

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PAR ARTICLE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
Sarra EL BEDOUI

INFLUENCE DE LA CARBONATATION SUR LE RELARGAGE DE L'ARSENIC ET
DU PLOMB ET SUR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES DES
MATRICES CIMENTAIRES

MONTREAL, LE 30 SEPTEMBRE 2016

©Tous droits réservés, Sarra El Bedoui, 2016

©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

CE RAPPORT DE MEMOIRE A ETE EVALUE

PAR UN JURY COMPOSE DE :

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

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

M. Yannic A. Éthier, président du jury
Département de génie de la construction 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

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

LE 22 SEPTEMBRE 2016

A L'ECOLE DE TECHNOLOGIE SUPERIEURE

REMERCIEMENTS

Il m'est agréable de rendre hommage à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur et mon co-directeur de recherche, messieurs François Duhaimé et Jean-Sébastien Dubé, pour leur aide technique et matérielle, leur encouragement et leurs conseils constructifs. Je les remercie également pour le temps qu'ils m'ont consacré tout au long de ma période de recherche et pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'offrant l'occasion de réaliser ce travail.

Je remercie également madame Mirela Sona, collègue au Laboratoire de géotechnique et de génie géoenvironnemental (LG2), de m'avoir donné l'occasion de profiter de ses connaissances et de ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé dans mon volet expérimental. Elle n'a jamais manqué de patience à mon égard.

Je suis reconnaissante envers les techniciens de l'application technologique et informatique de l'ETS et l'UQAM, messieurs Sébastien Ménard, Michaël Dubois, Alexis Vadeboncoeur et Gwenaël Chamoulaud, pour leur soutien technique et pratique lors de mes essais expérimentaux, leur disponibilité, leur compréhension et leurs judicieux conseils.

J'exprime ma profonde gratitude à mes amies et mes collègues, Wafaa Baabou, Hanen Mkacher et Selma Daalach, pour leur support moral et leur compagnie tout au long de ma maîtrise.

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. Un grand merci à mon mari qui était toujours là à m'encourager et m'aider à surmonter les obstacles. 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.

INFLUENCE DE LA CARBONATATION SUR LE RELARGAGE DE L'ARSENIC ET DU PLOMB ET SUR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES DES MATRICES CIMENTAIRES

Sarra EL BEDOUI

RÉSUMÉ

La contamination des sols est un enjeu important qui constitue une vraie menace pour la santé humaine. La stabilisation/solidification (S/S) est une technique de traitement des sols contaminés qui consiste à ajouter un liant hydraulique, la plupart du temps du ciment Portland, dans le sol contaminé. Cette technique transforme les contaminants mobiles en formes plus stables. Bien que son efficacité ait été démontrée, cette méthode n'est pas fréquemment utilisée au Québec, entre autres à cause du potentiel d'altération des sols S/S à long terme qui demeure méconnu. Ce projet porte sur la carbonatation des sols S/S, soit la réaction de la matrice cimentaire avec le CO₂ atmosphérique, un des phénomènes qui peut affecter les performances à long termes des sols S/S. On s'intéresse particulièrement à l'impact de la carbonatation sur le relargage de l'arsenic et du plomb des matrices cimentaires et sur l'évolution de la minéralogie et les caractéristiques chimiques de ces matériaux suite à ce phénomène.

Des essais de lixiviation en batch, basés sur l'équilibre thermodynamique, ont été utilisés pour évaluer la solubilité de ces métaux lourds en fonction du pH et au pH naturel des matrices non carbonatées et carbonatées. L'analyse thermogravimétrique, la phénolphtaléine et l'analyse par diffraction des rayons X ont été utilisées pour suivre l'évolution de la carbonatation au cours du temps et son effet sur les propriétés chimiques et minéralogiques des monolithes. Les résultats obtenus montrent que la carbonatation provoque la diminution du pH des matériaux S/S et la transformation complète de la portlandite et partielle des C-S-H en carbonate de calcium. Suite à la carbonatation, la dissolution de ces hydrates de ciment, qui jouent un rôle important dans la rétention des métaux lourds, cause le relargage de l'arsenic immobilisé par le traitement S/S sur tout l'intervalle du pH. Le plomb, quant à lui, est fixé davantage par la carbonatation.

Mots clés : stabilisation/solidification, carbonatation, métaux lourds, relargage, arsenic, plomb, carbonate de calcium, pH.

INFLUENCE OF CARBONATION ON THE RELEASE OF ARSENIC AND LEAD AND ON CHEMICAL AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATRICES

Sarra EL BEDOUI

ABSTRACT

Soil contamination is an important issue that poses a real threat to human health. The stabilization/solidification (S/S) technique consists in adding a hydraulic binder, usually Portland cement, to the contaminated soil. This technique transforms mobile contaminants in more stable phases. Even if its efficiency has been demonstrated, this technique is seldom used in Quebec, among others because the potential long term behaviour of S/S soils remains uncertain. This project is centered on carbonation of S/S soils, the reaction of cement phases with atmospheric CO₂, one of the phenomena that can influence the long term performances of S/S soils. We are particularly interested in the impact of carbonation on the release of arsenic and lead from cementitious matrix and the evolution of the mineralogy and chemical characteristics of these materials due to carbonation.

Batch leaching tests, based on thermodynamic equilibrium, were used to evaluate the solubility of these heavy metals as a function of pH and at the natural pH of the non-carbonated and carbonated matrices. The thermogravimetric analysis (TGA), phenolphthalein and X-ray diffraction analysis (XRD) were used to follow the progress of carbonation with time and its effect on the monoliths' chemical and mineralogical properties. The obtained results showed that the carbonation caused the decrease of pH of the S/S materials and the complete and partial transformation of the portlandite and C-S-H respectively to calcium carbonate. Following carbonation, the dissolution of these cement hydrates, which played an important role in the retention of heavy metals, led to the release of the arsenic immobilized by the S/S treatment over the entire pH range. Lead, on the contrary, was less mobile after carbonation.

Keywords: stabilization/solidification, carbonation, heavy metals, release, arsenic, lead, calcium carbonate, pH.

