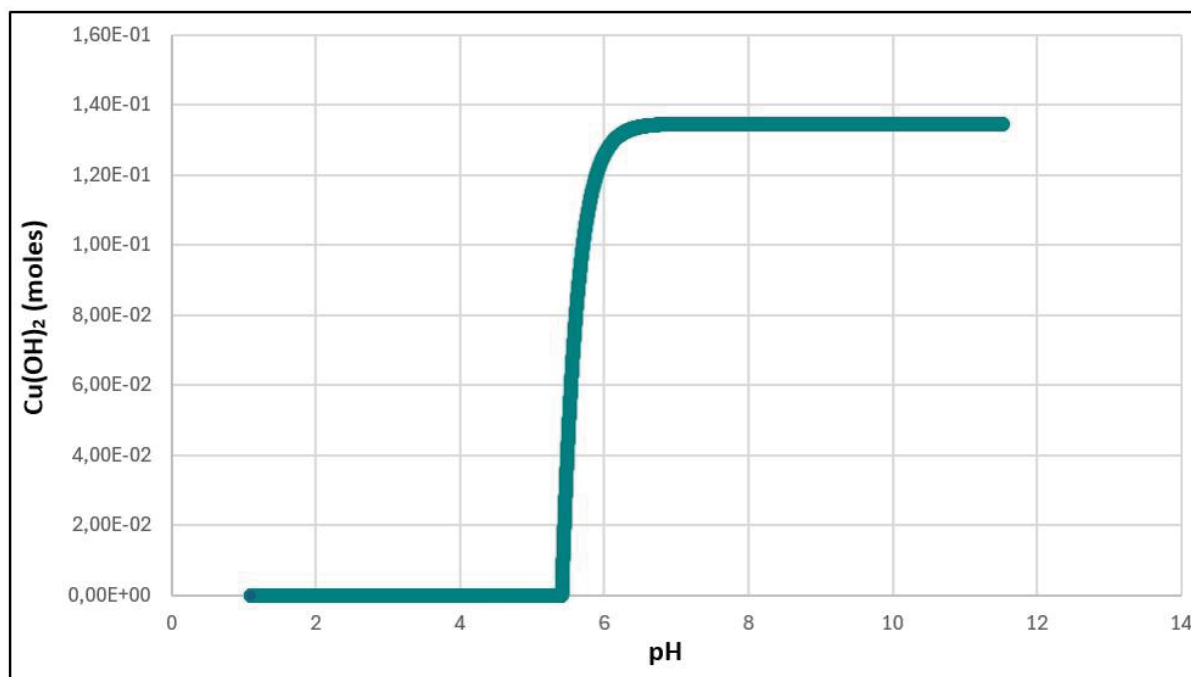


Figure 6.20 Simulation de la dissolution du Cu(OH)_2 à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

La même remarque que SB-CA (section 6.3.1) peut être faite concernant l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées du cuivre au pH acide (figure 6.21). En outre, la figure 6.22 montre que les C-S-H commencent à se dissoudre dès l'ajout de l'acide nitrique car B-CA est dépourvu de portlandite, contrairement au matériau sans bentonite (figure 6.17), où les C-S-H forment un petit plateau avant de se dissoudre en raison de la présence d'une petite quantité de portlandite qui se dissout en premier lieu.

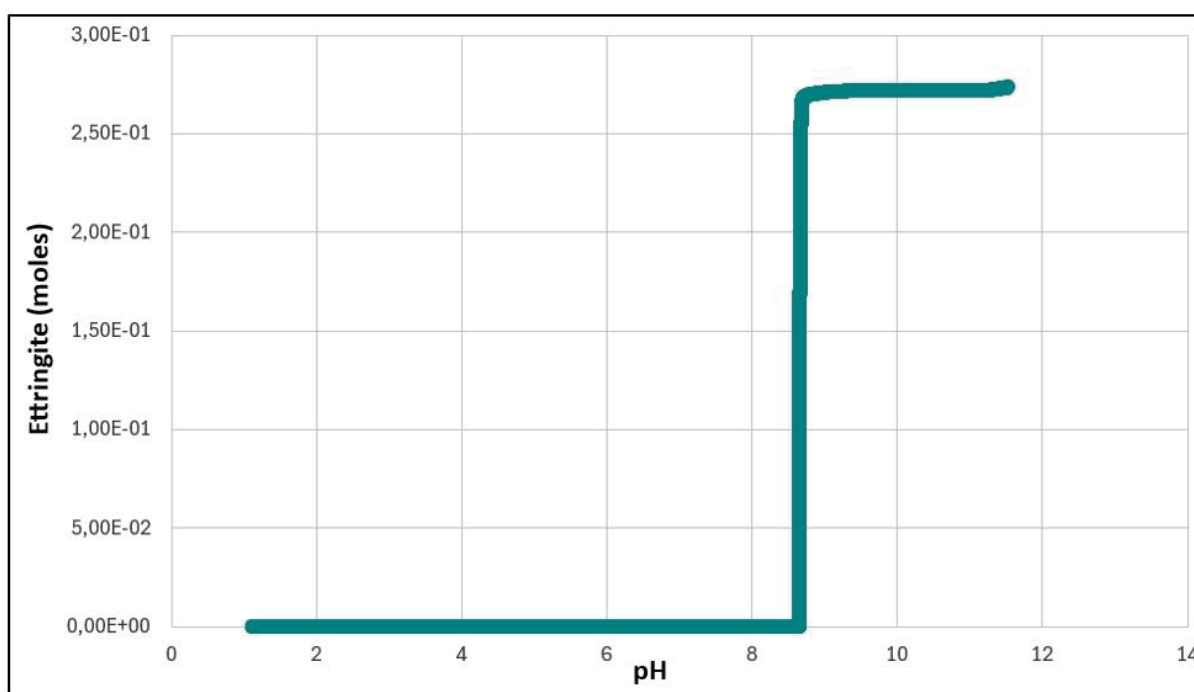


Figure 6.21 Simulation de la dissolution de l'ettringite à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

L'augmentation de la solubilité du cuivre au pH acide est causée par la dissolution de l'ettringite (figure 6.21) qui forme des complexes CuSO_4 en solution dont la molalité augmente avec la diminution du pH (tableau 6.6). Par ailleurs, comme l'indique ce tableau, l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) se dissout aussi formant des ions CuOH^+ . Le cuivre en solution au pH acide se trouve également sous forme de CuCO_3 .

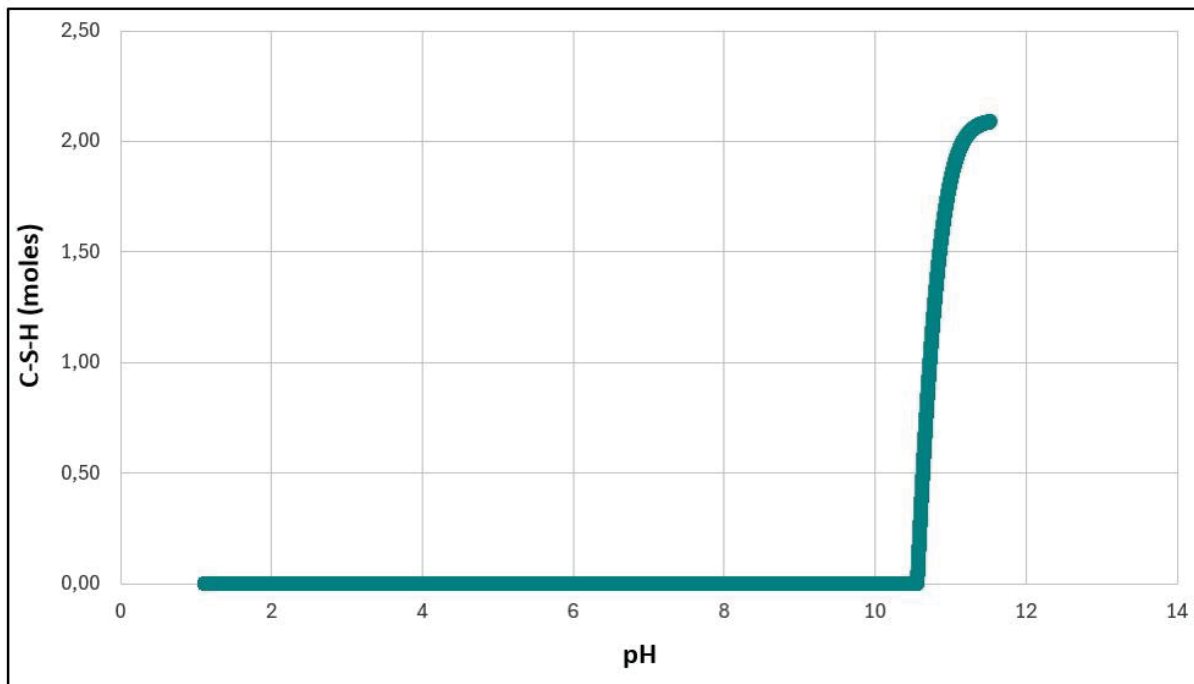


Figure 6.22 Simulation de la dissolution des C-S-H à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

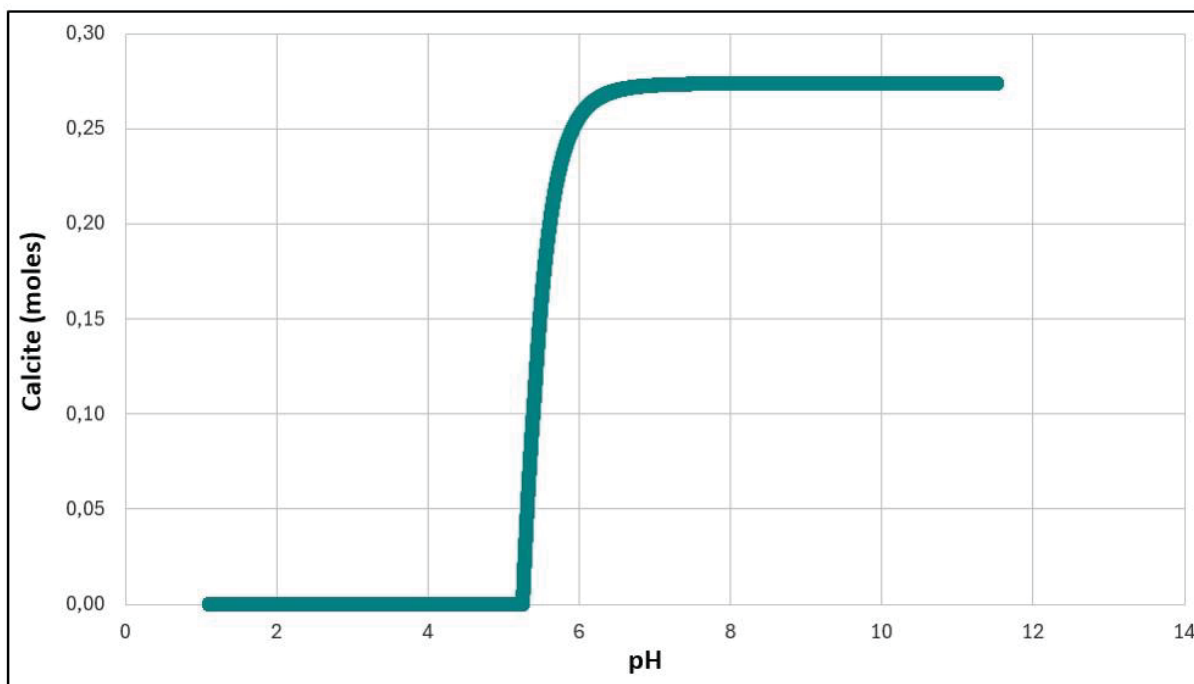


Figure 6.23 Simulation de la dissolution de la calcite à la suite de la lixiviation de B-CA avec le code géochimique PHREEQC

Tableau 6.6 Molalités des espèces contenant du cuivre à différentes valeurs de pH à la suite de la lixiviation de B-CA

Espèce	Molalités (mol/kg)			
	pH = 11.518	pH = 10.583	pH = 7.035	pH = 3.445
CuO_2^{2-}	1.147e-07	5.862e-09	4.603e-16	4.722e-27
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	3.591e-08	4.670e-10	3.597e-17	3.450e-28
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	6.880e-08	7.846e-09	2.177e-12	8.498e-20
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	4.120e-09	2.571e-09	2.676e-09	3.887e-13
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	1.286e-10	3.654e-11	3.654e-11	2.231e-18
CuOH^+	2.526e-11	2.215e-10	7.981e-07	5.155e-07
CuCO_3	6.178e-14	3.567e-13	4.720e-06	4.594e-06
CuSO_4	2.875e-15	2.842e-14	5.462e-07	1.485e-03
Cu^{2+}	1.216e-14	9.347e-13	1.214e-05	3.189e-02
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	1.324e-16	2.172e-16	2.874e-09	1.076e-12
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	4.119e-16	3.167e-14	4.112e-07	1.716e-07
CuNO_2^+	5.343e-26	2.484e-22	6.113e-16	1.837e-13
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	1.539e-38	2.963e-33	1.361e-27	4.846e-26
CuNH_3^{2+}	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00	0.000e+00

CONCLUSION GÉNÉRALE

La stabilisation/solidification (S/S) est une technique efficace pour fixer les polluants des sols contaminés en particulier les espèces inorganiques. En revanche, cette efficacité à long terme est mise en danger à cause des altérations et agressions environnementales dont la plus courante est la carbonatation. Par conséquent, l'objectif principal de notre recherche était d'étudier l'effet de la carbonatation sur la lixiviation du cuivre. L'effet de ce type d'agression sur la minéralogie et la microstructure des pâtes de ciment S/S contaminés par le cuivre a été également traité. La durabilité des matériaux S/S riches en bentonite (montmorillonite) à long terme ainsi que la capacité de cette argile à adsorber le cuivre ont été examinés en profondeur.

Nous avons produit six pâtes de ciment S/S dans des moules de 300 g chacune dont trois contiennent 100 % de ciment et trois avec remplacement partiel du ciment par 30 % de bentonite. Le contaminant étudié est le cuivre. Deux types de carbonatation ont été étudiés : accélérée et induite. La carbonatation induite consiste à carbonater les échantillons lors du mélange initial en faisant barboter du CO₂ gazeux dans l'eau de gâchage jusqu'à atteindre un pH acide constant aux environs de 3.9. Pour déterminer l'effet de la carbonatation accélérée sur la solubilité du cuivre avec ou sans bentonite, des particules de monolithe de taille comprise entre 5 et 10 mm ont été exposées à une atmosphère riche en CO₂ (50 % de CO₂) durant 28 jours à la température ambiante du laboratoire ($T = 20 \pm 2$ °C), sous une humidité relative (HR) d'environ 55 %.

Différentes techniques ont été utilisées pour atteindre les objectifs de cette étude : capacité de neutralisation acide/basique (ANC/BNC), analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB) et microtomographie aux rayons X (CT scan).

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré que le matériau non carbonaté sans bentonite (SB-SC) est riche en C-S-H, ettringite et portlandite et pauvre en carbonate de calcium. Le matériau non carbonaté avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite (B-SC) est plus riche en C-S-H et en ettringite mais pauvre en portlandite. La

carbonatation induite provoque la formation de moins de C-S-H et de portlandite et plus de carbonate de calcium pour les échantillons avec (B-CI) et sans bentonite (SB-CI). D'autre part, la carbonatation accélérée provoque la dissolution presque totale de la portlandite et la dissolution partielle des C-S-H pour former du carbonate de calcium pour le matériau sans bentonite (SB-CA). Pour le matériau contenant de l'argile appauvri en portlandite (B-CA), ce phénomène provoque la décalcification des C-S-H en partie pour former de la calcite.

En outre, nous avons pu visualiser la microstructure des matériaux cimentaires S/S ainsi que la microfissuration en 3D grâce au CT scan. La bentonite (B-SC) diminue la porosité du matériau par rapport à celui composé de 100 % de ciment non carbonaté (SB-SC). Pour un matériau composé de 100 % de ciment, la porosité diminue après la carbonatation accélérée (SB-CA) avec la dominance de pores de petite dimension. La formation du carbonate de calcium au cours de la carbonatation en est la cause. Ce minéral bouche les pores. Le diamètre équivalent des pores est aussi réduit améliorant ainsi la microstructure du matériau cimentaire. Cependant, lorsque la pâte de ciment est mélangée à de la bentonite (30 % dans notre cas), la porosité augmente après la carbonatation accélérée (B-CA). En ce qui concerne la carbonatation induite, ce phénomène baisse la porosité et la connectivité des pores du matériau sans bentonite (SB-CI) par rapport à celui non carbonaté. Cette réduction est attribuée à la formation du carbonate de calcium dès le départ dans le mélange initial qui comble les vides. Concernant le matériau avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite, la carbonatation induite (B-CI) a aussi un impact positif sur la microstructure du matériau.

La carbonatation accélérée diminue considérablement la capacité tampon des matériaux S/S avec ou sans bentonite à cause de la consommation de la portlandite et des C-S-H pour former du carbonate de calcium. La carbonatation induite, quant à elle, augmente la capacité de neutralisation acide pour les deux types de matériaux ayant pour origine principalement l'effet tampon du carbonate de calcium formé au départ dans le mélange initial. La grande capacité des matériaux non carbonatés, composés de 100 % de ciment, à neutraliser l'acide revient à leur richesse en portlandite supportée par les C-S-H riches en Ca/Si. La bentonite affaiblit la résistance des matériaux cimentaires aux attaques acides à cause de la faible teneur en

portlandite ayant un effet tampon important. Ceci est remarqué sur toute la gamme de pH. L'appauvrissement de ces échantillons en portlandite est causé par deux facteurs : d'une part, la consommation de l'hydroxyde de calcium par la bentonite pour former des C-S-H et d'autre part, il y a moins de ciment donc moins de silicate tricalcique (C_3S) et bicalcique (C_2S) pour produire de la portlandite pendant la cure humide. On note que la formation d'une grande quantité de C-S-H par la bentonite est bénéfique pour la résistance mécanique et l'intégrité physique du matériau mais l'appauvrissement de ces matériaux en portlandite les rend vulnérables à long terme en cas d'attaques acides.

Pour les échantillons sans bentonite, des essais de lixiviation avec de l'acide nitrique, de l'hydroxyde de sodium et de l'eau ont révélé que le cuivre est libéré davantage à la suite de la carbonatation induite (SB-CI) du pH = 13.8 au pH = 10.5. Une formation d'une quantité plus faible de silicate de calcium hydraté (C-S-H) dans le mélange initial, une phase importante de rétention des polluants, qu'un échantillon non carbonaté en est la cause. En effet, le CO_2 qui pénètre dans le mélange initial consomme le calcium en partie pour former du carbonate de calcium aux dépens des C-S-H. Le matériau non carbonaté (SB-SC) favorise la fixation de ce contaminant grâce à sa richesse en C-S-H, portlandite et ettringite. De plus, la solubilité du cuivre diminue considérablement aux alentours du pH = 9 probablement à cause de sa précipitation sous forme d'hydroxyde de cuivre (II): $Cu(OH)_2$ ou encore des sulfates. Les résultats obtenus pour ce type de matériaux ont montré que la carbonatation accélérée (SB-CA) est bénéfique pour la fixation du cuivre. En effet, elle joue un rôle positif sur l'immobilisation de ce polluant jusqu'au pH neutre. Cela est dû à la précipitation du cuivre sous forme de carbonate de cuivre (II) : $CuCO_3$. L'hydroxyde de cuivre (II): $Cu(OH)_2$ participe à la rétention du cuivre principalement au pH alcalin. Ceci peut être dû également à la fixation de ce contaminant sur la surface du gel de silice (SiO_2 : produit de carbonatation des C-S-H) en plus des C-S-H et ettringite présents dans le matériau.

L'augmentation de la solubilité du calcium, silicium et aluminium avec l'acidification du milieu est liée à la dissolution de certaines phases minérales qui pourraient participer à la rétention du cuivre.