3.3	Étude minéralogique et tests appropriés	38
3.3.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	38
3.4	Conclusions	40
CHAPITRE 4	INFLUENCE OF CARBONATION ON THE RELEASE OF ARSENIC AND LEAD AND ON CHEMICAL AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATRICES	43
4.1	Introduction	44
4.2	Methodology	46
4.2.1	Materials	46
	4.2.1.1 Sand	46
	4.2.1.2 Cement	47
	4.2.1.3 Contaminants	48
4.2.2	Preparation of S/S matrices	48
4.2.3	Accelerated carbonation process	50
4.2.4	Equilibrium-based leaching tests	53
	4.2.4.1 Water leaching test	53
	4.2.4.2 Acid/Basic neutralization capacity test (ANC/BNC)	54
4.2.5	Thermogravimetric analysis (TGA)	55
4.2.6	Phenolphthalein : colored indicator	56
4.2.7	X-ray powder diffraction (XRD)	56
4.3	Results and discussion	56
4.3.1	Buffering capacity of S/S matrices	56
4.3.2	Lead and arsenic release in S/S materials as a function of pH	60
4.3.3	Matrix water leaching	62
4.3.4	Thermogravimetric analysis (TGA) results	66
4.3.5	Identification of mineral phases by X-ray powder diffraction (XRD)	73
4.4	Conclusions	76
CONCLUSION	78
RECOMMANDATIONS	81
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau	2.1 Récapitulatif du mécanisme réactionnel de carbonatation de la portlandite	17
Tableau 2.2	Volume molaire de la portlandite, de la calcite, de la vatérite et de l'aragonite.....	23

Tableaux de l'article :

Table 4.1	Sand densities and water absorption rate	47
Table 4.2	Chemical compositions and characteristics of Portland cement.....	47
Table 4.4	Mixing proportions for the monolith contaminated with arsenic	48
Table 4.5	Mixing proportions for the monolith contaminated with lead.....	49
Table 4.7	Amounts of portlandite (CH) and calcium carbonate (CC).....	72

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 2.1	Image représentative des trois types de phases dans un milieu poreux....14
Figure 2.2	Proportions des éléments carbonatés H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction de la variation du pH.....15
Figure 2.3	Phénomène de la carbonatation des matrices cimentées16
Figure 2.4	Représentation du coefficient de diffusion du CO_2 en fonction de la porosité Φ et du taux de saturation S20
Figure 2.5	Influence de l'humidité relative sur le taux de carbonatation21
Figure 2.6	Vue générale de la porosité au sein d'échantillons (a) non carbonaté, (b) carbonaté.....23
Figure 2.7	Solubilité du calcium en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée.....27
Figure 2.8	Solubilité du sodium en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée27
Figure 2.9	Solubilité du potassium en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée28
Figure 2.10	Solubilité et relargage du plomb en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée29
Figure 2.11	Solubilité et relargage de l'arsenic en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée30
Figure 2.12	Relargage cumulatif de l'arsenic en fonction du pourcentage en CO_2 et de l'humidité relative.....31
Figure 2.13	Relargage cumulatif du plomb en fonction du pourcentage en CO_2 et de l'humidité relative.....31
Figure 3.1	Appareil d'analyse thermogravimétrique36
Figure 3.2	Schématisation du principe de la diffractométrie des Rayons X39
Figure 3.3	Exemple de diffractogramme d'une matrice cimentée non carbonatée et carbonatée40
Figure 4.1	Grading curve of the sand.....46

Figure 4.2	Schematic diagram of the accelerated carbonation device	51
Figure 4.3	Experimental setup for accelerated carbonation	53
Figure 4.4	Acid/base neutralizing capacity of (a) arsenic contaminated matrix for NC S/S AsM and Carb S/S AsM, and (b) lead contaminated matrix for NC S/S PbM and Carb S/S PbM at an LS ratio of 10 mL/g	59
Figure 4.5	Release of contaminants as function of leachate pH: (a) arsenic for NC S/S AsM and Carb S/S AsM, (b) lead for NC S/S PbM and Carb S/S PbM....	60
Figure 4.6	Release of contaminants as a result of the water leaching tests for different carbonation durations, non-carbonated matrices and material exposed to ambient air: (a) arsenic, (b) lead	64
Figure 4.7	Effect of phenolphthalein on non-carbonated (NC) and carbonated (C) cement matrices after: (a) 3 days, (b) 7 days, (c) 14 days, (d) 28 days of carbonation.....	65
Figure 4.8	TGA results : Mass loss for the arsenic contaminated matrix before carbonation due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and the decarbonation of calcite	68
Figure 4.9	TGA results : Mass loss for the arsenic contaminated matrix due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and decarbonation of calcite : after (a) 0.5 days, (b) 14 days, (c) 28 days of carbonation	69
Figure 4.10	TGA results : Mass loss for the lead contaminated matrix before carbonation due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and the decarbonation of calcite	70
Figure 4.11	TGA results : Mass loss for the lead contaminated matrix due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and decarbonation of calcite : after (a) 0.5 days, (b) 14 days, (c) 28 days of carbonation	71
Figure 4.12	Changes in proportions of CH, C-S-H and CC during the 28 days of carbonation.....	73
Figure 4.13	Diffractiongram of non-carbonated cement matrix contaminated with lead	75
Figure 4.14	Diffractiongram of carbonated cement matrix contaminated with lead	75
Figure 4.15	Diffractiongram of non-carbonated cement matrix contaminated with arsenic	75
Figure 4.16	Diffractiongram of carbonated cement matrix contaminated with arsenic...	76

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

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
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec
C-S-H	Silicate de Calcium Hydraté
DRX / XRD	Diffraction des Rayons X / X-Ray Diffraction
DTG / TGD	Dérivées Thermogravimétriques / Thermogravimetric Derivative
E/C	Eau/Ciment
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
GU	General Use
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
L/S / W/C	Liquide/Solide / Water/Cement
MEB / SEM	Microscopie Électronique à Balayage /Scanning Electron Microscopy
RH	Relative Humidity
SP	Poorly Sand
S/S	Stabilisation/Solidification
T	Temperature : Température
XRF	X-Ray Fluorescence : Fluorescence des Rayons X
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

C	Carbonated
Carb SR002.0	Matrice carbonatée selon le protocole SR002.0
Carb S/S AsM	Carbonated S/S matrix contaminated with arsenic
Carb S/S PbM	Carbonated S/S matrix contaminated with lead
CC	Carbonate de calcium
CH	Portlandite
C0	Pourcentage du CO ₂ dans l'atmosphère égal à 0 %
C100	Pourcentage du CO ₂ dans l'atmosphère égal à 100 %
D _{CO2}	Coefficient de diffusion du CO ₂
D ⁰ _{CO2}	Coefficient de diffusion hors du milieu poreux = 1,6.10 ⁻⁵ m ² .s ⁻¹ à 25° C
H100	Humidité relative égale à 100 %
H0	Humidité relative égale à 0 %
M _{CO2}	Masse molaire du dioxyde de carbone
M _{H2O}	Masse molaire de l'eau
n _{cc}	Quantité de matière du carbonate de calcium
n _{ch}	Quantité de matière de la portlandite
NC	Non-carbonated
NC S/S AsM	Non-carbonated S/S matrix contaminated with arsenic
NC S/S PbM	Non-carbonated S/S matrix contaminated with lead
S	Taux de saturation
SR002.0	Matrice non carbonatée selon le protocole SR002.0
% 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
2θ	Angle de diffraction des rayons X
Φ	Porosité

Notation cimentaire :

C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, S' = SO₄²⁻ et H = H₂O

INTRODUCTION

Avec la progression et le développement de l'économie mondiale, la teneur en métaux lourds dans le sol a progressivement augmenté au cours des dernières années, ce qui a entraîné une grave détérioration de l'environnement. Les causes de la contamination sont nombreuses, mais elles sont presque toujours reliées aux activités humaines telles que la production de déchets industriels, l'extraction de minerais, l'exploitation des ressources non renouvelables comme le pétrole, etc. La contamination des sols est devenue un enjeu majeur qui met en péril la santé humaine ainsi que la faune et la flore (Chao et al., 2014 ; Bozkurt et al., 2000).

Actuellement, un grand nombre de méthodes de traitement des sols contaminés ciblant l'extraction ou l'élimination des contaminants existent, mais beaucoup d'entre elles s'avèrent assez coûteuses. En revanche, la technique de Stabilisation/Solidification (S/S), largement appliquée dans les années 1970 pour le traitement des déchets dangereux (Conner, 1990), est efficace pour l'immobilisation des polluants, surtout les espèces inorganiques, et assez économique pour être utilisée avec de grands volumes de déchets (Lange et al., 1996b). Basée sur l'utilisation d'un liant hydraulique, souvent le ciment, la S/S incorpore physiquement les contaminants dans une masse durcie (solidification) et les convertit chimiquement en des formes moins solubles (stabilisation) (Antemir et al, 2010).

Néanmoins, la performance à long terme du traitement de stabilisation/solidification (S/S) des sols contaminés demeure une problématique dans le domaine de la réhabilitation des sites contaminés. En effet, bien que l'efficacité à court terme de cette technique ait été prouvée, la durabilité à long terme des monolithes peut être affectée par des altérations dont les plus conséquentes sont le gel/dégel, le mouillage/séchage, les pluies acides et la carbonatation atmosphérique (Antemir et al., 2010; Wang et al., 2016; Song et al., 2006 ; Klich et al., 1999).

Les données sur la performance à long terme de la stabilisation/solidification des sols contaminés demeurent limitées. Des techniques de microscopie optique et électronique à balayage (Klich et al., 1999), analytiques (la diffraction des rayons X (DRX) et la fluorescence des rayons X (XRF)) et des tests de lixiviation (Antemir et al., 2010) ont été utilisés pour évaluer le comportement à long terme des monolithes et leur durabilité.

Étant réputée comme le phénomène le plus courant qui attaque les matériaux cimentaires dans l'environnement, la carbonatation causée par le dioxyde de carbone présent dans l'air ou dissous dans la phase aqueuse fait l'objet de cette étude. Elle se traduit par la transformation des principaux hydrates du ciment soit la portlandite (Ca(OH)_2) et le silicate de calcium hydraté (C-S-H) en carbonate de calcium (CaCO_3). Ce phénomène peut avoir un impact significatif sur la composition de la matrice et le comportement lors de la lixiviation subséquente des déchets (Macias et al., 1997 ; cités par Garrabrants et al., 2004).

Certains travaux antérieurs montrent que la carbonatation du ciment peut avoir des effets bénéfiques sur la résistance à la compression, la perméabilité et la capacité de rétention de certains métaux (Zn, Pb, Ni et Cr) des matrices cimentaires (Lange et al., 1996a et Bertos et al., 2004). D'autres, en contrepartie, signalent des effets nuisibles de ce phénomène sur la lixiviation de certains contaminants tels que Ni, Cd, Hg, Pb et Co (Walton et al., 1997; cités par Chen et al., 2009b) et As (Garrabrants et al., 2004).

Par conséquent, une meilleure compréhension des effets de la carbonatation sur la composition chimique et les propriétés physiques de la matrice cimentaire est nécessaire pour mieux évaluer l'impact à long terme des conditions environnementales sur le comportement des contaminants.

Les hypothèses que cette étude cherche à vérifier sont :

- La carbonatation atmosphérique d'un sol contaminé traité par la stabilisation/solidification engendre le relargage de l'arsenic des matrices cimentaires et favorise la rétention du plomb;
- La dissolution des hydrates du ciment principalement la portlandite et les C-S-H cause la désorption de l'arsenic et donc l'augmentation de sa concentration suite à la carbonatation;
- La formation du carbonate de calcium est le produit de la carbonatation de la portlandite en premier lieu et de la décalcification des C-S-H en second lieu.