La bentonite riche en montmorillonite joue un rôle important dans l'adsorption du cuivre pour les matériaux non carbonatés et carbonatés. La faible teneur et la non-détection du cuivre dans ces matériaux riches en bentonite sont attribués à la forte capacité d'adsorption de la montmorillonite mais aussi à la formation d'une grande quantité de C-S-H, au détriment de la portlandite, qui présente également un fort potentiel de fixation des polluants. Par ailleurs, la carbonatation (induite et accélérée) entraîne une solubilité plus élevée du cuivre par rapport au matériau non carbonaté pour ce type de matériau riche en argile. Cela est dû à une faible production de C-S-H dans le mélange initial pour la carbonatation induite (B-CI) et à la consommation de cet hydrate de ciment pour former du carbonate de calcium pour la carbonatation accélérée (B-CA).

La quantité du cuivre susceptible d'être lixiviée par la carbonatation pour les matériaux avec et sans bentonite respecte les critères de mobilité du cuivre ($< 10 \times$ critère de mobilité = < 10 mg/L) (Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification, 2021).

La solubilité du cuivre et des autres éléments couvre toute la gamme de pH pour les échantillons avec remplacement partiel du ciment par de la bentonite par rapport à ceux composés de 100 % de ciment. L'appauvrissement de ces matériaux en portlandite en est la cause principale. Cet hydrate de ciment possède un effet tampon important permettant aux matériaux cimentaires de résister aux agressions environnementales acides en libérant des ions OH^- .

La bentonite utilisée pour remplacer partiellement le ciment dans nos échantillons présente plusieurs indices qui suggèrent qu'elle pourrait être une pouzzolane naturelle. Parmi ces indices on mentionne :

- ✓ Selon la norme ASTM C618, le caractère pouzzolanique de l'ajout minéral est basé sur sa composition chimique; c'est-à-dire son contenu en SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et SO_3 . La caractérisation minéralogique de la bentonite montre que la bentonite (B) respecte certains des critères de conformité soit : $\text{SO}_3 < 4 \%$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 79.56 >$

70 % et $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = 56.54 > 34 \%$. Cela suggère que la bentonite étudiée est une argile réactive, classée comme pouzzolanique (Ramadji et al., 2022);

- ✓ Le taux des C-S-H produits par les matériaux contenant de l'argile est plus élevé que celui des matériaux avec 100 % de ciment (vérifié par les résultats de l'ATG). Ceci suggère que la bentonite a réagi avec l'hydroxyde de calcium pour former les C-S-H ayant ainsi une réactivité pouzzolanique;
- ✓ Le taux de portlandite résiduelle dans ce type de matériaux est nul;
- ✓ La bentonite a diminué la porosité du matériau.

La modélisation géochimique à long terme de la carbonatation et de la lixiviation des pâtes de ciment traitées par stabilisation/solidification (S/S) en utilisant le code informatique PHREEQC nous a fourni une bonne description de la chimie. Ce modèle élaboré nous a permis de confirmer les hypothèses émises relativement à la dissolution et la précipitation des phases minérales contenant le cuivre.

RECOMMANDATIONS

Plusieurs essais expérimentaux et simulations numériques peuvent être effectués afin de compléter et d'enrichir ce travail. Parmi lesquels, on peut nommer :

- ✓ Sur le plan pratique, on recommande d'utiliser la carbonatation induite si on vise de diminuer la porosité du matériau et boucher les bulles d'air qui forment lors du malaxage des pâtes de ciment et si on veut augmenter la capacité de neutralisation acide de ces matériaux. On suggère également d'appliquer un pourcentage de bentonite qui ne dépasse pas 30 % pour remplacer partiellement le ciment. En effet, bien que cette argile puisse améliorer l'intégrité physique du matériau grâce à la formation d'une grande quantité de C-S-H, elle affaiblit la capacité des matériaux S/S à résister aux attaques acides. De plus, la carbonatation accélérée agit négativement sur ce type de matériau en augmentant la porosité et la microfissuration du matériau. Par ailleurs, si le sol est contaminé avec le cuivre, la technique de stabilisation/solidification est efficace pour la fixation de ce contaminant en particulier à long terme lorsque le matériau est affecté par la carbonatation. La bentonite joue aussi un rôle important dans l'adsorption du cuivre, son utilisation aide beaucoup à immobiliser le cuivre.
- ✓ Sur le plan expérimental, nous nous sommes focalisés sur l'aspect chimique, microstructural et minéralogique des pâtes de ciment. L'étude de l'influence de la carbonatation et de l'ajout de la bentonite sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires (résistance à la traction, à la compression et au cisaillement...) à long terme sera également intéressante;
- ✓ Réaliser une étude paramétrique visant à observer l'influence sur la carbonatation et le relargage des contaminants des facteurs suivants : rapport Eau/Ciment (E/C), taille des granulats, pression partielle du CO₂, humidité relative et température. De ce fait, la variation des facteurs agissant sur la carbonatation implique la multiplication des conditions d'exposition à laquelle est soumis le matériau en question. On pourra alors

spécifier les conditions environnementales optimales pour la rétention des contaminants au sein de la matrice cimentaire;

- ✓ Étudier la réactivité de la bentonite en utilisant des essais spécifiques pour cela comme l'essai de Frattini ou R^3 et également les essais de compression qui permettent d'évaluer l'indice d'activité pouzzolanique selon la norme ASTM C618 à 28 jours avec un taux de substitution de 25 % en masse de ciment. Cet indice doit être supérieur à la limite normative (75 %) pour conclure que la bentonite présente une réactivité pouzzolanique;
- ✓ Modéliser la sorption du cuivre sur la surface de la bentonite, de l'ettringite et des C-S-H, un phénomène qui joue un rôle important dans la fixation des polluants. Ce modèle nécessite la définition d'un nombre de site de sorption (échange ou adsorption) et de l'activité des espèces adsorbées en fonction du nombre de sites occupés;
- ✓ Finalement, la S/S est une des méthodes les plus utilisées pour traiter les déchets inorganiques. Si on souhaite augmenter l'application de la S/S et développer cette technique pour la remédiation des sites, particulièrement pour les contaminants organiques, il est important de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans ce procédé.

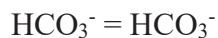
ANNEXE I

SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA CARBONATATION DE L'ÉCHANTILLON SANS
BENTONITE (SB-CA)

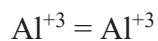
SOLUTION_MASTER_SPECIES

Al	Al ⁺³	0	Al	26.9815
Si	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(0)	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(+2)	Si(OH) ₄	0	SiO ₂	28
Cu	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+2)	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+1)	Cu ⁺¹	0	Cu	63.546
C	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110
C(4)	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110

SOLUTION_SPECIES



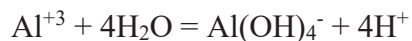
log_k 0



log_k 0

-gamma 9 0

-dw 5.59e-10



log_k -22.7

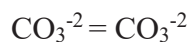
delta_h 42.3 kcal

-analytical_expression 51.578 0 -11168.9 -14.865 0 0

-gamma 4.5 0

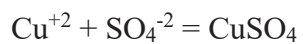


log_k -2.714



\log_k 0.000
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$
 \log_k 10.329
 ΔH -3.561 kcal
 $-\text{analytic}$ 107.8871 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 16.681
 ΔH -5.738 kcal
 $-\text{analytic}$ 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9
 $\text{CO}_3^{-2} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 41.071
 ΔH -61.039 kcal
 $\text{Cu}^{+2} = \text{Cu}^{+2}$
 \log_k 0.000
 $-\gamma$ 6.0000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$
 \log_k 2.720
 ΔH 1.650 kcal
 $-\gamma$ 2.5000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
 \log_k -8.2
 $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$
 \log_k -17.5
 $2\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2} + 2 \text{H}^+$
 \log_k -10.59
 $\text{Cu}^{+2} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$
 \log_k -27.8
 $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_4^{-2} + 4 \text{H}^+$

$$\log_k \quad -39.6$$

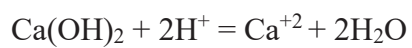


$$\log_k \quad 2.310$$

$$\text{delta_h} \quad 1.220 \quad \text{kcal}$$

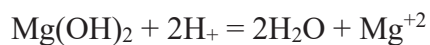
PHASES

Portlandite



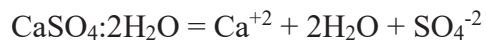
$$\log_k \quad 22.8$$

Brucite



$$\log_k \quad 16.84$$

Gypsum



$$\log_k \quad -4.581$$

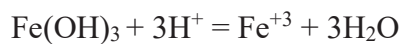
$$\text{delta_h} \quad -0.109$$

Al(OH)₃



$$\log_k \quad 0.24$$

Fe(OH)₃



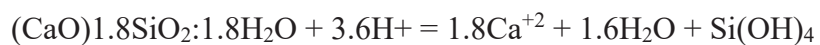
$$\log_k \quad 5$$

SiO₂



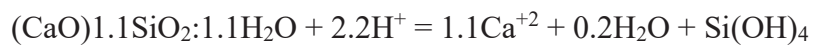
$$\log_k \quad -2.714$$

CSH1.8



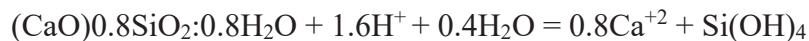
$$\log_k \quad 32.6$$

CSH1.1



log_k 16.7

CSH0.8



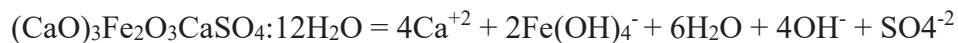
log_k 11.1

Al-Monosulfate



log_k -29.43

Fe-Monosulfate



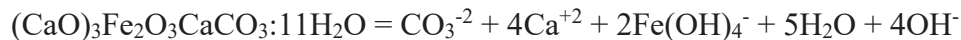
log_k -32.02

Al-Monocarbonate



log_k -31.47

Fe-Monocarbonate



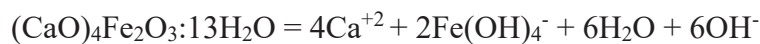
log_k -35.79

C₄AH₁₃



log_k -27.49

C₄FH₁₃



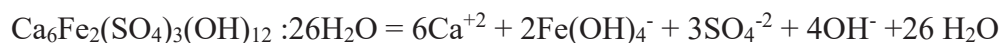
log_k -29.88

Ettringite



log_k -45.09

Fe-Ettringite



log_k -49.49

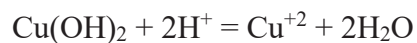
CuCO₃



148

log_k 6.73

Cu(OH)₂



log_k 9.12

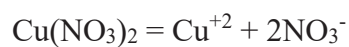
CuCO₃



log_k -19.31

delta_h -595 kJ

Cu(NO₃)₂



log_k -19.65

CuSO₄



log_k 2.31

REACTION 1 ajout du CO₂

CO₂ 1

10 moles in 10000 steps

INCREMENTAL_REACTIONS True

SOLUTION 1

temp 22

pH 13.04

pe 4

redox pe

units mol/kgw

density 1

-water 0.23 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 0 0.01
 Calcite 0 0
 Ettringite 0 0
 Gypsum 0 0.08
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0 0.016
 Portlandite 0 0.26
 SiO_2 0 0
 CuCO_3 0 0
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 0 0
 Malachite 0 0

SOLID_SOLUTIONS 1

CSH

-comp CSH1.8 0.7
 -comp CSH1.1 0.7
 -comp CSH0.8 0.7

SELECTED_OUTPUT 1

-file selected_output_FD.xls
 -reaction true
 -reset false
 -pH true
 -totals $\text{Cu}(2)$ Ca
 -molalities Cu^{+2}
 -saturation_indices Portlandite Calcite ettringite
 -equilibrium_phases Portlandite Calcite ettringite
 -solid_solutions CSH1.8 CSH1.1 CSH0.8

KNOBS

-iterations 1000

150

-tolerance 1e-14

End

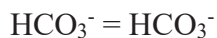
ANNEXE II

**SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA CARBONATATION DE L'ÉCHANTILLON
AVEC BENTONITE (B-CA)**

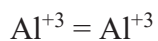
SOLUTION_MASTER_SPECIES

Al	Al ⁺³	0	Al	26.9815
Si	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(0)	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(+2)	Si(OH) ₄	0	SiO ₂	28
Cu	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+2)	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+1)	Cu ⁺¹	0	Cu	63.546
C	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110
C(4)	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110

SOLUTION_SPECIES



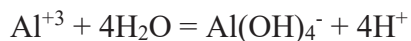
$$\log_k \quad 0$$



$$\log_k \quad 0$$

$$-\text{gamma} \quad 9 \quad 0$$

$$-\text{dw} \quad 5.59\text{e-}10$$



$$\log_k \quad -22.7$$

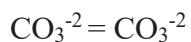
$$\text{delta_h} \quad 42.3 \text{ kcal}$$

$$-\text{analytical_expression} \quad 51.578 \quad 0 \quad -11168.9 \quad -14.865 \quad 0 \quad 0$$

$$-\text{gamma} \quad 4.5 \quad 0$$

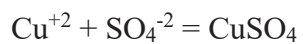


$$\log_k \quad -2.714$$



\log_k 0.000
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$
 \log_k 10.329
 ΔH -3.561 kcal
 $-\text{analytic}$ 107.8871 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 16.681
 ΔH -5.738 kcal
 $-\text{analytic}$ 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9
 $\text{CO}_3^{-2} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 41.071
 ΔH -61.039 kcal
 $\text{Cu}^{+2} = \text{Cu}^{+2}$
 \log_k 0.000
 $-\gamma$ 6.0000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$
 \log_k 2.720
 ΔH 1.650 kcal
 $-\gamma$ 2.5000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
 \log_k -8.2
 $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_2 + 2 \text{H}^+$
 \log_k -17.5
 $2\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2} + 2 \text{H}^+$
 \log_k -10.59
 $\text{Cu}^{+2} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$
 \log_k -27.8
 $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_4^{-2} + 4 \text{H}^+$

$$\log_k \quad -39.6$$

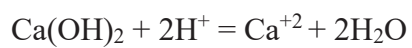


$$\log_k \quad 2.310$$

$$\Delta H \quad 1.220 \quad \text{kcal}$$

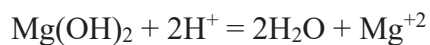
PHASES

Portlandite



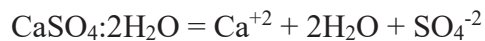
$$\log_k \quad 22.8$$

Brucite



$$\log_k \quad 16.84$$

Gypsum



$$\log_k \quad -4.581$$

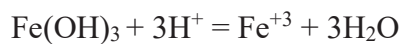
$$\Delta H \quad -0.109$$

Al(OH)₃



$$\log_k \quad 0.24$$

Fe(OH)₃



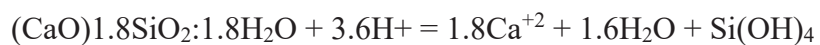
$$\log_k \quad 5$$

SiO₂



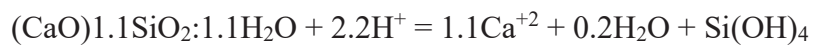
$$\log_k \quad -2.714$$

CSH1.8



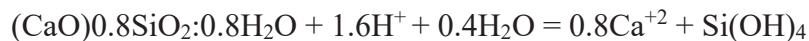
$$\log_k \quad 32.6$$

CSH1.1



log_k 16.7

CSH0.8



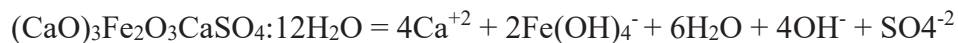
log_k 11.1

Al-Monosulfate



log_k -29.43

Fe-Monosulfate



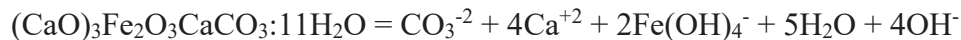
log_k -32.02

Al-Monocarbonate



log_k -31.47

Fe-Monocarbonate



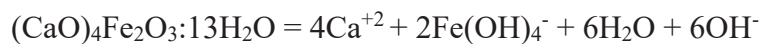
log_k -35.79

C₄AH₁₃



log_k -27.49

C₄FH₁₃



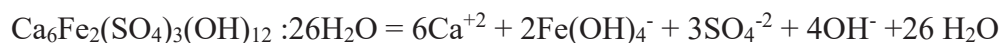
log_k -29.88

Ettringite



log_k -45.09

Fe-Ettringite



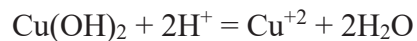
log_k -49.49

CuCO₃



log_k 6.73

Cu(OH)₂



log_k 9.12

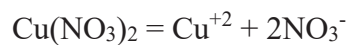
CuCO₃



log_k -19.31

delta_h -595 kJ

Cu(NO₃)₂



log_k -19.65

CuSO₄



log_k 2.31

REACTION 1 ajout du CO₂

CO₂ 1

10 moles in 10000 steps

INCREMENTAL_REACTIONS True

SOLUTION 1

temp 22

pH 8.16

pe 4

redox pe

units mol/kgw

density 1

-water 0.26 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 0 0.01
 Calcite 0 0
 Ettringite 0 0
 Gypsum 0 0.08
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0 0.016
 Portlandite 0 0.02
 Montmor-Na 0 0.4
 SiO_2 0 0
 CuCO_3 0 0
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 0 0
 Malachite 0 0
 CuSO_4 0 0

SOLID_SOLUTIONS 1

CSH

-comp CSH1.8 0.7
 -comp CSH1.1 0.7
 -comp CSH0.8 0.7

SELECTED_OUTPUT 1

-file selected_output_FD.xls
 -reaction true
 -reset false
 -pH true
 -totals Cu(2) Ca
 -molalities Cu^{+2}
 -saturation_indices Portlandite Calcite ettringite
 -equilibrium_phases Portlandite Calcite ettringite
 -solid_solutions CSH1.8 CSH1.1 CSH0.8

KNOBS

-iterations 1000

-tolerance 1e-14

End

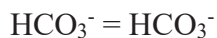
ANNEXE III

SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA LIXIVIATION DE L'ÉCHANTILLON SANS
BENTONITE (SB-CA)

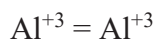
SOLUTION_MASTER_SPECIES

Al	Al ⁺³	0	Al	26.9815
Si	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(0)	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(+2)	Si(OH) ₄	0	SiO ₂	28
Cu	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+2)	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+1)	Cu ⁺¹	0	Cu	63.546
C	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110
C(4)	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110