De ce fait, l'objectif principal de cette étude est de déterminer le rôle de carbonatation accélérée dans le relargage des métaux lourds (arsenic, plomb) et dans la dissolution des hydrates du ciment qui assurent la rétention des contaminants dans les sols traités par stabilisation/solidification. Nous avons opté pour une contamination par le plomb et l'arsenic car ils ont un comportement de lixiviation différent suite au phénomène de la carbonatation sans oublier qu'ils représentent les polluants les plus toxiques pour la santé humaine et les plus abondants.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres. Les trois premiers sont consacrés à une revue de la littérature pour la stabilisation/solidification, la carbonatation et les méthodes expérimentales qui peuvent être utilisées pour étudier la carbonatation. Le premier chapitre présente le principe de ce traitement, les mécanismes d'immobilisation des contaminants, l'hydratation du ciment ainsi que les agents qui influencent l'efficacité de cette technique et la solubilité des métaux lourds. Le second chapitre décrit le processus de la carbonatation des monolithes, les conditions qui affectent le taux de carbonatation et enfin les conséquences physiques et chimiques de ce processus sur les matériaux cimentaires. Le troisième chapitre est dédié à l'exposition détaillée des techniques de suivi de la carbonatation accélérée, des essais de lixiviation ainsi que des analyses minéralogiques qui ont été utilisés dans le volet expérimental de cette étude. Le dernier chapitre présente un article de revue rédigé dans le

cadre de cette recherche qui détaille le matériel utilisé, la méthodologie et les tests expérimentaux utilisés pour confirmer ou rejeter les hypothèses proposées. Il discute également des résultats obtenus et s'achève par une conclusion. Une conclusion générale clôt ce présent travail.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE PRINCIPE DE LA STABILISATION/SOLIDIFICATION

Afin de décontaminer les sols à degré de contamination élevé, plusieurs types de traitement peuvent être utilisés. Dans ce présent travail, nous nous intéressons à la stabilisation/solidification. Ce chapitre explique en premier lieu le principe de cette technique. Puis, il décrit les mécanismes de rétention des métaux ainsi que les phases minérales du ciment. Ensuite, il introduit les étapes et les réactions de l'hydratation du ciment. Enfin, ce chapitre traite l'impact des paramètres physicochimiques sur la solubilité des contaminants, le comportement des métaux lourds étudiés suite à ce traitement ainsi que les facteurs qui affectent la stabilisation/solidification.

1.1 Stabilisation/solidification

Beaucoup de techniques de traitement des sols contaminés ont comme principe d'extraire ou d'éliminer les contaminants. La stabilisation/solidification est une méthode de réhabilitation qui consiste plutôt à utiliser un liant hydraulique dans le but de minimiser la mobilité des contaminants, inhibant de ce fait leur migration dans l'environnement. On a donc un monolithe solide de structure rigide. La fixation des contaminants vise la plupart du temps à décroître le risque de contamination des eaux souterraines (St-Laurent et al., 2012). La stabilisation implique des réactions chimiques qui fixent les contaminants, en particulier la précipitation des polluants sous forme d'hydroxydes étant donné la forte basicité de la matrice cimentaire. En effet, ce phénomène permet de limiter la capacité de lixiviation du sol et ses caractéristiques nuisibles à l'environnement. Les espèces toxiques deviennent alors plus stables et moins mobiles et nocives. La solidification est un procédé qui encapsule physiquement les polluants dans une matrice cimentaire robuste et dure (monolithe) possédant une meilleure microstructure et une faible perméabilité (Conner et Hoeffner, 1998; Wiles, 1987).

Les monolithes formés par ce type de traitement ont toujours un caractère basique. Le pH naturel de l'eau des pores de ces matériaux cimentaires hydratés est le plus souvent entre 12,4 (pH de la précipitation de la portlandite) et 13.

L'accumulation des bases présentes dans la matrice (CaO , K_2O , Na_2O ,...) par rapport aux acides (Al_2O_3 , SiO_2 ,...) engendre cet aspect alcalin. Le pH peut atteindre 13,7 après la période de durcissement (Moudilou, 2000).

1.2 Mécanismes de rétention des métaux lourds

Le traitement de stabilisation/solidification favorise la mise en place de plusieurs mécanismes physico-chimiques contribuant à la fixation des polluants dont les plus importants sont les suivants :

- **Substitution** : Deux atomes de proportions semblables peuvent se substituer dans la matrice cimentaire. La substitution des aluminates, sulfates, fer et calcium par les métaux dans les phases minérales du ciment est possible (Bhatty et al., 1985);
- **Précipitation** : Il s'agit de la solidification des métaux lourds sous forme de complexes peu mobiles le plus souvent des hydroxydes métalliques (lorsque le pH de la solution est élevé ce qui le cas des matrices cimentaires), des sulfates, des carbonates ou des silicates. Dans la plupart des cas, ce mécanisme de rétention est le plus dominant dans les matériaux stabilisés/solidifiés (Hills et al., 1994; Conner et Hoeffner, 1998);
- **Adsorption** : On distingue l'adsorption physique et chimique. L'adsorption physique a lieu lorsque les polluants en solution s'attachent sur la surface des grains de sol. L'adsorption chimique, quant à elle, implique l'intervention des liaisons ioniques ou covalentes causant une grande affinité entre le polluant et la surface (Deschamps et al., 2006; Sigg et al., 2000). Ce mécanisme d'immobilisation s'avère important au niveau des phases minérales de ciment touchant notamment les C-S-H (Cocke, 1990);

- **Oxydoréduction** : Il s'agit du changement de l'état d'oxydation d'un élément par la perte (réduction) ou le gain (oxydation) d'un électron. Cette réaction, affectant certains contaminants plus que d'autres (l'arsenic par exemple), influence beaucoup la solubilité et la toxicité des métaux en fonction du pH (Johnson et al., 1989);
- **Encapsulation** : C'est un procédé de fixation physique qui a lieu pendant la phase de prise du ciment et qui consiste à la formation d'un obstacle par le matériau cimentaire limitant ainsi le déplacement des polluants (Rémillard, 2012).