SOLUTION_SPECIES



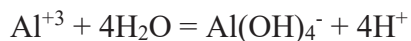
log_k 0



log_k 0

-gamma 9 0

-dw 5.59e-10



log_k -22.7

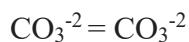
delta_h 42.3 kcal

-analytical_expression 51.578 0 -11168.9 -14.865 0 0

-gamma 4.5 0

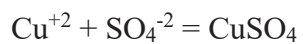


log_k -2.714



\log_k 0.000
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$
 \log_k 10.329
 ΔH -3.561 kcal
 $-\text{analytic}$ 107.8871 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 16.681
 ΔH -5.738 kcal
 $-\text{analytic}$ 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9
 $\text{CO}_3^{-2} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 41.071
 ΔH -61.039 kcal
 $\text{Cu}^{+2} = \text{Cu}^{+2}$
 \log_k 0.000
 $-\gamma$ 6.0000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$
 \log_k 2.720
 ΔH 1.650 kcal
 $-\gamma$ 2.5000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
 \log_k -8.2
 $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_2 + 2 \text{H}^+$
 \log_k -17.5
 $2\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2} + 2 \text{H}^+$
 \log_k -10.59
 $\text{Cu}^{+2} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$
 \log_k -27.8
 $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_4^{-2} + 4 \text{H}^+$

$$\log_k \quad -39.6$$

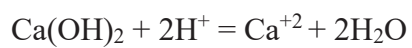


$$\log_k \quad 2.310$$

$$\text{delta_h} \quad 1.220 \quad \text{kcal}$$

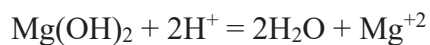
PHASES

Portlandite



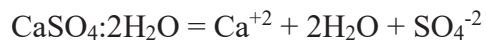
$$\log_k \quad 22.8$$

Brucite



$$\log_k \quad 16.84$$

Gypsum



$$\log_k \quad -4.581$$

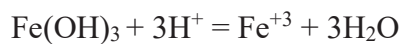
$$\text{delta_h} \quad -0.109$$

Al(OH)₃



$$\log_k \quad 0.24$$

Fe(OH)₃



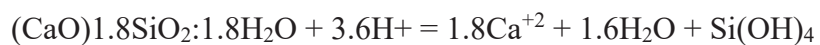
$$\log_k \quad 5$$

SiO₂



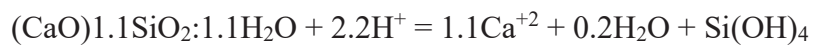
$$\log_k \quad -2.714$$

CSH1.8



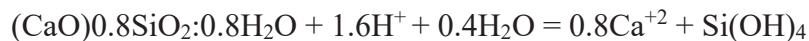
$$\log_k \quad 32.6$$

CSH1.1



log_k 16.7

CSH0.8



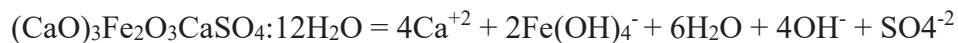
log_k 11.1

Al-Monosulfate



log_k -29.43

Fe-Monosulfate



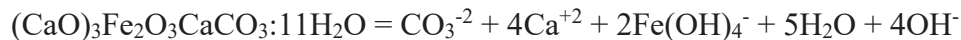
log_k -32.02

Al-Monocarbonate



log_k -31.47

Fe-Monocarbonate



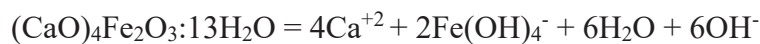
log_k -35.79

C₄AH₁₃



log_k -27.49

C₄FH₁₃



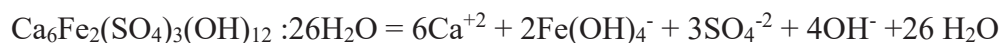
log_k -29.88

Ettringite



log_k -45.09

Fe-Ettringite



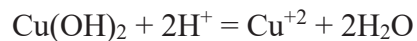
log_k -49.49

CuCO₃



log_k 6.73

Cu(OH)₂



log_k 9.12

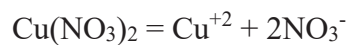
CuCO₃



log_k -19.31

delta_h -595 kJ

Cu(NO₃)₂



log_k -19.65

CuSO₄



log_k 2.31

REACTION 1 ajout de HNO₃

HNO₃ 1

10 moles in 10000 steps

INCREMENTAL_REACTIONS True

SOLUTION 1

temp 22

pH 8.38

pe 4

redox pe

units mol/kgw

density 1

-water 3.5 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 0 0.01
 Calcite 0 0.430
 Ettringite 0 0.100
 Gypsum 0 0.04
 Portlandite 0 0.00
 SiO_2 0 0
 CuCO_3 0 0.1066
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 0 0.0008998

SOLID_SOLUTIONS 1

CSH

-comp CSH1.8 0.264
 -comp CSH1.1 1.62
 -comp CSH0.8 0.215

SELECTED_OUTPUT 1

-file selected_output_FD.xls
 -reaction true
 -reset false
 -pH true
 -totals Cu(2) Ca
 -molalities Cu^{+2}
 -saturation_indices Portlandite Calcite ettringite
 -equilibrium_phases Portlandite Calcite ettringite CuCO_3
 -solid_solutions CSH1.8 CSH1.1 CSH0.8

KNOBS

-iterations 1000
 -tolerance 1e-14

End

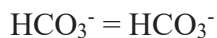
ANNEXE IV

SCRIPT GÉOCHIMIQUE DE LA LIXIVIATION DE L'ÉCHANTILLON AVEC
BENTONITE (B-CA)

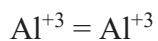
SOLUTION_MASTER_SPECIES

Al	Al ⁺³	0	Al	26.9815
Si	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(0)	SiO ₂	0	SiO ₂	28.0855
Si(+2)	Si(OH) ₄	0	SiO ₂	28
Cu	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+2)	Cu ⁺²	0	Cu	63.546
Cu(+1)	Cu ⁺¹	0	Cu	63.546
C	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110
C(4)	CO ₃ ⁻²	2	HCO ₃	12.0110

SOLUTION_SPECIES



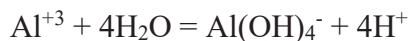
$$\log_k \quad 0$$



$$\log_k \quad 0$$

$$-\text{gamma} \quad 9 \quad 0$$

$$-\text{dw} \quad 5.59\text{e-}10$$



$$\log_k \quad -22.7$$

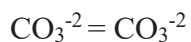
$$\text{delta}_h \quad 42.3 \text{ kcal}$$

$$-\text{analytical_expression} \quad 51.578 \quad 0 \quad -11168.9 \quad -14.865 \quad 0 \quad 0$$

$$-\text{gamma} \quad 4.5 \quad 0$$

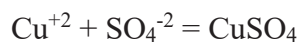


$$\log_k \quad -2.714$$



\log_k 0.000
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$
 \log_k 10.329
 ΔH -3.561 kcal
 $-\text{analytic}$ 107.8871 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9
 $-\gamma$ 5.4000 0.0000
 $\text{CO}_3^{-2} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 16.681
 ΔH -5.738 kcal
 $-\text{analytic}$ 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9
 $\text{CO}_3^{-2} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 \log_k 41.071
 ΔH -61.039 kcal
 $\text{Cu}^{+2} = \text{Cu}^{+2}$
 \log_k 0.000
 $-\gamma$ 6.0000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$
 \log_k 2.720
 ΔH 1.650 kcal
 $-\gamma$ 2.5000 0.0000
 $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
 \log_k -8.2
 $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_2 + 2 \text{H}^+$
 \log_k -17.5
 $2\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2} + 2 \text{H}^+$
 \log_k -10.59
 $\text{Cu}^{+2} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$
 \log_k -27.8
 $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_4^{-2} + 4 \text{H}^+$

$$\log_k \quad -39.6$$

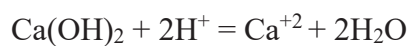


$$\log_k \quad 2.310$$

$$\Delta H \quad 1.220 \quad \text{kcal}$$

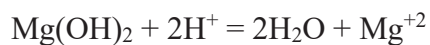
PHASES

Portlandite



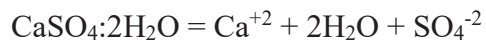
$$\log_k \quad 22.8$$

Brucite



$$\log_k \quad 16.84$$

Gypsum



$$\log_k \quad -4.581$$

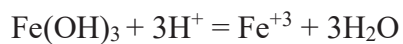
$$\Delta H \quad -0.109$$

Al(OH)₃



$$\log_k \quad 0.24$$

Fe(OH)₃



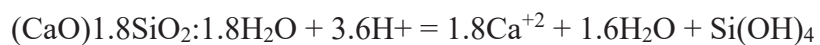
$$\log_k \quad 5$$

SiO₂



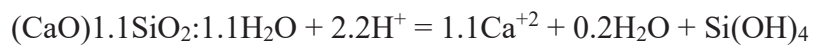
$$\log_k \quad -2.714$$

CSH1.8



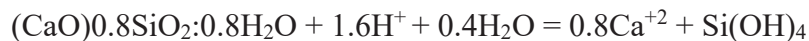
$$\log_k \quad 32.6$$

CSH1.1



log_k 16.7

CSH0.8



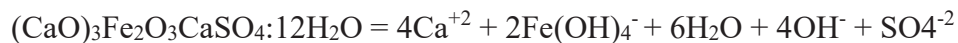
log_k 11.1

Al-Monosulfate



log_k -29.43

Fe-Monosulfate



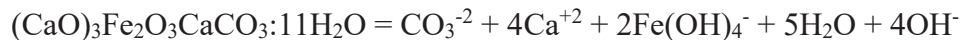
log_k -32.02

Al-Monocarbonate



log_k -31.47

Fe-Monocarbonate



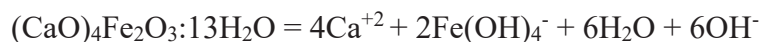
log_k -35.79

C₄AH₁₃



log_k -27.49

C₄FH₁₃



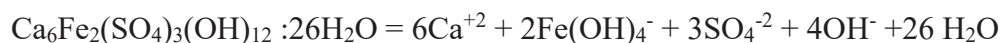
log_k -29.88

Ettringite



log_k -45.09

Fe-Ettringite



log_k -49.49

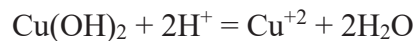
CuCO₃



170

log_k 6.73

Cu(OH)₂



log_k 9.12

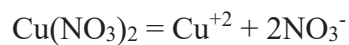
CuCO₃



log_k -19.31

delta_h -595 kJ

Cu(NO₃)₂



log_k -19.65

CuSO₄



log_k 2.31

REACTION 1 ajout de HNO₃

HNO₃ 1

10 moles in 10000 steps

INCREMENTAL_REACTIONS True

SOLUTION 1

temp 22

pH 8.88

pe 4

redox pe

units mol/kgw

density 1

-water 3.8 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 0 0.01
 Calcite 0 0.14
 Ettringite 0 0.262
 Gypsum 0 0.049
 SiO_2 0 0
 Portlandite 0 0.00
 CuCO_3 0 0.1338
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 0 0.0009248
 Montmor-Na 0.3805

SOLID_SOLUTIONS 1

CSH

-comp CSH1.8 0.196
 -comp CSH1.1 1.69
 -comp CSH0.8 0.260

SELECTED_OUTPUT 1

-file selected_output_FD.xls
 -reaction true
 -reset false
 -pH true
 -totals Cu(2) Ca
 -molalities Cu^{+2}
 -saturation_indices Portlandite Calcite ettringite
 -equilibrium_phases Portlandite Calcite ettringite CuCO_3
 -solid_solutions CSH1.8 CSH1.1 CSH0.8

KNOBS

-iterations 1000
 -tolerance 1e-14

End

ANNEXE V

**RÉSULTATS DE DISSOLUTION / PRÉCIPITATION DES PHASES
ÉCHANTILLON SB-CA**

Tableau 6.7 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 9.4

Espèce	Molalité
CuOH^+	3.374e-09
Cu(OH)_2	1.936e-09
Cu(OH)_3^-	5.151e-10
Cu^{2+}	2.169e-10
CuCO_3	5.160e-11
CuO_2^{2-}	2.695e-11
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	2.428e-11
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	7.348e-12
CuSO_4	4.160e-12
Cu(OH)_4^{2-}	2.013e-12
$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	2.087e-14
CuNO_2^+	1.698e-23
$\text{Cu(NO}_2)_2$	6.868e-38
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.8 Indices de saturation des principales phases au pH = 9.4

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-43.22
Calcite	0.00
$\text{Cu(NO}_3)_2$	0.00
Cu(OH)_2	0.00
CuCO_3	8.58
Ettringite	-0.00
Gypsum	0.00
Malachite	-3.83
Portlandite	-4.89
SiO_2	-1.64

Tableau 6.9 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 8.453

Espèce	Molalité
CuOH^+	2.981e-08
Cu^{2+}	1.693e-08
CuCO_3	6.007e-09
Cu(OH)_2	2.727e-09
CuSO_4	6.783e-10
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	5.736e-10
Cu(OH)_3^-	5.831e-11
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	3.300e-11
$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	3.303e-12
CuO_2^{2-}	3.128e-13
Cu(OH)_4^{2-}	2.579e-14
CuNO_2^+	1.882e-22
$\text{Cu(NO}_2)_2$	9.193e-38
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.10 Indices de saturation des principales phases au pH = 8.453

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-44.52
Calcite	0.00
$\text{Cu(NO}_3)_2$	0.00
Cu(OH)_2	0.00
CuCO_3	10.64
Ettringite	-1.27
Gypsum	0.00
Malachite	-1.76
Portlandite	-6.96
SiO_2	-1.11

Tableau 6.11 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 7.011

Espèce	Molalité
Cu^{2+}	2.245e-07
CuCO_3	9.834e-08
CuOH^+	1.426e-08
CuSO_4	1.210e-08
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1.312e-10
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	6.317e-11
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5.100e-11
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	6.650e-13
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	3.628e-14
CuO_2^{2-}	6.676e-18
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	5.787e-19
CuNO_2^+	3.646e-22
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	2.545e-38
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.12 Indices de saturation des principales phases au pH = 7.011

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-54.95
Calcite	0.00
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.00
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-1.76
CuCO_3	13.62
Ettringite	-11.73
Gypsum	0.00
Malachite	-2.31
Portlandite	-9.94
SiO_2	-0.41

Tableau 6.13 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 5.094

Espèce	Molalité
CuCO_3	3.290e-07
CuSO_4	5.926e-08
Cu^{2+}	5.725e-08
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	1.202e-09
CuOH^+	4.235e-11
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2.396e-15
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1.158e-15
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	1.308e-16
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	1.462e-20
CuNO_2^+	4.462e-23
CuO_2^{2-}	1.465e-26
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	2.717e-27
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	1.885e-39
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.14 Indices de saturation des principales phases au pH = 5.094

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-71.40
Calcite	0.00
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.00
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-6.22
CuCO_3	18.59
Ettringite	-28.61
Gypsum	0.00
Malachite	-6.25
Portlandite	-14.92
SiO_2	0.00

ANNEXE VI

RÉSULTATS DE DISSOLUTION / PRÉCIPITATION DES PHASES
ÉCHANTILLON B-CA

Tableau 6.15 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 9.484

Espèce	Molalité
CuOH^+	2.791e-09
Cu(OH)_2	1.560e-09
Cu(OH)_3^-	6.227e-10
Cu^{2+}	1.484e-10
CuO_2^{2-}	3.970e-11
CuCO_3	2.788e-11
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	1.921e-11
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	5.028e-12
Cu(OH)_4^{2-}	2.942e-12
CuSO_4	1.821e-12
$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	8.927e-15
CuNO_2^+	2.386e-23
$\text{Cu(NO}_2)_2$	2.257e-37
CuNH_3^{+2}	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.16 Indices de saturation des principales phases au pH = 9.484

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-43.05
Calcite	0.00
$\text{Cu(NO}_3)_2$	0.00
Cu(OH)_2	-0.00
CuCO_3	8.05
Ettringite	-0.00
Gypsum	0.00
Malachite	-4.35
Montmor-Na	-0.00
Portlandite	-4.37
SiO_2	-1.68
CSH0.8	-0.75
CSH1.1	-0.82
CSH1.8	-3.82

Tableau 6.17 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 8.446

Espèce	Molalité
CuOH^+	3.033e-08
Cu^{2+}	1.753e-08
CuCO_3	5.749e-09
Cu(OH)_2	2.635e-09
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	5.941e-10
CuSO_4	6.287e-10
Cu(OH)_3^-	5.729e-11
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	3.104e-11
$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	2.974e-12
CuO_2^{2-}	3.083e-13
Cu(OH)_4^{2-}	2.490e-14
CuNO_2^+	2.905e-22
$\text{Cu(NO}_2)_2$	2.139e-37
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.18 Indices de saturation des principales phases au pH = 8.446

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-44.48
Calcite	0.00
$\text{Cu(NO}_3)_2$	0.00
Cu(OH)_2	0.00
CuCO_3	10.62
Ettringite	-1.24
Gypsum	0.00
Malachite	-1.78
Montmor-Na	0.00
Portlandite	-6.94
SiO_2	-1.10
CSH0.8	-2.23
CSH1.1	-3.07
CSH1.8	-7.87

Tableau 6.19 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 7.050

Espèce	Molalité
Cu^{2+}	2.321e-07
CuCO_3	9.198e-08
CuOH^+	1.610e-08
CuSO_4	1.093e-08
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1.674e-10
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	6.064e-11
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	5.494e-11
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	7.626e-13
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	4.886e-14
CuO_2^{2-}	1.012e-17
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	8.512e-19
CuNO_2^+	5.035e-22
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	4.734e-38
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.20 Indices de saturation des principales phases au pH = 7.050

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-54.57
Calcite	0.00
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.00
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-1.67
CuCO_3	13.50
Ettringite	-11.36
Gypsum	0.00
Malachite	-2.25
Montmor-Na	-0.00
Portlandite	-9.82
SiO_2	-0.42
CSH0.8	-3.84
CSH1.1	-5.55
CSH1.8	-12.36

Tableau 6.21 Molalité des espèces contenant du cuivre au pH = 5.177

Espèce	Molalité
CuCO_3	3.438e-07
CuSO_4	6.084e-08
Cu^{2+}	5.340e-08
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	1.394e-09
CuOH^+	4.826e-11
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	3.339e-15
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1.504e-15
$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$	2.022e-16
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	2.487e-20
CuNO_2^+	4.660e-23
CuO_2^{2-}	2.961e-26
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	5.647e-27
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	2.214e-39
CuNH_3^{2+}	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.000e+00
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	0.000e+00

Tableau 6.22 Indices de saturation des principales phases au pH = 5.177

Phase	Indice de saturation (IS)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-70.95
Calcite	0.00
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.00
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-6.08
CuCO_3	18.47
Ettringite	-28.05
Gypsum	0.00
Malachite	-6.08
Montmor-Na	-0.00
Portlandite	-14.80
SiO_2	0.00
CSH0.8	-7.41
CSH1.1	-10.61
CSH1.8	-20.91

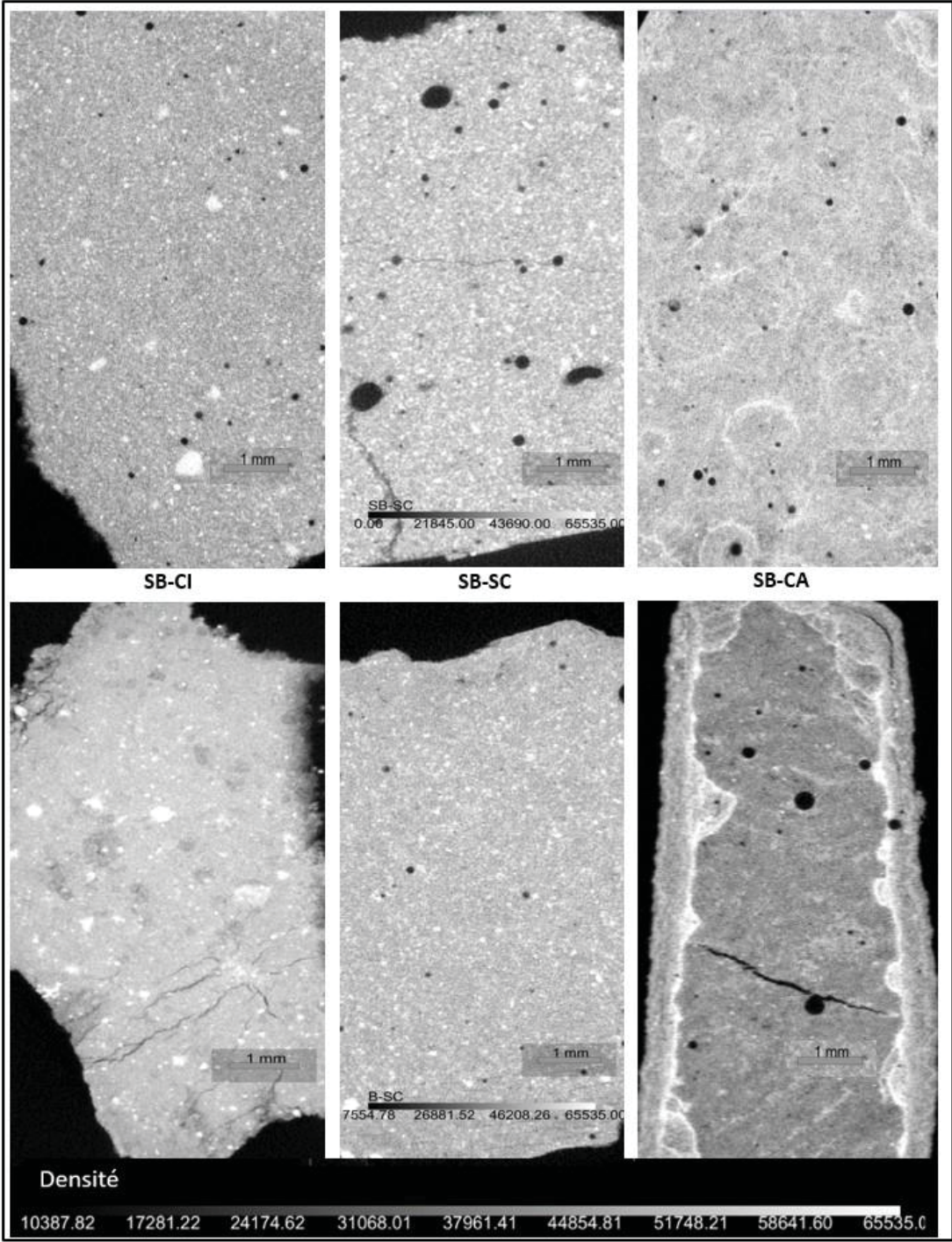
ANNEXE VII**COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BENTONITE DÉTERMINÉE PAR LA
DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)**

Nom	wt %
Oxygène	54.8
Silicium	25.8
Aluminium	9.77
Fer	2.65
Sodium	1.58
Magnésium	1.29
Calcium	0.78
Potassium	0.28
Hydrogène	1.81
Sulfure	1.32
Total	100.08

Note : Les valeurs sont calculées sur la base des formules des minéraux/composés et des quantités identifiées par la DRX semi-quantitative.

ANNEXE VIII

CT SCAN EN 2 D DE LA POROSITÉ DES MATÉRIAUX SANS BENTONITE: SB-
CI, SB-SC ET SB-CA ET AVEC BENTONITE: B-CI, B-SC ET B-CA (DUPLICATA)



ANNEXE IX

CT SCAN EN 3D DE LA POROSITÉ DES MATÉRIAUX SANS BENTONITE: SB-CI, SB-SC ET SB-CA ET AVEC BENTONITE: B-CI, B-SC ET B-CA

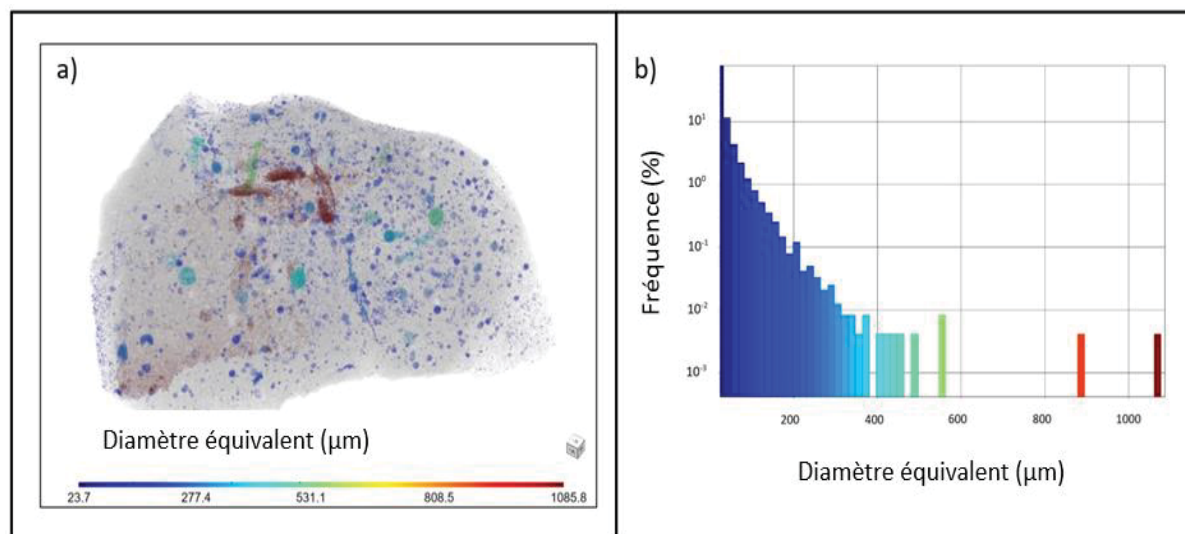


Figure 6.24 CT scan en 3D de la porosité du matériau sans bentonite sans carbonatation (SB-SC)

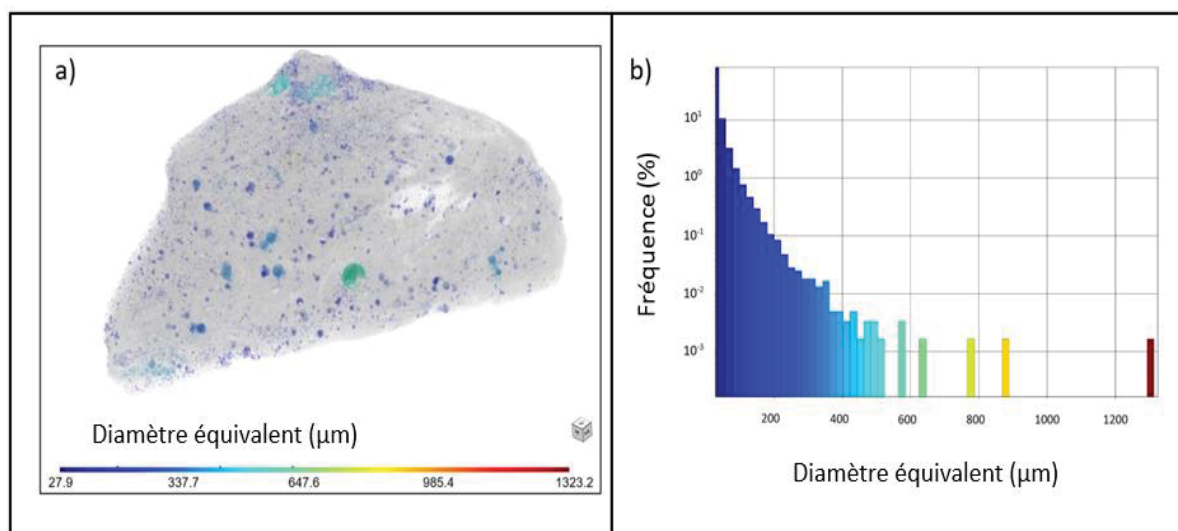


Figure 6.25 CT scan en 3D de la porosité du matériau sans bentonite avec carbonatation accélérée (SB-CA)

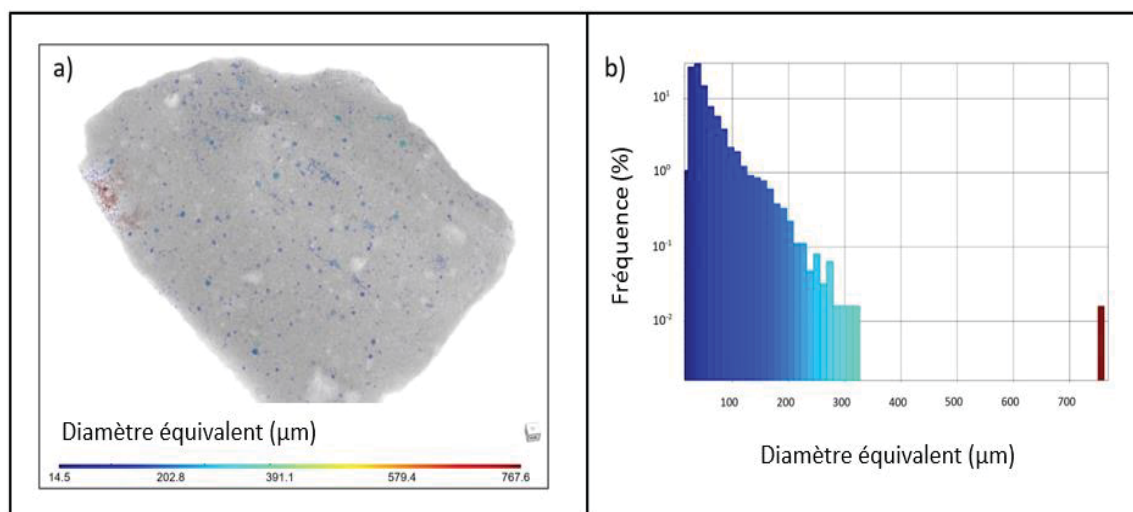


Figure 6.26 CT scan en 3D de la porosité du matériau sans bentonite avec carbonatation induite (SB-CI)

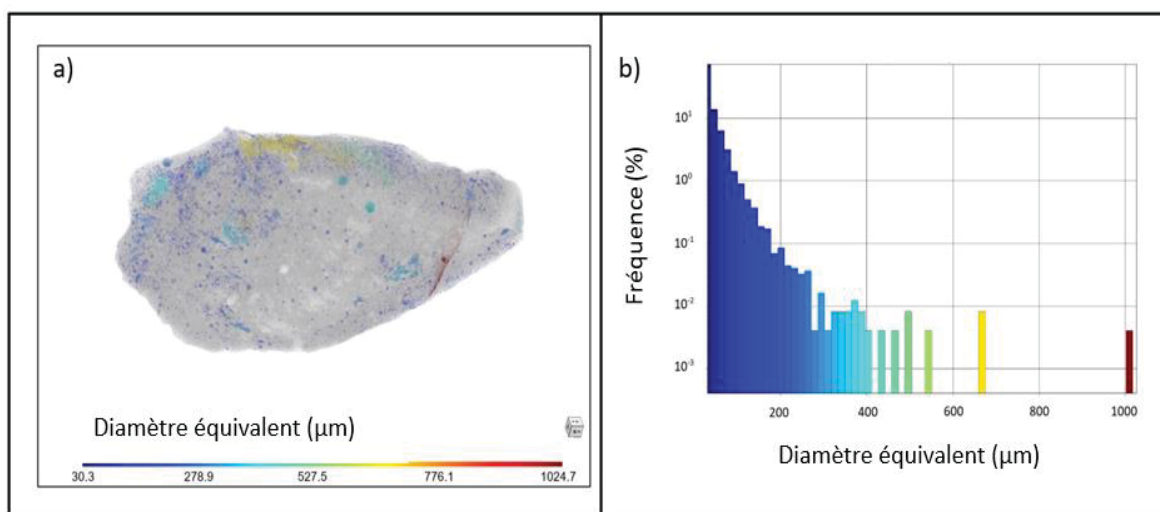


Figure 6.27 CT scan en 3D de la porosité du matériau avec bentonite sans carbonatation (B-SC)

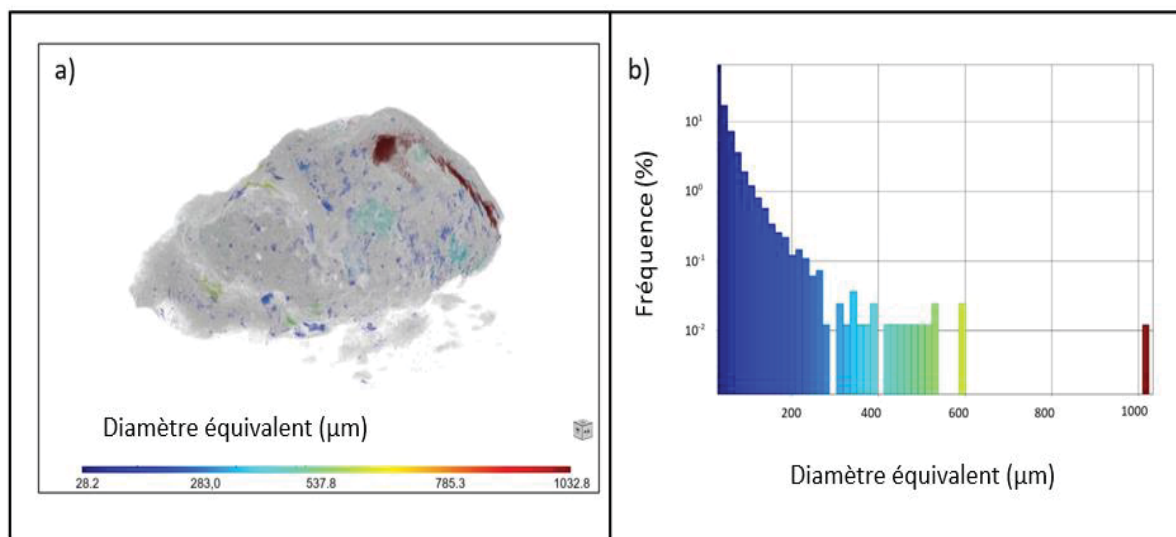


Figure 6.28 CT scan en 3D de la porosité du matériau avec bentonite avec carbonatation accélérée (B-CA)

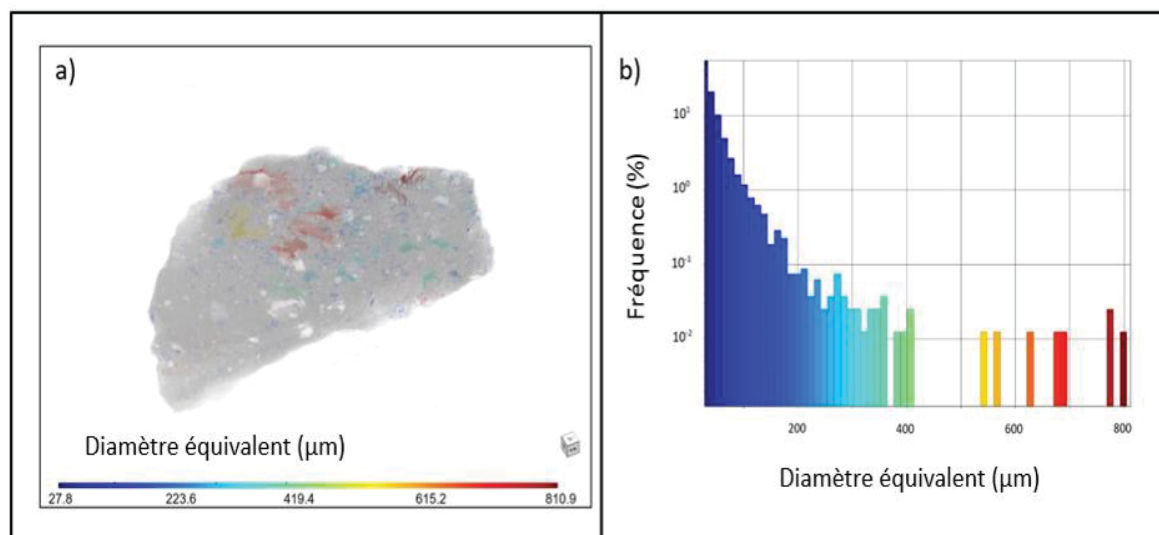


Figure 6.29 CT scan en 3D de la porosité du matériau avec bentonite avec carbonatation induite (B-CI)

ANNEXE X

OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES PHASES MINÉRALES

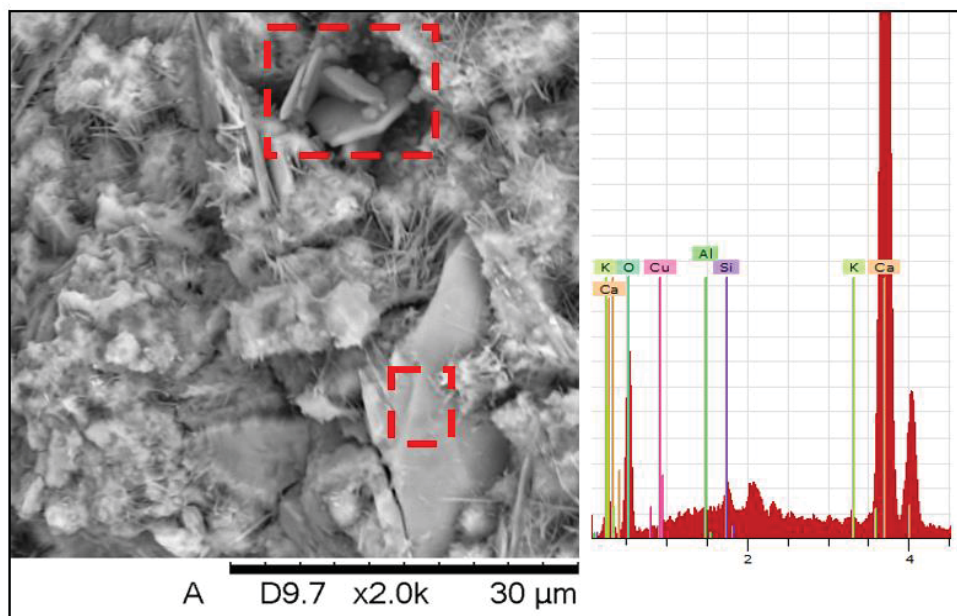


Figure 6.30 Observation au MEB et analyse X de la portlandite, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)

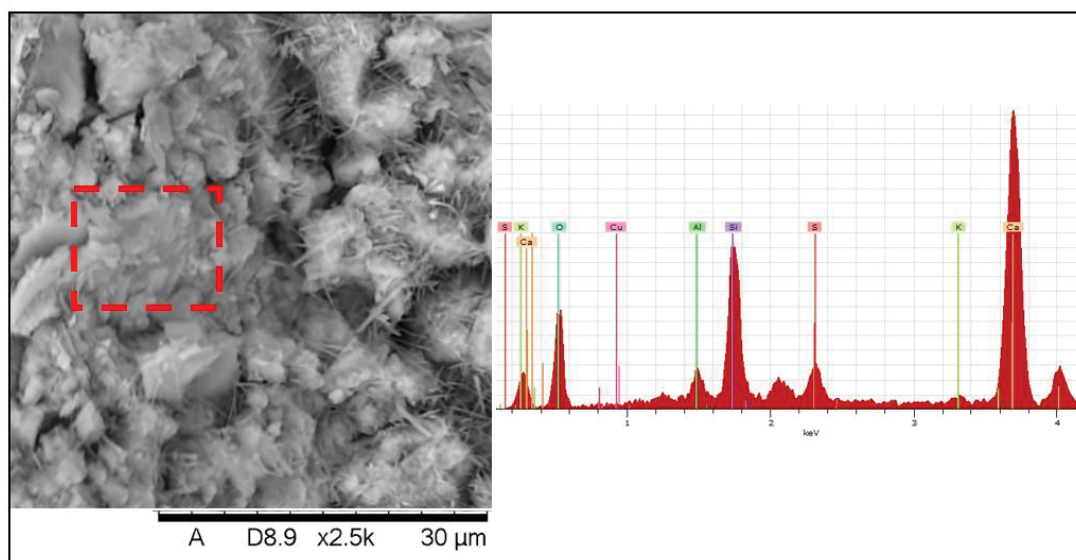


Figure 6.31 Observation au MEB et analyse X des C-S-H, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)

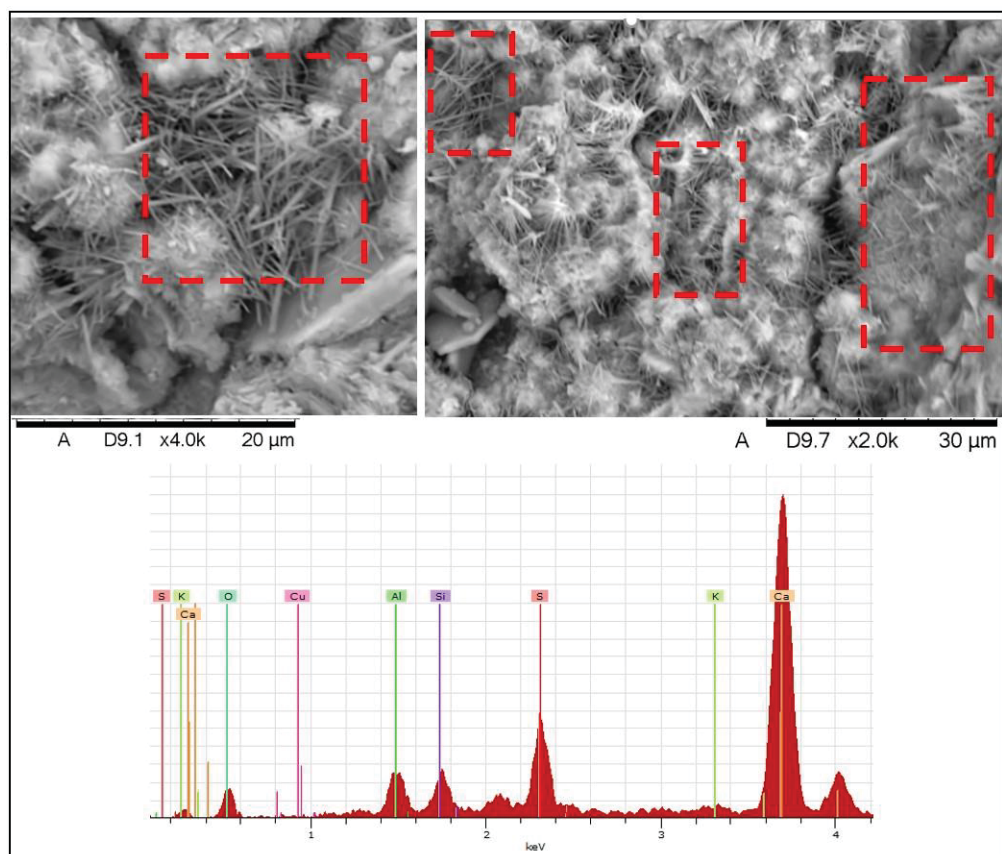


Figure 6.32 Observation au MEB et analyse X de plusieurs amas d'ettringite, matériau sans bentonite non carbonaté (SB-SC)