1.3 Hydratation du liant hydraulique

1.3.1 Généralités sur les liants

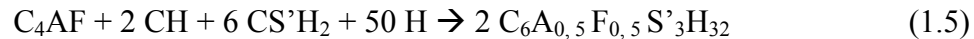
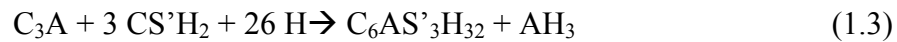
Afin de faciliter la lecture des équations et d'alléger le texte, nous avons opté pour la notation fréquemment utilisée dans le domaine du génie civil : C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, S' = SO₄²⁻ et H = H₂O. Le clinker représente le constituant majeur du ciment avec la présence d'une faible quantité de gypse. Il est le résultat de la combustion des roches calcaires en grande partie (Deschamps et al., 2006).

1.3.2 Hydratation du ciment

De nouvelles phases hydratées prennent place dans la matrice cimentaire suite à l'hydratation du ciment appelées communément les hydrates du ciment. Le processus de l'hydratation du ciment est une séquence de réactions chimiques complexes qui débutent dès le gâchage et qui durent dans le temps. Les hydrates ainsi formés sont à l'origine de la prise du ciment ainsi que la résistance et la dureté des monolithes (Glasser, 1997).

Les réactions chimiques responsables du durcissement du ciment sont les suivantes (Taylor et al., 1990; Lea, 1970; cités par Deschamps et al., 2006) :





Comme le montre l'équation 1.1, la réaction de l'alite (C_3S) avec l'eau produit du gel C-S-H et de la portlandite (CH). Selon Yousuf et al. (1995), lorsque le C_3S est en contact avec l'eau, une membrane de C-S-H se forme sur la surface des grains. Cette membrane se rompt et se reforme permettant un échange de H_2O et de Ca^{2+} . Par conséquent, un excès de portlandite (CH) va s'accumuler dans la partie fluide de la membrane. La bélite (C_2S), quant à elle, génère aussi du C-S-H et de la portlandite en contact avec l'eau (équation 1.2), mais avec des quantités plus faibles vu que cette réaction est plus lente (Chen et al., 2009a).

L'équation 1.3 nous indique que l'aluminate tricalcique (C_3A) forme avec le gypse de l'ettringite, soit le AFt (aluminate ferrite trisubstitué) de formule $\text{C}_6\text{AS}'_3\text{H}_{32}$. Cette phase minérale construit une membrane autour du grain hydraté ce qui empêche la diffusion d'ions de la solution vers le C_3A . Cette réaction se poursuit lentement par la rupture répétée et la régénération de ce revêtement jusqu'à ce que la solution environnante devienne appauvrie en gypse. Lorsque la formation d'ettringite n'est plus possible, un second minéral commence à précipiter sous forme de monosulfate en conséquence de la réaction de l'ettringite avec le C_3A anhydre (équation 1.4). On appelle cette phase le AFm (aluminate ferrite monosubstitué) de formule $\text{C}_4\text{AS}'\text{H}_{12}$ (Glasser et al., 1999).

L'hydratation de la ferrite (C_4AF) en présence de gypse donne des produits similaires à ceux de C_3A , soit l'ettringite, mais beaucoup plus lentement et avec la substitution partielle de Al^{3+} par Fe^{3+} (équation 1.5). Il y'a donc une certaine compétition entre l'aluminate et la ferrite pour la consommation du sulfate afin de produire de l'ettringite. Le taux d'action des phases de ciment est classé comme suit par Chen et al. (2009a) : $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$.

Par conséquent, les hydrates produits lors de la prise du liant hydraulique sont (Chen et al., 2009a) :

- 60 à 70% de silicates de calcium hydratés amorphes C-S-H : N'ayant pas une structure cristalline, Hong et Glasser (2002) ont confirmé que ce gel possède un potentiel important d'immobilisation des métaux lourds par adsorption ou substitution. En effet, pour un rapport de $\text{Ca/Si} < 1$, la surface de cet hydrate se charge négativement captant ainsi les cations. De plus, cette phase favorise la résistance du ciment contre les attaques acides (Antemir et al., 2010);
- 20 à 25% de portlandite (CH) cristallisant en plaquettes hexagonales dans le monolithe;
- 5 à 15% d'ettringite (AFt) et monosulfate (AFm) : Ce sont des produits de l'hydratation des aluminates et des ferrites qui jouent un rôle important dans la rétention des contaminants, particulièrement par substitution. Se formant d'une manière précoce, l'ettringite cristallise en forme d'aiguilles. Le monosulfate, quant à lui, est un hydrate hexagonal (Benzaazoua et al., 1999).

1.4 Impact des propriétés physicochimiques sur la solubilité des métaux lourds

La solubilité des métaux lourds est étroitement liée au pH de la solution de la matrice cimentaire qui représente un marqueur de la situation environnementale. D'après Lions (2004; cité par Deschamps et al., 2006), les hydrates du ciment se dissolvent d'une façon considérable lorsque le pH est faible (solution acide) provoquant la libération des métaux cationiques (Pb^{2+} , As^{3+} ...) et la rétention des métaux anioniques.

Puis, la solubilité décroît avec l'élévation du pH en passant par un minimum et s'élève de nouveau au pH alcalin. Dépendamment du pH, l'oxydoréduction affecte également la solubilité et la toxicité de certains métaux en changeant leur état d'oxydation.