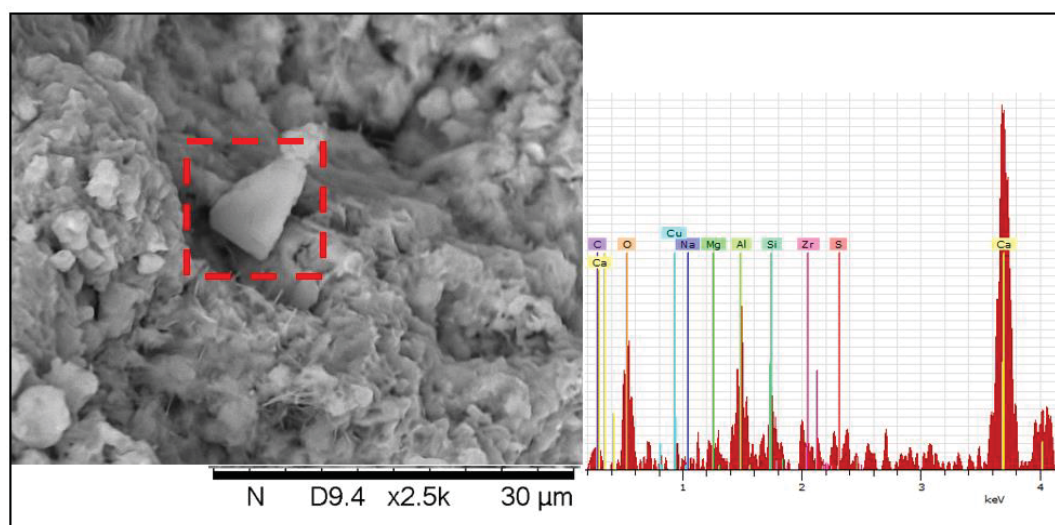


Figure 6.33 Observation au MEB et analyse X de la portlandite, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

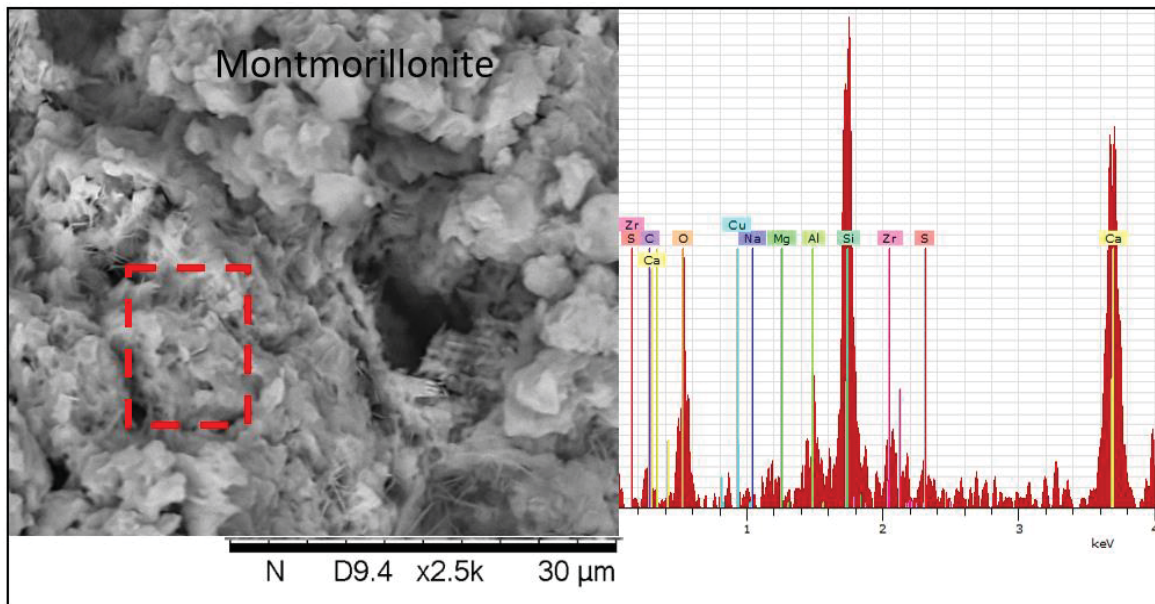


Figure 6.34 Observation au MEB et analyse X des C-S-H, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

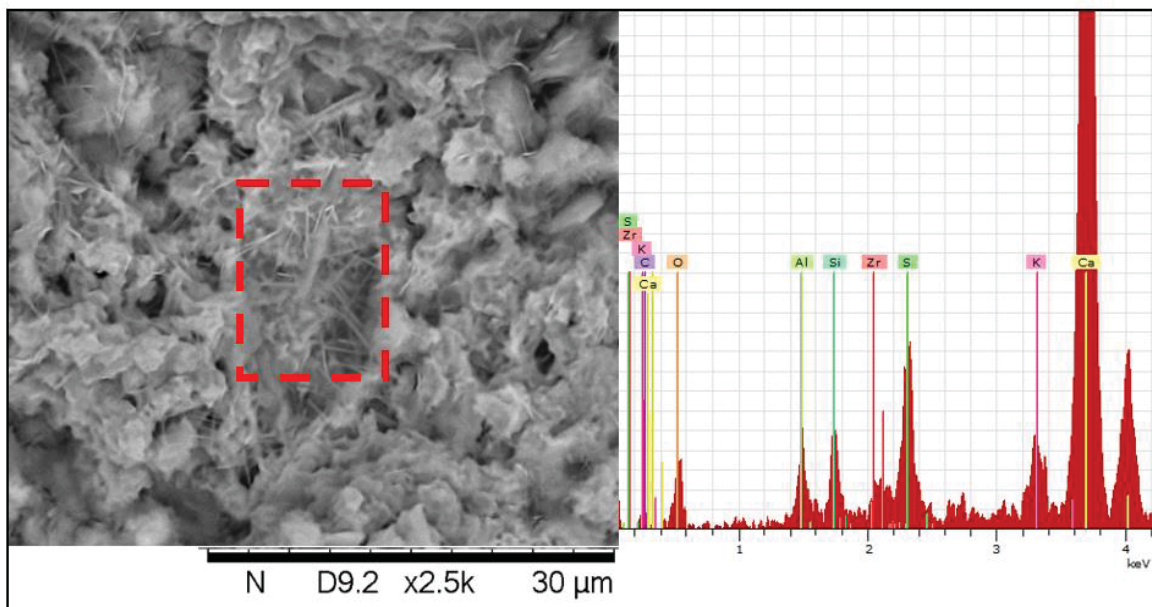


Figure 6.35 Observation au MEB et analyse X de plusieurs amas d'ettringite, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

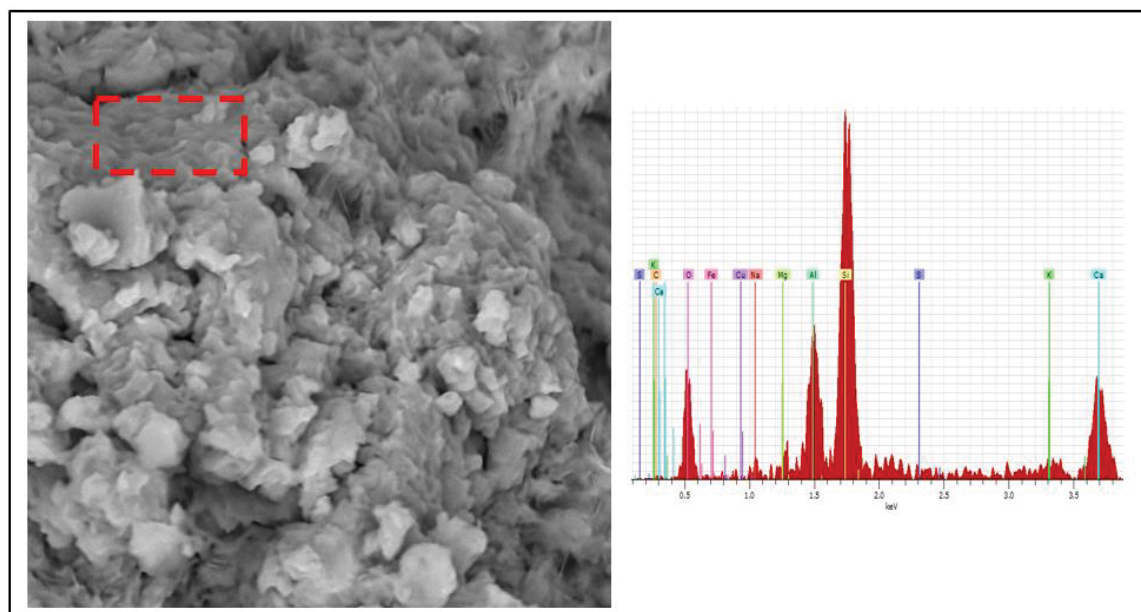


Figure 6.36 Observation au MEB et analyse X de la montmorillonite, matériau avec bentonite non carbonaté (B-SC)

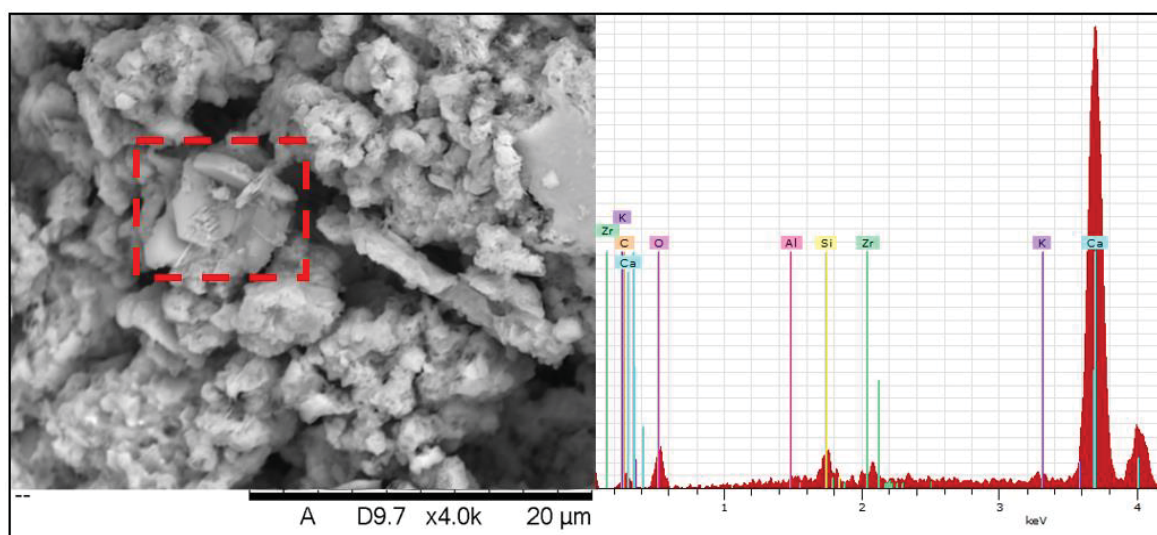


Figure 6.37 Observation au MEB et analyse X de la portlandite, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI)

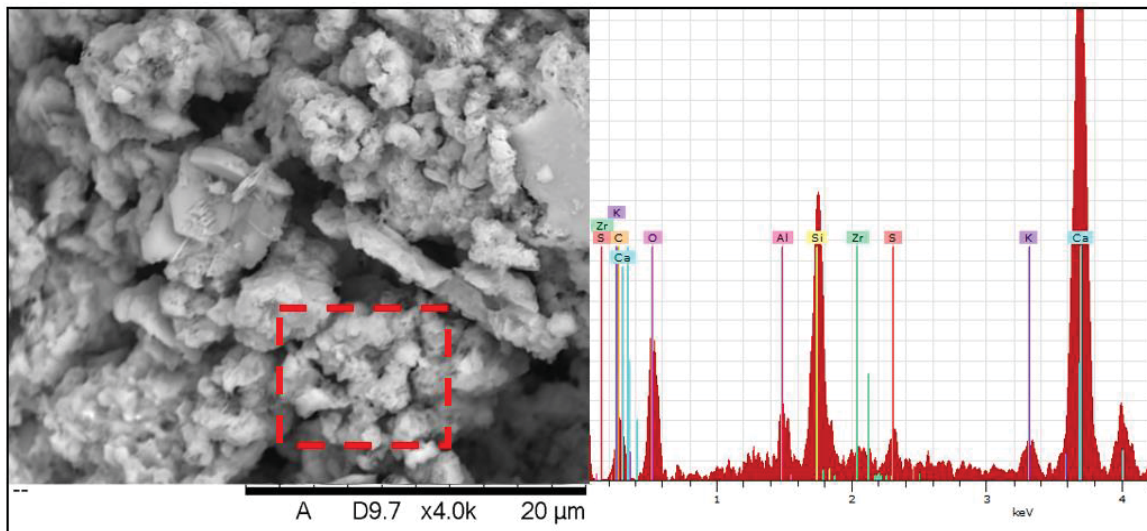


Figure 6.38 Observation au MEB et analyse X des C-S-H couverts de quelques cristaux de calcite, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI)

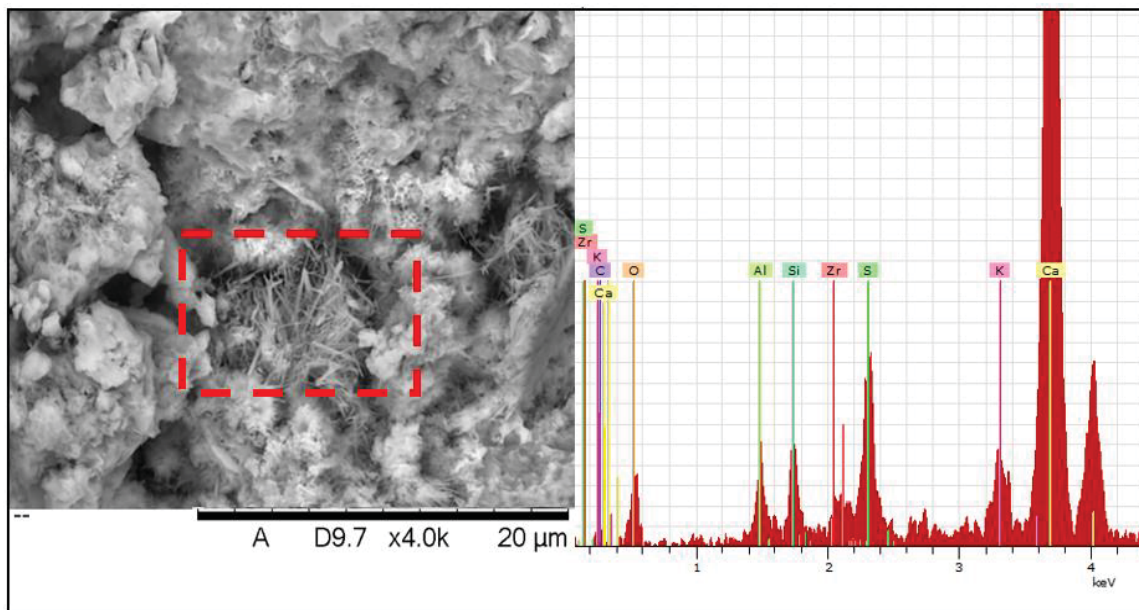


Figure 6.39 Observation au MEB et analyse X des aiguilles d'ettringite, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation induite (SB-CI)

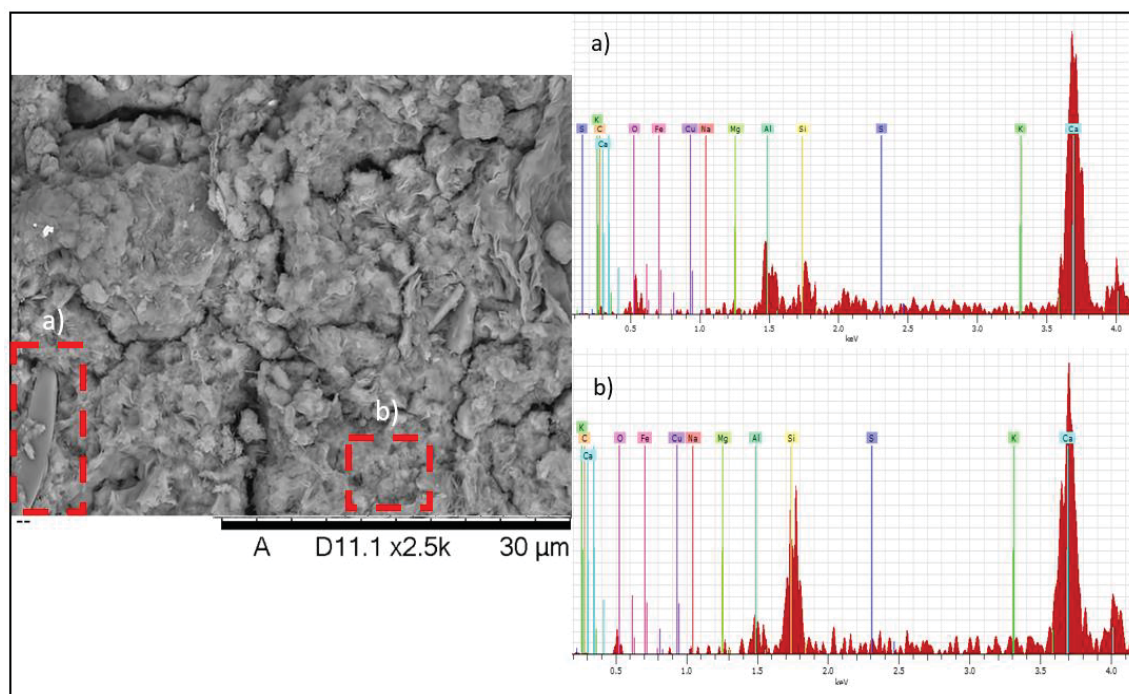


Figure 6.40 Observation au MEB et analyse X de : a) portlandite et b) C-S-H, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI)