1.5 Métaux lourds étudiés

Le comportement des métaux lourds étudiés dans ce mémoire (arsenic et plomb) suite au traitement S/S est le suivant :

- **Arsenic** : La solubilité de l'arsenic dépend de son état d'oxydation et du pH. Ce contaminant se trouve souvent dans le sol en trois états d'oxydation : +3 (arsénite), +5 (arséniate) et -3. Les C-S-H peuvent adsorber les ions As^{3+} de manière significative, mais ce potentiel devient faible lorsque le ratio Ca/Si croît (Stronach et al., 1997). En consommant les ions calcium, la précipitation des ions As^{3+} sous forme de calcium-arsénite ($CaHAsO_3$) est possible, ce qui les rend plus stables et moins solubles (Kinner et al., 1992). En conditions oxydantes, l'arsénite peut s'oxyder en arséniate. Les ions As^{5+} ainsi formés peuvent produire un complexe d'arséniate de calcium ($Ca_3(AsO_4)_2$), très peu mobile, et de fer (III) (Yousuf et al., 1998);
- **Plomb** : On distingue deux états d'oxydation pour le plomb : +2 et +4. Ce contaminant peut former des composés de sulfate ou de carbonate immobiles et très peu solubles (Cartledge et al., 1990; Cocke & Mollah, 1993). D'autres composés peuvent être formés tels le litharge (PbO) ou l'hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$). Les phases minérales du ciment comme les C-S-H et l'ettringite ont le pouvoir de substituer le plomb au calcium ou de le piéger (Deschamps et al., 2006). Le plomb est présent, dans la plupart des cas, sous une forme très soluble à des pH très acides ou très basiques (Meyer, 2003).

1.6 Facteurs influençant la stabilisation/solidification

Avant de commencer la stabilisation/solidification des sols contaminés, il faut prendre en considération les facteurs qui affectent l'efficacité de ce traitement dont les principaux sont :

- La température : Les températures extrêmes (basse ou élevée) peuvent être nuisibles au traitement (Kielsen, 1996; Escalante-Garcia and Sharp, 1998a; 1998b; Escalante-Garcia et al., 1999; cités par Chen et al., 2009a);
- La taille des particules : La procédure et les proportions du mélange du traitement changent selon la granulométrie du sol contaminé (Glasser, 1997); une analyse granulométrique s'avère alors nécessaire avant de traiter les déchets;
- La présence d'agents accélérateurs ou retardateurs : Les contaminants peuvent favoriser ou non la prise du ciment et le durcissement de la matrice cimentaire (Ortego et al., 1989; Hills et al., 1994; Hills and Pollard, 1997; cités par Chen et al., 2009a);
- Le taux d'humidité : Pour une hydratation complète du ciment, il faut conserver le mélange sol contaminé/ciment à une humidité relative très élevée pendant au moins 28 jours (Garrabrants et al., 2004; Chen et al., 2009b);
- La grandeur de la surface du monolithe formé augmente le taux d'hydratation du ciment et donc le développement de la résistance initiale (Glasser, 1997);
- La quantité de l'oxyde de calcium (CaO) détermine la thermodynamique et la cinétique de la formation du gel C-S-H (Dweck and Buchler, 2000; Hill and Sharp, 2002; Dweck et al., 2003; cités par Chen et al., 2009a).

En tenant compte de ces facteurs, nous pouvons assurer la performance de la stabilisation/solidification à court terme. Cependant, plusieurs types de dégradation peuvent affecter l'efficacité de cette technique à long terme dont la carbonatation est l'altération la plus fréquente qui attaque les monolithes (Macias et al., 1997; cités par Sanchez et al., 2004).

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE CARBONATATION

Plusieurs dégradations naturelles peuvent attaquer les sols S/S comme les cycles de gel/dégel et de mouillage/séchage, les pluies acides et la carbonatation atmosphérique (Antemir et al., 2010; Wang et al., 2016; Song et al., 2006; Klich et al., 1999). Nous nous intéressons dans ce travail à l'influence de la carbonatation sur la durabilité des matrices cimentaires et sur le relargage des métaux lourds.

Dans ce chapitre, on présente d'abord le processus de la carbonatation des monolithes. Ensuite, on aborde les facteurs qui influencent le degré de formation des carbonates de calcium dans les matériaux cimentaires. Enfin, l'impact de la carbonatation sur la composition chimique, le comportement de lixiviation des métaux lourds à long terme ainsi que la structure physique de la matrice est également décrit.

2.1 Phénomène de la carbonatation

La carbonatation est considérée comme la réaction chimique la plus commune qui influence la performance des matériaux cimentés dans l'environnement (Macias et al., 1997; cité par Sanchez et al., 2004). Les espaces vides se trouvant au sein du ciment hydraté se remplissent en premier lieu d'eau (eau résiduelle non utilisée par les réactions d'hydratation). Lorsque le ciment sèche à l'air libre, il s'appauvrit en eau et l'air remplit partiellement les pores (figure 2.1).

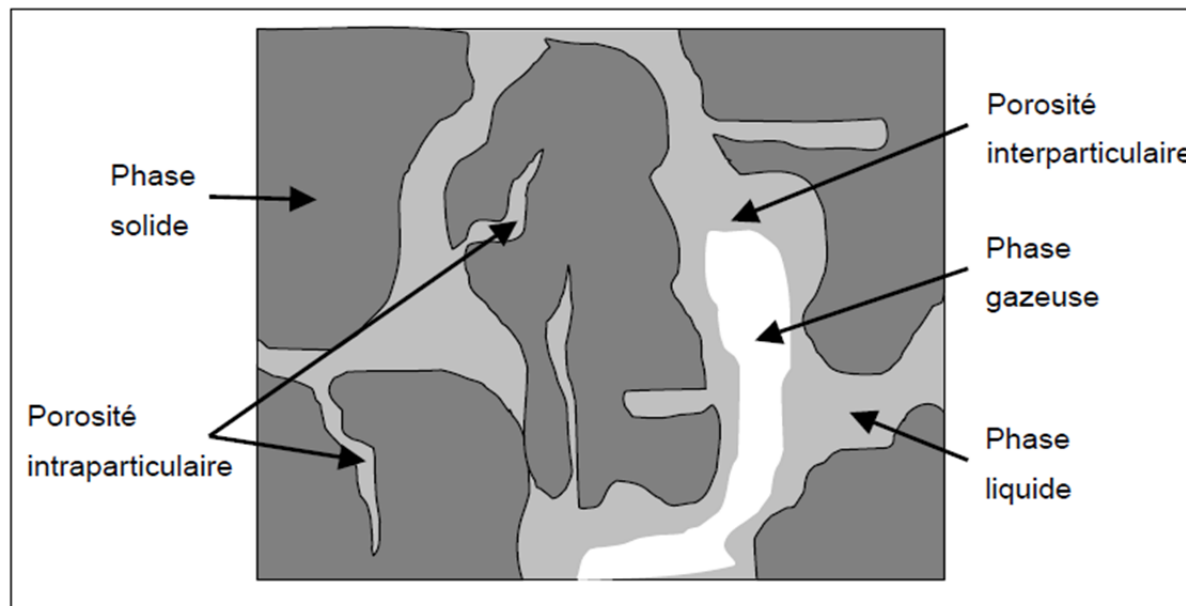


Figure 2.1 Image représentative des trois types de phases dans un milieu poreux
Tirée de Peyronnard (2008)