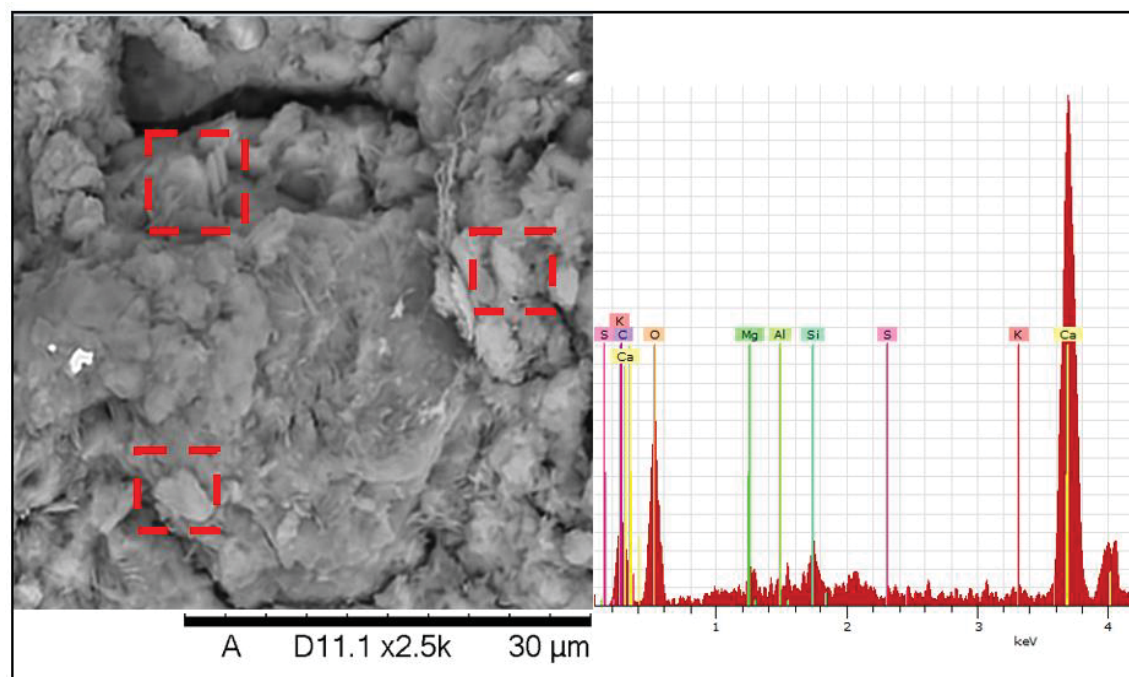


Figure 6.41 Observation au MEB et analyse X de cristaux de calcite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI)

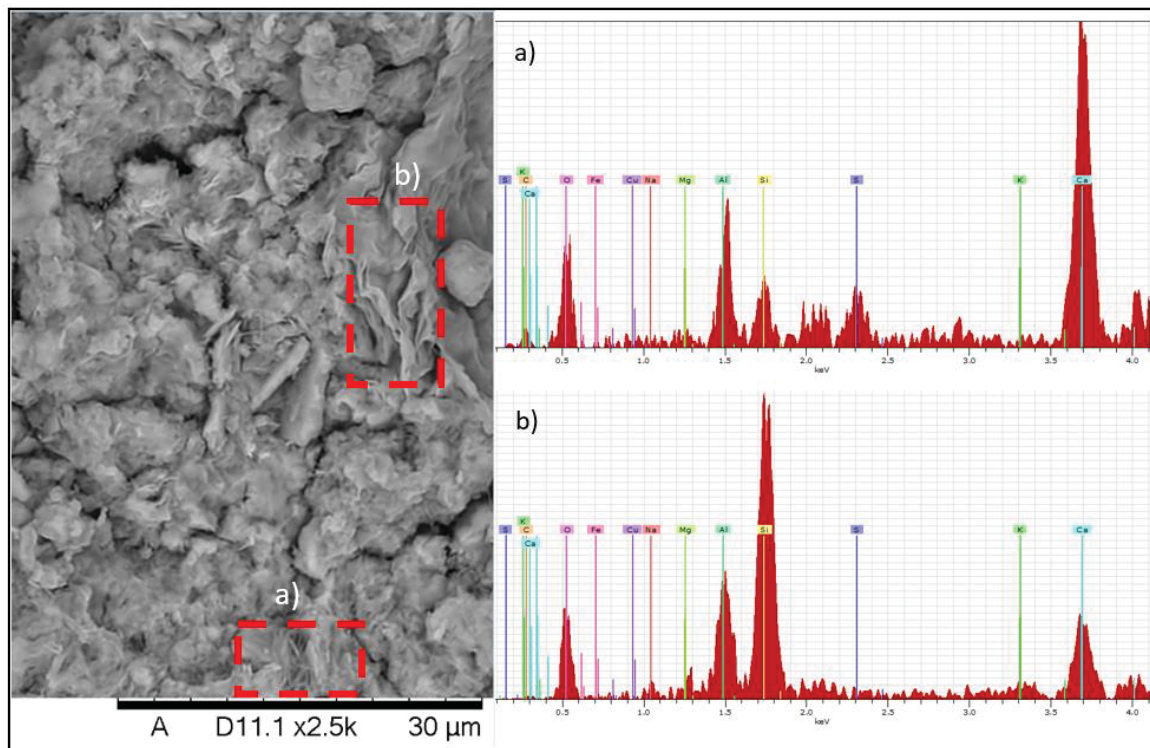


Figure 6.42 Observation au MEB et analyse X de : a) ettringite et b) montmorillonite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation induite (B-CI)

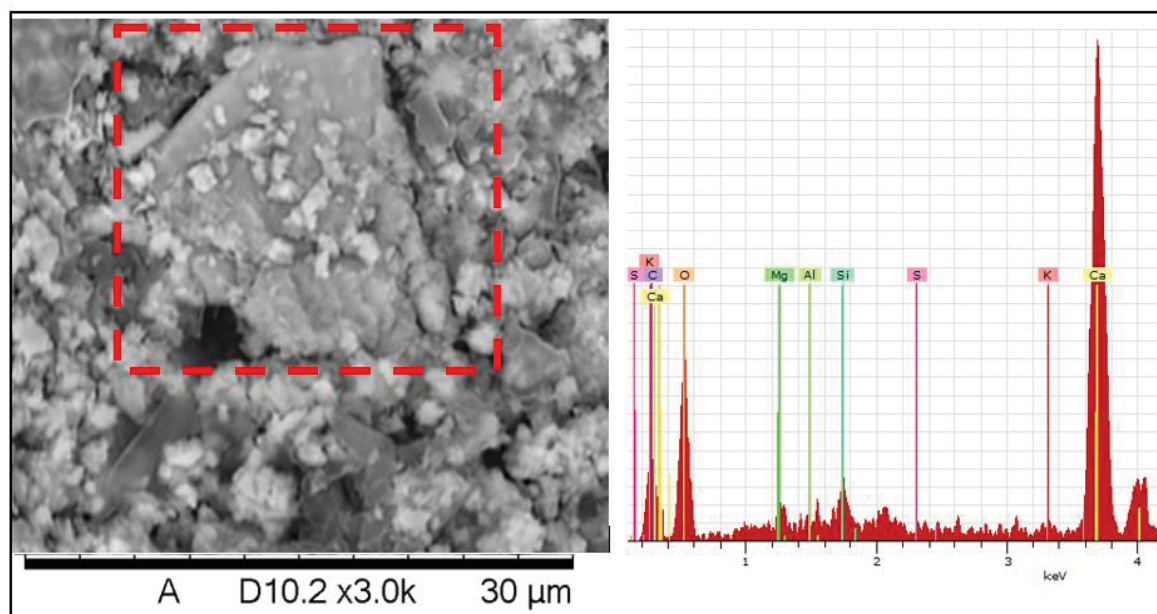


Figure 6.43 Observation au MEB et analyse X de la portlandite recouverte de cristaux de carbonate de calcium, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)

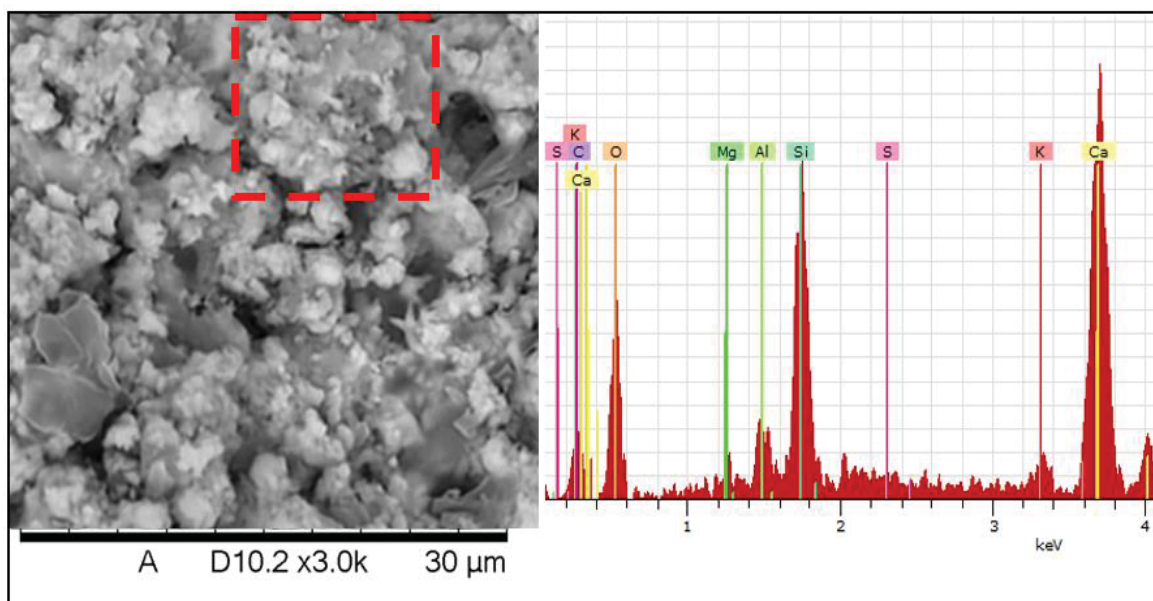


Figure 6.44 Observation au MEB et analyse X des C-S-H recouverts de cristaux de carbonate de calcium, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)

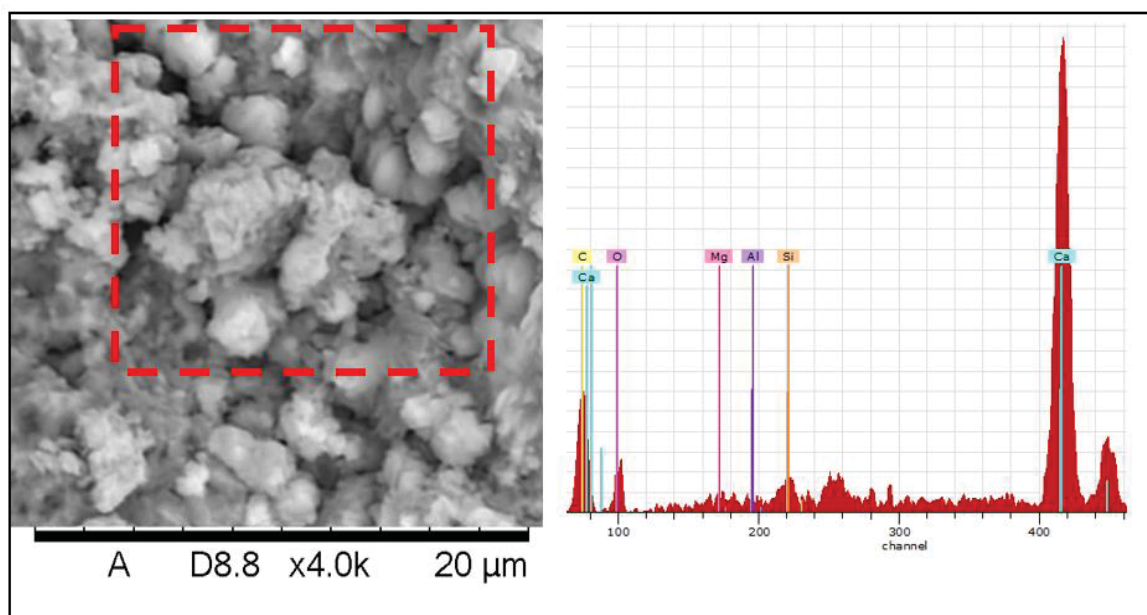


Figure 6.45 Observation au MEB et analyse X des cristaux de carbonate de calcium, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)

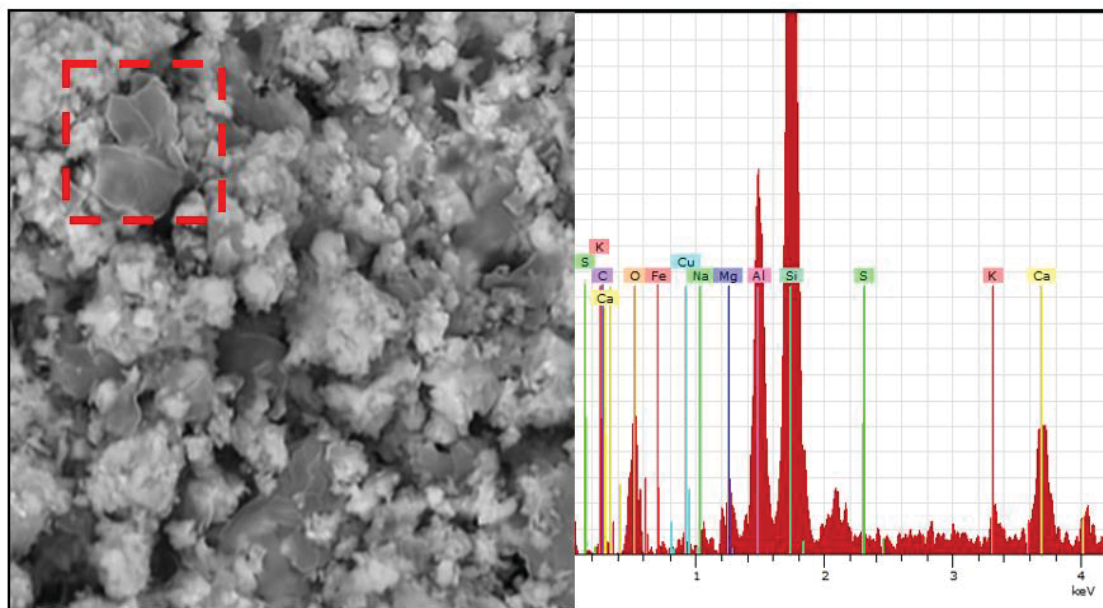


Figure 6.46 Observation au MEB et analyse X du gel de silice, matériau sans bentonite soumis à une carbonatation accélérée (SB-CA)

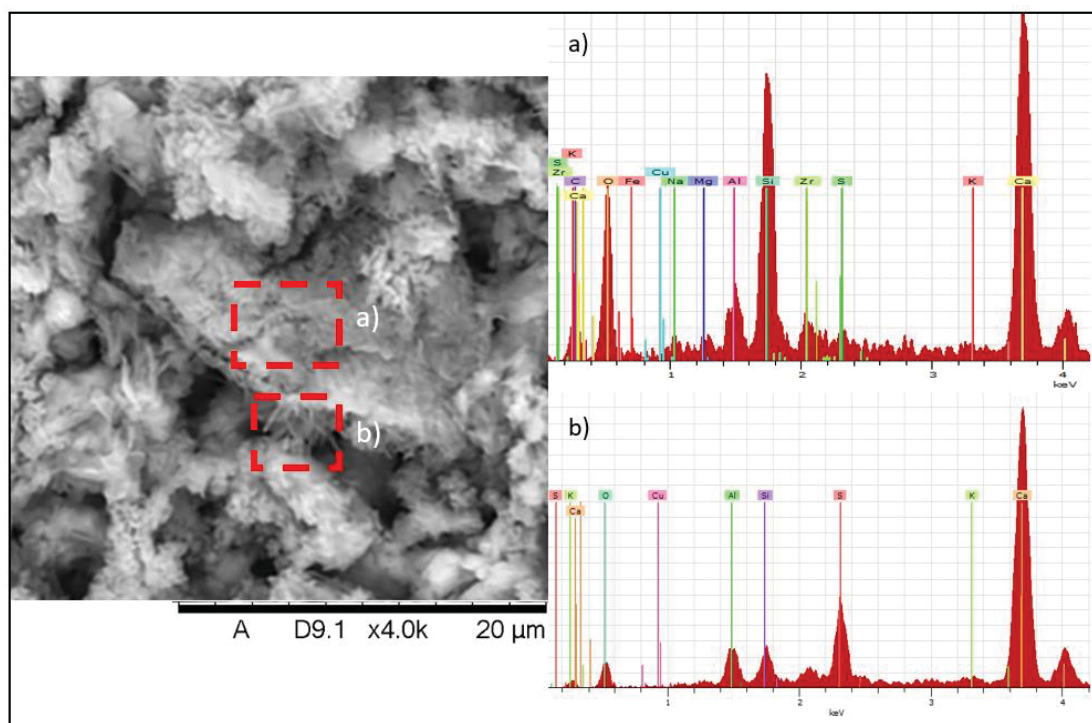


Figure 6.47 Observation au MEB et analyse X de : a) portlandite recouverte de montmorillonite et de carbonate de calcium et b) ettringite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

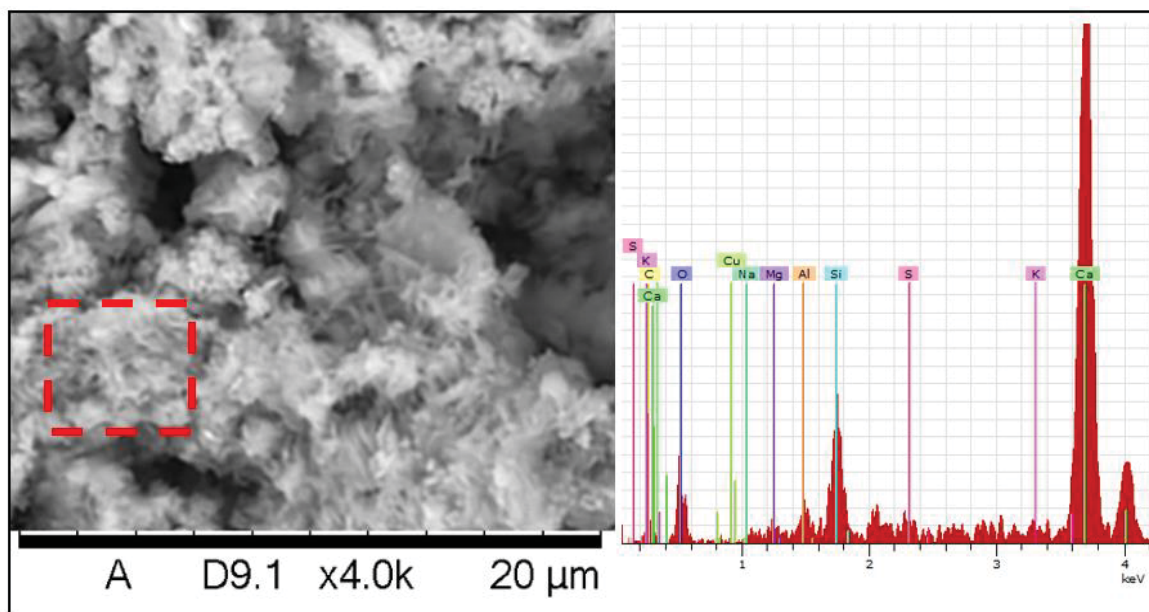


Figure 6.48 Observation au MEB et analyse X des C-S-H, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