Le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère peut alors diffuser à travers la phase gazeuse dans les pores du ciment et se dissoudre dans la solution interstitielle. Comme le montre la figure 2.2, le CO_2 dissout passe de la forme H_2CO_3 (acide carbonique) à HCO_3^- (ion bicarbonate) puis à CO_3^{2-} (ion carbonate) qui est la forme la plus abondante lorsque le pH est compris entre 10 et 14. En effet, quand une solution est exposée au CO_2 atmosphérique, le gaz se dissout et absorbe de l'eau sous forme d'acide carbonique (H_2CO_3), selon la réaction 2.1 (Thiery, 2006) :



Ce diacide faible va se dissocier selon les deux réactions suivantes :



Le CO_2 provoque une baisse significative du pH et donc l'acidification du milieu par la consommation des ions OH^- présents dans la solution interstitielle lors de la dissolution (réactions 2.2 et 2.3). En effet, la solution interstitielle de la matrice cimentée passe d'un milieu très basique (pH proche de 13) à un milieu acide (pH inférieur à 9).

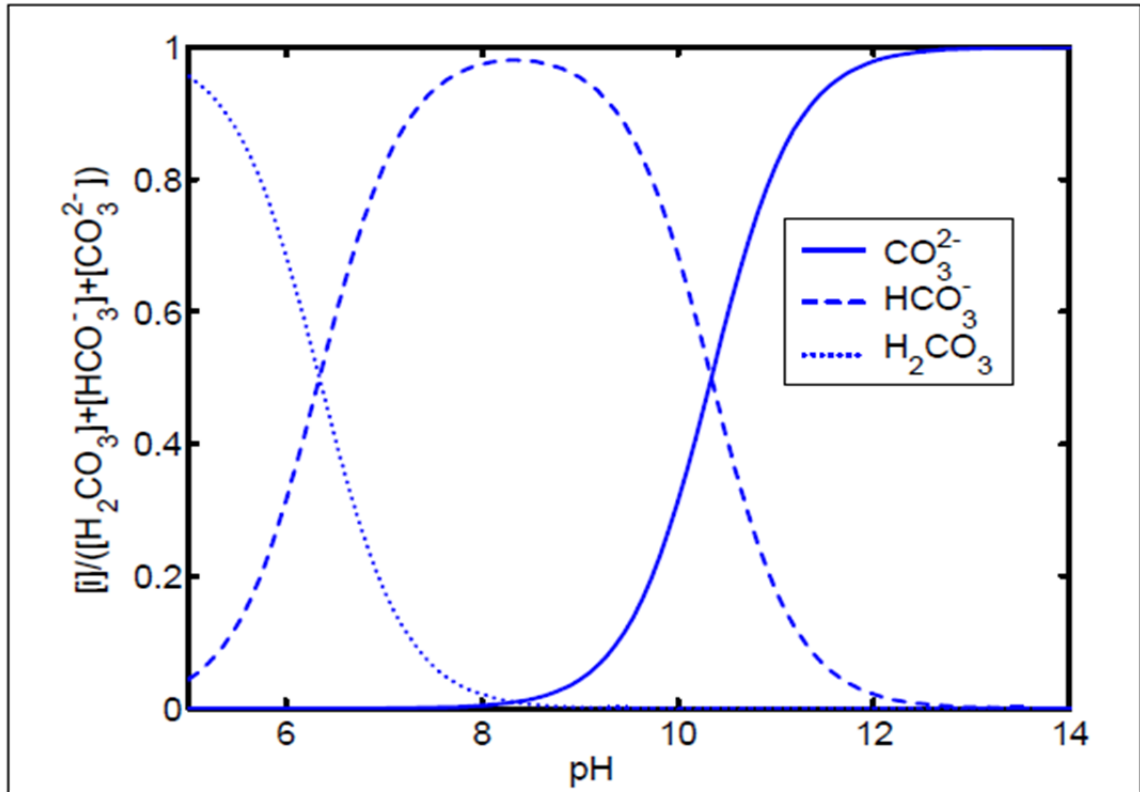


Figure 2.2 Proportions des éléments carbonatés H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction de la variation du pH
Tirée de Thiery (2006)

2.1.1 Dissolution de la portlandite

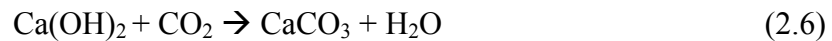
La diffusion du CO_2 atmosphérique dans la matrice cimentaire provoque l'acidification du milieu. Cette acidification entraîne la dissolution des hydrates du ciment, notamment la portlandite ($Ca(OH)_2$) en premier lieu, afin de restaurer l'alcalinité du milieu (effet tampon) en dégageant des ions hydroxyde (OH^-) selon la réaction suivante (Morandea et al., 2014) :



Les ions calcium (Ca^{2+}) ainsi formés diffusent en solution (figure 2.3) et réagissent avec les ions carbonates (CO_3^{2-}) pour produire du carbonate de calcium ($CaCO_3$) suivant la réaction 2.5 :



Dans le but de faciliter la compréhension du phénomène, la carbonatation de la portlandite peut s'écrire de la manière suivante :



Cette équation ne montre pas la dissolution de la portlandite ni la transformation du CO_2 gazeux en CO_3^{2-} aqueux en pénétrant dans le monolithe, mais elle nous révèle par contre le dégagement d'eau de structure par la carbonatation de la portlandite (Thiery, 2006).