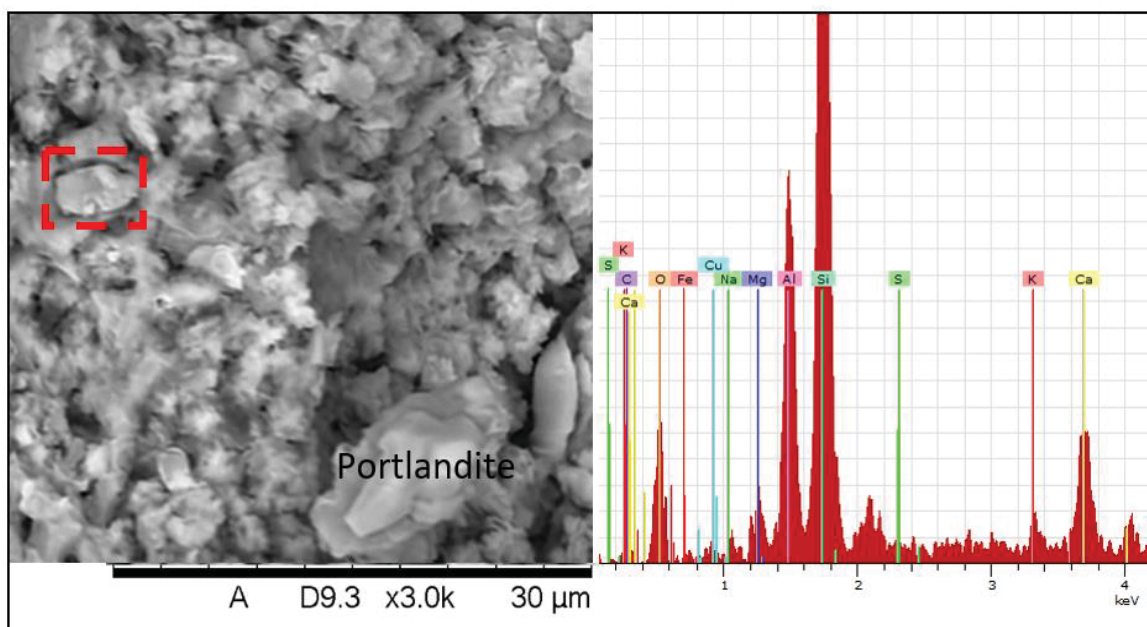


Figure 6.49 Observation au MEB et analyse X du gel de silice recouvert de montmorillonite, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

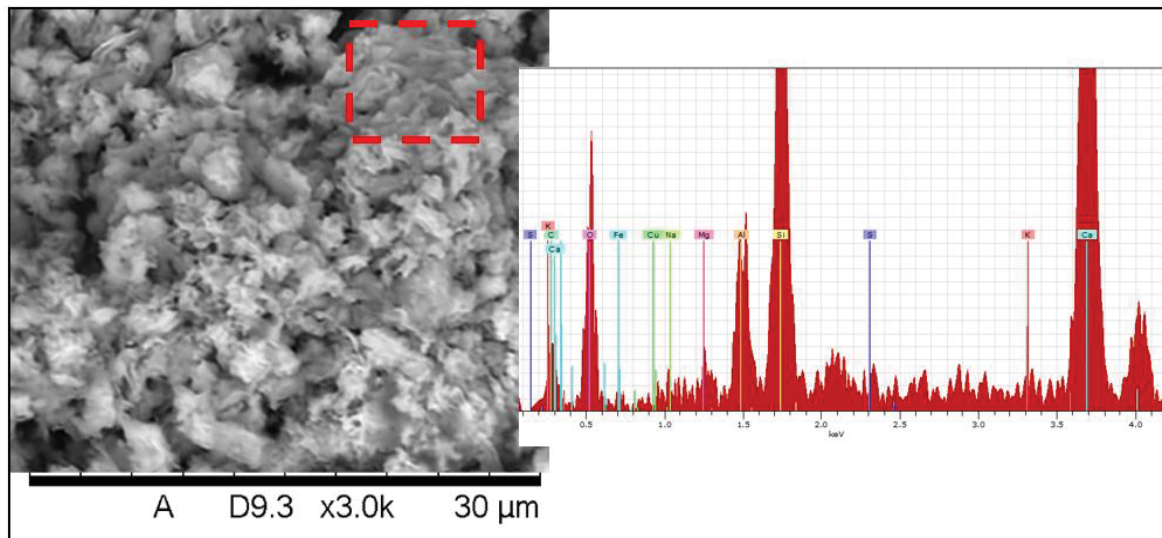


Figure 6.50 Observation au MEB et analyse X de la montmorillonite recouverte de carbonate de calcium, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

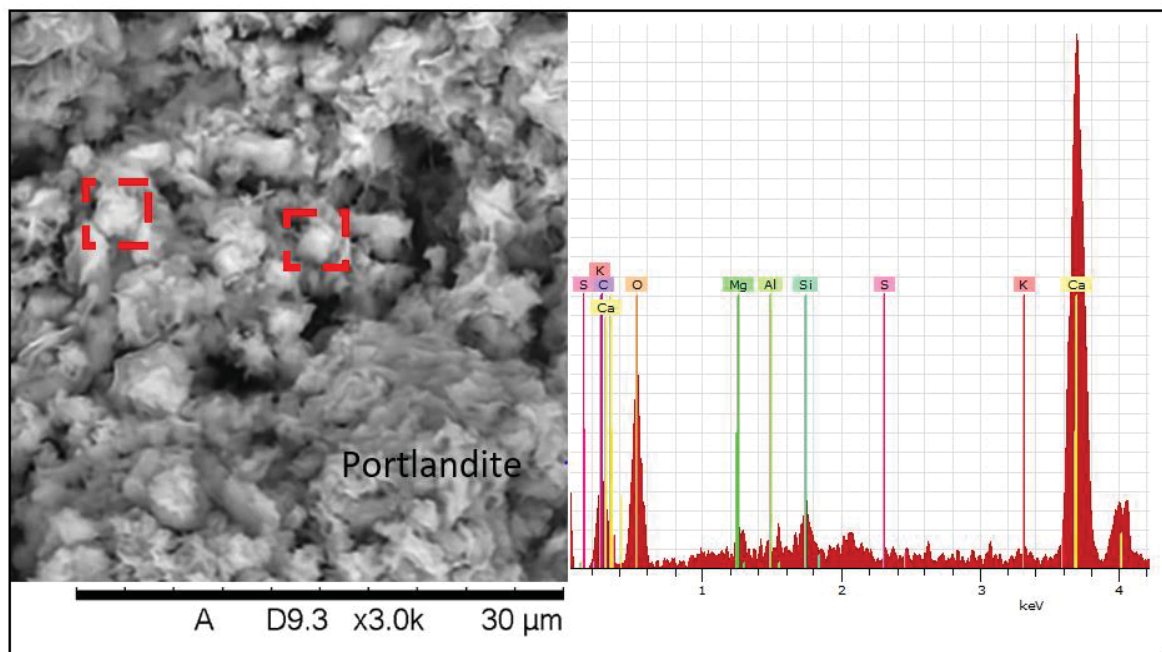


Figure 6.51 Observation au MEB et analyse X du carbonate de calcium, matériau avec bentonite soumis à une carbonatation accélérée (B-CA)

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37(7), 1619-1627.
- AFNOR. (2006). Characterization of waste-Leaching behaviour tests-Influence of pH on leaching with initial acid/base addition. *European standard, CEN/TS 14429*, 25 p.
- Al-Hammood, A. A., Frayyeh, Q. J., & Abbas, W. A. (2021). Raw bentonite as supplementary cementitious material—a review. Dans *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1795, pp. 012018).
- Allison, J., Brown, D., & Novo-Gradac, K. (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3. 0 user's manual. *GA: US Environmental Protection Agency*.
- Al-Shahrani, S. S. (2014). Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite. 53(1), 205-211.
- Al-Tabbaa, A., & Stegemann J. (2005). Stabilisation/solidification treatment and remediation network reports (STARNET 1-7). *British National Reports*.
- Ann, K. Y., Moon, H. Y., Kim, Y. B., & Ryou, J. (2008). Durability of recycled aggregate concrete using pozzolanic materials. *Waste Management*, 28(6), 993-999.
- Anna, B., Kleopas, M., Constantine, S., Anestis, F., & Maria, B. (2014). Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. *Environmental Earth Sciences*, 73(9), 5435-5444.
- Antemir, A., Hills, C. D., Carey, P. J., Gardner, K. H., Bates, E. R., & Crumbie, A. K. (2010). Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 65-73.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution (2nd edition)*, Balkema.
- ASTM C125-07. (2007). Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates. *ASTM International: West Conshohocken, PA, USA*.
- ASTM C618. (2019). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. *ASTM International: West Conshohocken, PA, USA*.

- ASTM International. (2007). Standard practice for making and curing concrete test specimens in the laboratory. *International standard, ASTM C192-07, West Conshohocken (PA): ASTM*, 8 p.
- Auroy, M. (2014). *Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires* (Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Paris, France).
- Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Charpentier, T., Moskura, M., & Bourbon, X. (2018). Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research*, 109, 64-80.
- Baston, G. M. N., Clacher, A. P., Heath, T. G., Hunter, F. M. I., Smith, V., & Swanton, S. W. (2012). Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel dissolution and pH buffering in a cementitious near field. *Mineralogical Magazine*, 76(8), 3045-3053.
- Batchelor, B. (1998). Leach Models for Contaminants Immobilized by pH-Dependent Mechanisms. *Environmental Science and Technology-Washington DC-*, 32(11), 1721-1726.
- Bendjama, A. (1981). *Étude des bentonites algériennes* (Alger, École Nationale Polytechnique).
- Bensted, J. (1998). 14 - Special Cements. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 783-840. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S. p., Newman, P., & Verburg, R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content Physical, chemical, and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, 29(5), 719-725.
- Berber, H., Tamm, K., Leinus, M.-L., Kuusik, R., Tõnsuaadu, K., Paaver, P., & Uibu, M. (2020). Accelerated carbonation technology granulation of industrial waste: Effects of mixture composition on product properties. *Waste Management & Research*, 38(2), 142-155.
- Bertos, M. F., Simons, S. J., Hills, C. D., & Carey, P. J. (2004). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 193-205.
- Bethke, C. M., & Yeakel, S. (2014). The Geochemist's Workbench, Release 10.0. Essentials Guide. *Aqueous solution, LLC, Champaign*.
- Bhatty, J. I., Marijnissen, J., & Reid, K. J. (1985). Portland cement production using mineral wastes. *Cement and Concrete Research*, 15(3), 501-510.

- Bibi, I., Singh, B., & Silvester, E. (2014). Dissolution kinetics of soil clays in sulfuric acid solutions: Ionic strength and temperature effects. *Applied Geochemistry*, 51, 170-183.
- Blezard, R. G. (1998). 1 - The History of Calcareous Cements. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 1-23. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Bogue, R. H. (1955). *The chemistry of portland cement* (2d éd.). New York: Reinhold Pub. Corp.
- Bonen, D., & Sarkar, S. L. (1995). The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. *Cement and Concrete Research*, 25(7), 1423-1434.
- Borges, P. H. R., Costa, J. O., Milestone, N. B., Lynsdale, C. J., & Streatfield, R. E. (2010). Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 284-292.
- Bouazza, D., Miloudi, H., Adjdir, M., Tayeb, A., & Boos, A. (2018). Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. *Applied Clay Science*, 151, 118-123.
- Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., Filippidis, A., & Betsiou, M. (2015). Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono-and multi-metal systems. *Environmental Earth Sciences*, 73, 5435-5444.
- Bruice, P. Y. (2007). *Organic chemistry, Chapter 1. Electronic Structure and Bonding - Acids and Bases*. (5e éd.).
- Bukowski, J. M., & Berger, R. L. (1979). Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates. *Cement and Concrete Research*, 9(1), 57-68.
- Burden, D. (2006). *The Durability of Concrete Containing High Levels of Fly Ash* (University of New Brunswick).
- Castellote, M., Fernandez, L., Andrade, C., & Alonso, C. (2009). Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Materials and Structures*, 42(4), 515-525.
- Castetbon, A., Corrales, M., Potin-Gauthier, M., & Astruc, M. (1991). Etude cinétique de la complexation du cuivre en milieu hydrogénocarbonate par électrochimie. *Journal of Water Science*, 4, 239-252.
- Cazalet, M. L. (2012). *Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques*.

(Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-INSA de Lyon, Villeurbanne, France).

- CEAEQ : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2015). Détermination de la conductivité : méthode électrométrique, MA. 115 – Cond. 1.1, rév. 1. *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques*, 9 p.
- Cerato, A. B. P. D., Tabet, W. E. P. D., Elwood Madden, A. S. P. D., & Jentoft, R. E. P. D. (2018). Characterization of Hydration Products' Formation and Strength Development in Cement-Stabilized Kaolinite Using TG and XRD. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(10).
- Chandra, S., & Flodin, P. (1987). Interactions of polymers and organic admixtures on Portland-cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 17, 875-890.
- Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., & Jullien, A. (2010). Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 18(5), 478-485.
- Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., & Jennings, H. M. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1499-1519.
- Chen, Q., Zhang, L., Ke, Y., Hills, C., & Kang, Y. (2009b). Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge. *Chemosphere*, 74(6), 758-764.
- Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D., Yang, X. M., & Carey, P. (2009a). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 29, no 1, 390-403.
- Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L., & Glasser, F. P. (2001). Stabilization of chloro-organics using organophilic bentonite in a cement-blast furnace slag matrix. *Waste Management*, 21(7), 651-660.
- Cnudde, V., Cwirzen, A., Masschaele, B., & Jacobs, P. J. S. (2009). Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Engineering Geology*, 103(3), 76-83.
- Cocke, D. L. (1990). The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. *Journal of Hazardous Materials*, 24(2), 231-253.
- Collier, N. C., Milestone, N. B., Hill, J., & Godfrey, I. H. (2006). The disposal of radioactive ferric floc. *Waste Management*, 26(7).

- Conner, J. R., & Hoeffner, S. L. (1998). The History of Stabilization/Solidification Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(4), 325-396.
- Conner, J. R., Li, A., & Cotton, S. (1990). Stabilization of hazardous waste landfill leachate treatment residue. *Journal of Hazardous Materials*, 24(2), 111-121.
- Corvec, G., Turcry, P., Aît-Mokhtar, A., Artoni, R., & Patrick, R. (2022). *Influence de la température sur la carbonatation des granulats de béton recyclés* présentée à 4e conférence internationale francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité, IMT Mines Alès; LMGC; LIFAM, Montpellier.
- Dai, L., & Deng, X. X. (2014). The Relationship between Calcium Hydroxide Concentration in Pore Solution and the Strength of Stabilized Soils. *Advanced Materials Research*, 989-994, 19-22.
- Dassekpo, J.-B. M., Ning, J., & Zha, X. (2018). Potential solidification/stabilization of clay-waste using green geopolymer remediation technologies. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 684-693.
- De Windt, L., Deneele, D., & Maubec, N. (2014). Kinetics of lime/bentonite pozzolanic reactions at 20 and 50 °C: Batch tests and modeling. *Cement and Concrete Research*, 59, 34-42.
- De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E., & Pellegrini, D. (2008). Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, 295-305.
- Demdoun, A. (2019). *Comportement hydrique et mécanique d'un mélange de Bentonite - Sable Calcaire -Tuf : Application à la conception des Installations de Stockage des Déchets (ISD)*. (Université de Laghouat).
- Dermatas, D. (1995). Ettringite-Induced Swelling in Soils: State-of-the-Art. *Appl. Mech. Rev*, 48(10), 659-673.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*, 7(2).
- Dheilly, R. M., & Tudo, J. (1996). Étude du système CaO-H₂O-CO₂ pour un stockage optimal de la chaux.
- Dimirkou, A., Ioannou, A., & Doula, M. (2002). Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97(1), 37-61.

- Dong, B.-q., Qiu, Q.-w., Xiang, J.-q., Huang, C.-j., Xing, F., Han, N.-x., & Lu, Y.-y. (2014). Electrochemical impedance measurement and modeling analysis of the carbonation behavior for cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 54, 558-565.
- Driscoll, C. T., & Schecher, W. D. (1990). The chemistry of aluminum in the environment. *Environmental Geochemistry and Health: Official Journal of the Society for Environmental Geochemistry and Health*, 12(1-2), 28-49.
- Drouet, E. (2010). *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques* (Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan - ENS Cachan, Cachan, France).
- Du, Y.-J., Wei, M.-L., Reddy, K. R., & Wu, H.-l. (2016). Effect of carbonation on leachability, strength and microstructural characteristics of KMP binder stabilized Zn and Pb contaminated soils. *Chemosphere*, 144, 1033-1042.
- Duggan, A. R., McCabe, B. A., Goggins, J., & Clifford, E. (2020). Stabilisation for peat improvement: Extent of carbonation and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*, 271.
- Dunster, A. M. (1989). An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 2, 99-106.
- Duprat, F., Vu, N. T., & Sellier, A. (2014). Accelerated carbonation tests for the probabilistic prediction of the durability of concrete structures. *Construction and Building Materials*, 66, 597-605.
- Dutta, J., & Mishra, A. K. (2016). Influence of the presence of heavy metals on the behaviour of bentonites. *Environmental Earth Sciences*, 75(11), 993.
- Edmeades, R. M., & Hewlett, P. C. (1998). 15 - Cement Admixtures. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 841-905. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Eglinton, M. (1998). 7 - Resistance of Concrete to Destructive Agencies. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 299-342. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- El Bedoui, S. (2016). *Influence de la carbonatation sur le relargage de l'arsenic et du plomb et sur les propriétés chimiques et minéralogiques des matrices cimentaires*. (Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure, Montréal, Canada).

- El Bedoui, S., Duhaime, F., & Dubé, J.-S. (2017). *Influence of carbonation on the release of arsenic and lead from cementitious matrices*, présenté à GeoOttawa, Ottawa.
- El Bedoui, S., Duhaime, F., & Dubé, J.-S. (2018). *Impact of carbonation on chemical and mineralogical properties of stabilized and solidified matrices*, présenté à GeoEdmonton, Edmonton.
- El-Hassan, H., & Shao, Y. (2015). Early carbonation curing of concrete masonry units with Portland limestone cement. *Cement and Concrete Composites*, 62, 168-177.
- Fernández, R., Ruiz, A., & Cuevas, J. (2016). Formation of C-A-S-H phases from the interaction between concrete or cement and bentonite. *Clay Minerals*, 51(2), 223-235.
- Fidjestøl, P., & Lewis, R. (1998). 12 - Microsilica as an Addition. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 679-712. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Frías, M., & Goñi, S. (2013). Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements. *Composites Part B: Engineering*, 48, 122-128.
- Galan, I., Andrade, C., & Castellote, M. (2013). Natural and accelerated CO₂ binding kinetics in cement paste at different relative humidities. *Cement and Concrete Research*, 49, 21-28.
- Gallucci, E., & Scrivener, K. (2007). Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 492-501.
- Garrabrants, A. C., Sanchez, F., & Kosson, D. S. (2004). Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation. *Waste management (New York, N.Y.)*, 24(1), 19-36.
- Garrabrants, A. C., Sanchez, F., & Kosson, D. S. (2004). Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation. *Waste Management*, 24(1), 19-36.
- Gasparatos, D. (2022). *Soil Contamination by Heavy Metals and Metalloids* [Version WorldCat.org]. Basel: MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Gawel, K., Wenner, S., & Edvardsen, L. (2021). Effect of carbonation on bulk resistivity of cement/carbon nanofiber composites. *Construction and Building Materials*, 305, 124794.
- Geetanjali, D., Andry, R., Lucile, S., Francesca, L., & Dimitri, D. (2022). Carbonation investigation on atmospherically exposed lime-treated silty soil. 17.

- Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, P., Philippe, V., Colàs, E., Gailhanou, H., & Duro, L. (2014). Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry*, 49.
- Gitipour, S., Bowers, M., & Bodocsi, A. (1998). The Use of Modified Bentonite for Removal of Aromatic Organics from Contaminated Soil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, 191-198.
- Glasser, F. P. (1993). Chemistry of cement-solidified waste forms *In: RD. Spence Chemistry, Microstructure of Solidified Waste Forms*. Lewis Publishers, Baton Rouge, LA, 1-40.
- Glasser, F. P. (1997). Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *Journal of Hazardous Materials*, 52(2), 151-170.
- Glasser, F. P. (1998). 5 - The Burning of Portland Cement. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 195-240. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Gong, F., Zhang, D., Sicat, E., & Ueda, T. (2014). Empirical Estimation of Pore Size Distribution in Cement, Mortar, and Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(7), 04014023.
- Goñi, S., & Guerrero, A. (2003). Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. *Cement and Concrete Research*, 33(1), 21-26.
- Grim, R. E., & Guven, N. (1978). *Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses*. (Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co.).
- Groves, G. W., Rodway, D., & Richardson, I. G. (1990). The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3, 117-125.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 46-58.
- Habte, L., Shiferaw, N., Thriveni, T., Mulatu, D., Lee, M.-h., Jung, S.-h., & Ahn, J. W. (2020). Removal of Cd(II) and Pb(II) from wastewater via carbonation of aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ derived from eggshell. *Process Safety and Environmental Protection*, 141, 278-287.
- Halim, C. E., Amal, R., Beydoun, D., Scott, J. A., & Low, G. (2004). Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement and Concrete Research*, 34(7), 1093-1102.

- Hani, H. (2009). The analysis of inorganic and organic pollutants in soil with special regard to their bioavailability. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 39, 197-208.
- Harris, A. W., Manning, M. C., Tearle, W. M., & Tweed, C. J. (2002). Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels. *Cement and Concrete Research*, 32(5), 731-746.
- HazDat. (2004). Toxicological Profile for Copper (Draft for Public Comment). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*.
- Hewlett, P. C. (2004). Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Special Cement*, 783-840.
- Hewlett, P. P. C. (1998). Preface. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Hong, S.-Y., & Glasser, F. P. (2002). Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina. *Cement and Concrete Research*, 32(7), 1101-1111.
- Houst, Y. (1993). Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie.
- Hyvert, N., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P., & Francisco, P. (2010). Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 40(11), 1582-1589.
- Jackson, P. J. (1998). 2 - Portland Cement: Classification and Manufacture. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 25-94. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Jin, F., Wang, F., & Al-Tabbaa, A. (2016). Three-year performance of in-situ solidified/stabilised soil using novel MgO-bearing binders. *Chemosphere*, 144, 681-688.
- Johannesson, B. r., & Utgenannt, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 925-931.
- Johnson, D. C., Macleod, C., Carey, P., & Hills, C. (2003). Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation. *Environmental Technology*, 24, 671-678.
- Katsioti, M., Katsiotis, N., Rouni, G., Bakirtzis, D., & Loizidou, M. (2008). The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals. *Cement and Concrete Composites*, 30(10), 1013-1019.
- Keshavarzi, A., Kumar, V., Ertunç, G. n., & Brevik, E. C. (2021). Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals contamination: an appraisal based on the

- Tellus soil survey. *Environmental Geochemistry and Health : Official Journal of the Society for Environmental Geochemistry and Health*, 43(5), 2121-2142.
- Kim, J.-S., Youm, K. S., Lim, J.-H., & Han, T.-S. (2020). Effect of carbonation on cement paste microstructure characterized by micro-computed tomography. *Construction and Building Materials*, 263.
- Kißling, P., Lübkeermann-Warwas, F., Mundstock, A., Lohaus, L., Haist, M., Caro, J., & Bigall, N. (2022). Is freeze-drying an alternative to solvent exchange for the hydration stop of cementitious suspensions? *Cement and Concrete Research*, 159, 106841.
- Klich, I., Batchelor, B., Wilding, L. P., & Drees, L. R. (1999). Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes. *Cement and Concrete Research*, 29(9), 1433-1440.
- König, C. (2006). Silice, eau, minéraux et roches. Repéré à <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-coeur-silice-silex-wafer-567/page/4/>
- Korichi, S. (2006). Étude de l'activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes. Application à l'adsorption de l'Uranium. (Mémoire, École Nationale Polytechnique, Algérie).
- Kraepiel, A. M. L., Keller, K., & Morel, F. o. M. M. (1999). A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. *Journal of Colloid And Interface Science*, 210(1), 43-54.
- Kulik, D. A., & Kersten, M. (2001). Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems: II, End-Member Stoichiometries of Ideal Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(12), 3017-3026.
- Lammertijn, S., & De Belie, N. (2008). Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash concrete. *Magazine of Concrete Research*, 60(7), 535-545.
- Lange, L. C., Poole, A. B., & Hills, C. D. (1996). The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste Management*, 16(8).
- Lea, F. M. (1970). The chemistry of cement and concrete. *Chemical Publication*, p. 727.
- Lee, H. K., Nam, I.-W., Tafesse, M., & Kim, H.-K. (2019). Fluctuation of electrical properties of carbon-based nanomaterials/cement composites: Case studies and parametric modeling. *Cement and Concrete Composites*, 102, 55-70.
- Li, J.-S. (2019). *Evolution mechanism on structural characteristics of lead-contaminated soil in the solidification/stabilization.*

- Li, L. (2003). Multi-component of heavy metal contaminants adsorptivity and compatibility onto variable charge clay mineral. *Clay Science*, 12, 73-80.
- Li, W., Ni, P., & Yi, Y. (2019). Comparison of reactive magnesia, quick lime, and ordinary Portland cement for stabilization/solidification of heavy metal-contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 671, 741-753.
- Li, X., & Ling, T.-C. (2020). Instant CO₂ curing for dry-mix pressed cement pastes: Consideration of CO₂ concentrations coupled with further water curing. *Journal of CO₂ Utilization*, 38, 348-354.
- Liang, K., Zeng, X., Zhou, X., Qu, F., & Wang, P. (2017). A new model for the electrical conductivity of cement-based material by considering pore size distribution. *Magazine of Concrete Research*, 69, 1-12.
- Lima, A. T., Loch, J. P. G., & Kleingeld, P. J. (2010). Bentonite electrical conductivity: a model based on series-parallel transport. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(6), 1061-1068.
- Liu, J., Xu, D., Xiong, L., Hills, C., Carey, P., & Gardner, K. (2008). Comparison of properties of traditional and accelerated carbonated solidified/stabilized contaminated soils. *Journal of Environmental Sciences*, 20(5), 593-598.
- Liu, L., Ji, Y., Gao, F., Zhang, L., Zhang, Z., & Liu, X. (2021). Study on high-efficiency CO₂ absorption by fresh cement paste. *Construction and Building Materials*, 270.
- Liu, S., Jing, C., Korfiatis, G. P., & Meng, X. (2006). Leaching behaviour of Cr(III) in stabilized/solidified soil. *Chemosphere*, 64, 379-385.
- Lo Irene, M. C., Luk Alex, F. T., & Yang, X. (2004). Migration of Heavy Metals in Saturated Sand and Bentonite/Soil Admixture. *Journal of Environmental Engineering*, 130(8), 906-909.
- Loretta Y, L. I. (2003). Multi-component of heavy metal contaminants adsorptivity and compatibility onto variable charge clay mineral. *Clay Science*, 12(2), 73-80.
- Lothenbach, B., & Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2).
- Luo, S., Guo, M.-Z., & Ling, T.-C. (2022). Mechanical and microstructural performances of fly ash blended cement pastes with mixing CO₂ during fresh stage. *Construction and Building Materials*, 358, 129444.

- Macias, A., Kindness, A., & Glasser, F. P. (1997). Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes: Chromium. *Cement and Concrete Research*, 27(2), 215-225.
- Macphee, D. E., & Lachowski, E. E. (1998). 3 - Cement Components and Their Phase Relations. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)* (pp. 95-129). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Maiti, S., Malik, J., Prasad, B., & Minocha, A. K. (2022). Solidification/stabilisation of Pb (II) and Cu (II) containing wastewater in cement matrix. *Environmental Technology*, 1-13.
- Malamis, S., & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 428-461.
- Malviya, R., & Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 267-276.
- Mansour, M. S., Abadlia, M., Jauberthie, R., Molez, L., Messaoudene, I., & Rangeard, D. (2010), Pouzzolanicité de la cendre volcanique de Béni Saf. Congrès International sur les Matériaux de l'Environnement, 8 p.
- Massazza, F. (1998). 10 - Pozzolana and Pozzolanic Cements. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 471-635. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Masterton, W. L., & Hurley, C. N. (2015). *Chemistry: Principles and Reactions*. Cengage Learning.
- Medeiros-Junior, R. A., & Lima, M. G. (2016). Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement. *Construction and Building Materials*, 107, 11-16.
- Mehta, P. K., & Gjörv, O. E. (1982). Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. *Cement and Concrete Research*, 12(5), 587-595.
- Mesboua, N., Benyounes, K., & Benmounah, A. (2018). Study of the impact of bentonite on the physico-mechanical and flow properties of cement grout. *Cogent Engineering*, 5(1), 144-252.
- Metalssi, O. O., Aït-Mokhtar, A., Turcry, P., & Ruot, B. (2012). Consequences of carbonation on microstructure and drying shrinkage of a mortar with cellulose ether. *Construction and Building Materials*, 34, 218-225.

- Miragliotta, R. g., Dumargue, P., & Université de La, R. (2000). Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : prise en compte des effets de paroi.
- Mo, L., Zhang, F., & Deng, M. (2015). Effects of carbonation treatment on the properties of hydrated fly ash-MgO-Portland cement blends. *Construction and Building Materials*, 96, 147-154.
- Mo, L., Zhang, F., Deng, M., & Panesar, D. K. (2016). Effectiveness of using CO₂ pressure to enhance the carbonation of Portland cement-fly ash-MgO mortars. *Cement and Concrete Composites*, 70, 78-85.
- Moon, D. H., Dermatas, D., & Menounou, N. (2004). Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment*, 330(1), 171-185.
- Morandeau, A. (2013). *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. (Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Paris, France).
- Morandeau, A., Thiéry, M., & Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 56, 153-170.
- Moranville-Regourd, M. (1998). 11 - Cements Made From Blastfurnace Slag. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 637-678. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Moudilou, E. (2000). *Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires*. (Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France).
- Murat, M., & Sorrentino, F. (1996). Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and Concrete Research*, 26(3), 377-385.
- Mustăţea, G., Belc, N., Ungureanu, E. L., Lăcătuşu, R., Petre, J., & Pruteanu, A. (2019). Heavy metals contamination of the soil – water – vegetables chain in the Ilfov region. *E3S Web of Conferences*, 112.
- Muthu, M., Santhanam, M., & Kumar, M. (2018). Pb removal in pervious concrete filter: Effects of accelerated carbonation and hydraulic retention time. *Construction and Building Materials*, 174, 224-232.
- Nakarai, K., & Yoshida, T. (2015). Effect of carbonation on strength development of cement-treated Toyoura silica sand. *Soils and Foundations*, 55(4), 857-865.

- Namoulniara, D. K. (2015). *Étude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker* (Université de La Rochelle).
- Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K., & Takebe, T. (1992). Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22(1), 6-14.
- Odler, I. (1998). 6 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 241-297. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Pabst, W., & Gregorova, E. (2007). Characterization of particles and particle systems. *ICT Prague*, 122, 122.
- Papadakis, V. G. (2000). Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 291-299.
- Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., & Fardis, M. N. (1991). Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*, 46(5), 1333-1338.
- Paria, S., & Yuet, P. K. (2006). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14(4), 217-255.
- Parkhurst, D., & Appelo, T. (2000). User's guide to PHREEQC (Version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Dept. Int., U.S. Geol. Surv., Techniques of Water-Resources Investigation, Report*, 99-4259.
- Peyronnard, O., Blanc, D., Benzaazoua, M., & Moszkowicz, P. (2009). Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis: Part II: Use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification. *Cement and Concrete Research*, 39(6), 501-509.
- Peyronnard, O. (2008). *Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux : application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques*. (Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France).
- Pigeon, M., (1981). Composition et hydratation du ciment Portland. *Séminaire progrès dans le domaine du béton*, Québec, 36-72.

- Pihlajavaara, S. E. (1968). Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. *Matériaux et Construction*, 1(6), 521-527.
- Pomakhina, E., Deneele, D., Gaillot, A., Paris, M. and Ouvrard, G. (2012). (29)Si solid state NMR investigation of pozzolanic reaction occurring in lime-treated Ca-bentonite. *Cement and Concrete Research*, 42(4), 626.
- Popov, N., Rončević, S., Duduković, N., Krčmar, D., Mihaljev, Ž., Živkov Baloš, M., & Đorđievski, S. (2021). Ex situ remediation of sediment from Serbia using a combination of electrokinetic and stabilization/solidification with accelerated carbonation treatments. *Environmental science and pollution research international*, 28(12), 14969-14982.
- Prabhu, P., & Prabhu, B. (2018). A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water using Natural/ Modified Bentonite. *MATEC Web of Conferences*, 144.
- Promentilla, M. A., Sugiyama, T., Hitomi, T., & Takeda, N. (2008). Characterizing the 3D Pore Structure of Hardened Cement Paste with Synchrotron Microtomography. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 6, 273-286.
- Ramadji, C., Messan, A., Sore, S. O., Prud'homme, E., & Nshimiyimana, P. (2022). Microstructural Analysis of the Reactivity Parameters of Calcined Clays. *Sustainability*, 14(4).
- Ranaivomanana, H. (2010). *Transfert dans le milieu poreux réactifs non saturés : Application à la cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires par carbonatation*. (Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, Toulouse, France).
- Rémillard, J. (2012). *Influence de l'altération physique sur les caractéristiques physico-chimiques de monolithes de sols contaminés traités par stabilisation/solidification au ciment*. (Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure, Montréal, Canada).
- Roy, A., Eaton, H. C., Cartledge, F. K., & Tittlebaum, M. E. (1992). Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. *Environmental Science & Technology*, 26(7), 1349-1353.
- Sakai, E., Miyahara, S., Ohsawa, S., Lee, S.-H., & Daimon, M. (2005). Hydration of fly ash cement. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1135-1140.
- Santos, K. R. d., Silva, J. S., Gonçalves, J. P., & Andrade, H. M. C. (2021). Stabilization/Solidification of Toxic Elements in Cement Pastes Containing a Spent FCC Catalyst. *Water, Air, & Soil Pollution: An International Journal of Environmental Pollution*, 232(2).

- Šavija, B., & Luković, M. (2016). Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*, 117, 285-301.
- Scaife, J. F. (1957). The Solubility of malachite. *Canadian Journal of Chemistry*, 35(11), 1332-1340.
- Scrivener, K., Snellings, R., & Lothenbach, B. (2016). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*.
- Scrivener, K. L., & Capmas, A. (1998). 13 - Calcium Aluminate Cements. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 713-782. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Sen, T. K., & Gomez, D. (2011). Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, 267(2), 286-294.
- Sha, F., Li, S., Liu, R., Li, Z., & Zhang, Q. (2018). Experimental study on performance of cement-based grouts admixed with fly ash, bentonite, superplasticizer and water glass. *Construction and Building Materials*, 161, 282-291.
- Sharma, D., & Goyal, S. (2018). Accelerated carbonation curing of cement mortars containing cement kiln dust: An effective way of CO_2 sequestration and carbon footprint reduction. *Journal of Cleaner Production*, 192, 844-854.
- Sims, I., & Brown, B. (1998). 16 - Concrete Aggregates. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 907-1015. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Slegers, P. A., & Rouxhet, P. G. (1976). Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 6(3), 381-388.
- Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., Dhandapani, Y., Durdziński, P., . . . Lothenbach, B. (2018). Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test. *Materials and Structures*, 51.
- Sobiecka, E., Obraniak, A., & Antizar-Ladislao, B. (2014). Influence of mixture ratio and pH to solidification/stabilization process of hospital solid waste incineration ash in Portland cement. *Chemosphere*, 111, 18-23.
- Sobti, J., & Singh, S. K. (2017). Sorption behaviour of heavy metals in sand-bentonite-coal ash mixes for use as a liner material in landfills. *International Journal of Geotechnical Engineering*, 13(5), 411-424.

- Somerville, P. G. (1998). Foreword. Dans P. C. Hewlett (Éd.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Sora, I. N., Pelosato, R., Botta, D., & Dotelli, G. (2002). Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9), 1463-1473.
- Souchu, P. (2014). Pouzzolanicité, activité pouzzolanique et hydraulicité. Repéré à <http://doc.lerm.fr/pouzzolanicite-activite-pouzzolanique-et-hydraulicite/>
- Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2008). Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2), 172-184.
- Stiff, M. J. (1971). Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water. *Water Research*, 5(5), 171-176.
- St-Laurent, S., Burelle, S., & Ouellette, H. (2012). Lignes directives sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs*.
- Sweeney, R. E. H., & Univ., L. (2001). *Accelerated Carbonisation of Solidified Hazardous Wastes*.
- Sweeney, R. E. H., Hills, C. D., & Buenfeld, N. R. (1998). Investigation into the Carbonation of Stabilised/Solidified Synthetic Waste. *Environmental Technology*, 19(9), 893-902.
- Targan, Ş., Olgun, A., Erdogan, Y., & Sevinc, V. (2002). Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement and concrete. *Cement and Concrete Research*, 32(10), 1551-1558.
- Teghidet, H. (2012). *Étude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique : Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite*. (Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France).
- Thiery, M. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*. (Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, Paris, France).
- Thomas, M. (2013). *Supplementary cementing materials in concrete*. CRC press. (Boca Raton: Taylor & Francis Group).

- Todaro, F., De Gisi, S., & Notarnicola, M. (2020). Contaminated marine sediment stabilization/solidification treatment with cement/lime: leaching behaviour investigation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(17), 21407-21415.
- Tognonvi, M. T. (2009). *Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique*.
- Tran, T. S., Dinh, V. C., Nguyen, T. A. H., & Kim, K.-W. (2022). Soil contamination and health risk assessment from heavy metals exposure near mining area in Bac Kan province, Vietnam. *Environmental Geochemistry and Health: Official Journal of the Society for Environmental Geochemistry and Health*, 44(4), 1189-1202.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Urase, T., Salequzzaman, M., Kobayashi, S., Matsuo, T., Yamamoto, K., & Suzuki, N. (1997). Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level. *Water Science and Technology*, 36(12), 349-356.
- Valls, S., & Vázquez, E. (2001). Accelerated carbonatation of sewage sludge–cement–sand mortars and its environmental impact. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1271-1276.
- Van der Lee, J., & DeWindt, L. (2002). CHES Tutorial and Cookbook. Updated for Version 3.0. *École des Mines de Paris, Fontainebleau, France*.
- Van Gerven, T., Moors, J., Dutré, V., & Vandecasteele, C. (2004). Effect of CO₂ on leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash. *Cement and Concrete Research*, 34(7), 1103-1109.
- Vénuat, M. (1978). *Relation entre la carbonatation du béton et les phénomènes de corrosion des armatures du béton* (Annales ITBTP, pp.42-47).
- Vernet, C. (1992). *Stabilité chimique des hydrates-Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques. La durabilité des bétons*. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Vhahangwele, M., & Mugeru, G. W. (2015). The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4A), 2416-2425.

- Villain, G., Thiery, M., & Platret, G. (2007). Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1182-1192.
- Vitale, E., Deneele, D., & Russo, G. (2020). Effects of carbonation on chemo-mechanical behaviour of lime-treated soils. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment: The official journal of the IAEG*, 80(3), 2687-2700.
- Walton, J. C., Bin-Shafique, S., Smith, R. W., Gutierrez, N., & Tarquin, A. (1997). Role of Carbonation in Transient Leaching of Cementitious Wasteforms. *Environmental Science & Technology - Washington, D.C*, 31(8), 2345-2349.
- Wang, J., Xu, H., Xu, D., Du, P., Zhou, Z., Yuan, L., & Cheng, X. (2019). Accelerated carbonation of hardened cement pastes: Influence of porosity. *Construction and Building Materials*, 225, 159-169.
- Wang, T., Huang, H., Hu, X., Fang, M., Luo, Z., & Guo, R. (2017). Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate. *Chemical Engineering Journal*, 323, 320-329.
- Whittle, A., & Dyson, A. (2002). The Fate of Heavy Metals in Green Waste Composting. *The Environmentalist*, 22.
- Wolery, T. (1992). EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0).
- Wu, B., & Ye, G. (2017). Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. *Construction and Building Materials*, 145, 52-61.
- Yang, X., Luk, A. F. T., & Lo, I. M. C. M. A. (2004). Migration of Heavy Metals in Saturated Sand and Bentonite/Soil Admixture. *Journal of Environmental Engineering*, 130(8), 906-909.
- Younsi, A. (2011). *Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales*. (Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, Rochelle, France).
- Zhan, B. J., Xuan, D. X., Poon, C. S., Shi, C. J., & Kou, S. C. (2018). Characterization of C-S-H formed in coupled CO₂-water cured Portland cement pastes. *Materials and Structures*, 51(4), 92.
- Zhang, D., Ghoulah, Z., & Shao, Y. (2017). Review on carbonation curing of cement-based materials. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 119-131.

- Zhen, I. (2017). Effect of carbonation mixing on CO₂ uptake and strength gain in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29.
- Zhu, C., & Anderson, G. (2002). *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge: Cambridge University Press.