L'implication des phases : gazeuse, aqueuse et solide dans le mécanisme de la carbonatation de la portlandite est bien claire dans la figure 2.3. En effet, le CO_2 pénètre à travers la phase gazeuse des pores, se dissout dans la phase aqueuse (solution interstitielle de la matrice) et réagit avec la phase solide (hydrates du ciment) pour produire du carbonate de calcium (CaCO_3).

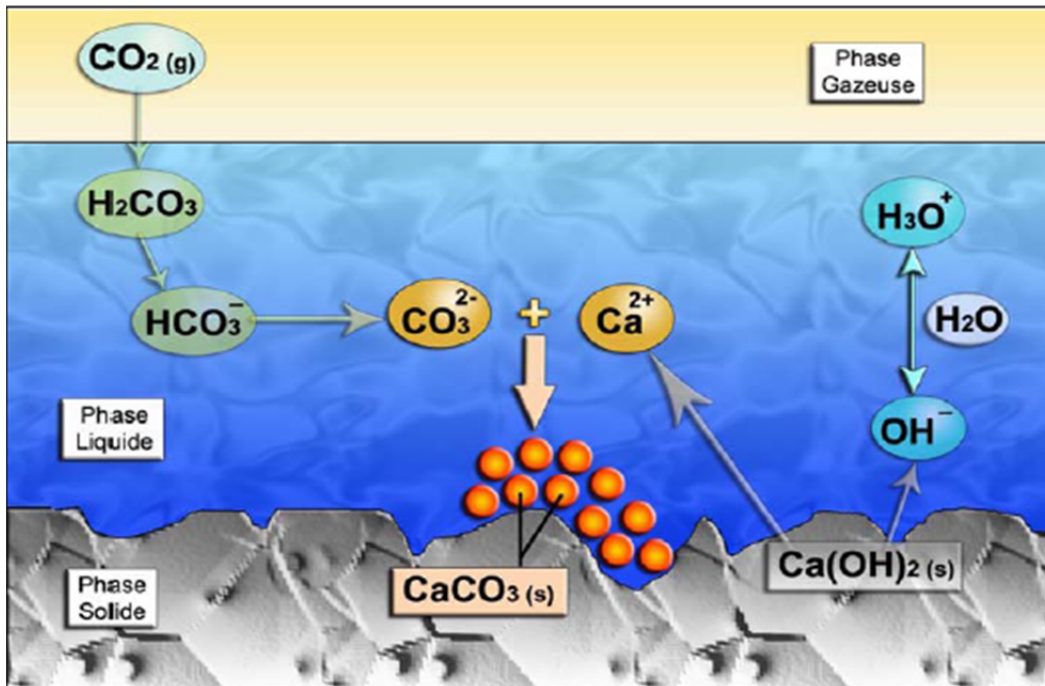


Figure 2.3 Phénomène de la carbonatation des matrices cimentées
Tirée de Thiery (2006)

Le tableau 2.1 récapitule le mécanisme réactionnel de la carbonatation de la portlandite considérée comme étant la matière carbonatable la plus importante des matériaux cimentaires :

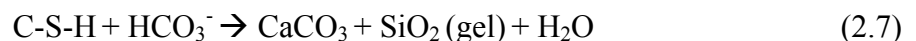
Tableau 2.1 Récapitulatif du mécanisme réactionnel de carbonatation de la portlandite
Adapté de Cowie et Glasser (1992)

Réactions	Constantes d'équilibre	Description
(2.1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	Log K = 0.94	Dissolution et passage du CO_2 atmosphérique à l'ion carbonate (CO_3^{2-})
(2.2) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Log K = 7.66	
(2.3) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Log K = -3.66	
(2.4) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	Log K = -5.19	Dissolution de la portlandite
(2.5) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s})$	Log K = 8.36	Formation du carbonate de calcium

2.1.2 Dissolution du C-S-H

La carbonatation est aussi supportée par la décalcification de l'hydrate C-S-H (Bonen and Surkar, 1995; Yousuf et al., 1993; Papadakis et al., 1989). En effet, la carbonatation du gel C-S-H aboutit à la formation de carbonates de calcium, de gel de silice et d'eau.

Les ions calcium sont retirés du C-S-H par le CO_2 pour précipiter avec les ions carbonates et former du carbonate de calcium ainsi que du gel silicaté insoluble et de l'eau, tandis que les anions silicates libérés peuvent être liés à d'autres silicates selon cette réaction (Bonen and Sarkar, 1995) :



La modélisation de la matière carbonatable dans les matrices cimentaires reste une problématique. Généralement, la carbonatation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est toujours prise en compte (Thiery, 2006; Morandeau et al., 2014; etc.). Ce n'est toutefois pas le cas pour les silicates de calcium hydratés (C-S-H), même si ceux-ci peuvent fixer une quantité de CO_2 qu'on ne peut pas toujours négliger.

En outre, l'effet de la carbonatation sur les monolithes s'estompe avec le temps et ce à cause de la formation progressive des carbonates de calcium et la libération de l'eau de structure qui engorge les pores réduisant ainsi la diffusion du CO₂ atmosphérique (Thiery, 2006).

2.1.3 Dissolution des aluminates

La carbonatation des aluminates hydratés (ettringite et monosulfate de calcium) génère des carbonates de calcium, des hydroxydes d'aluminium et de l'eau (Sauman et Lach, 1972; cités par Thiery, 2006). Les proportions de ces phases minérales dans le ciment hydraté sont faibles par rapport à celles du C-S-H et de la portlandite, mais leur carbonatation est rapide.

2.2 Facteurs influençant le taux de carbonatation

2.2.1 Réactivité du CO₂

Plusieurs facteurs influencent la réactivité du CO₂ et l'efficacité de la carbonatation des monolithes. En effet, la quantité et la composition des réactifs (solide, eau et CO₂) affectent considérablement la réactivité du système. Parmi ces facteurs, on trouve (Bertos et al., 2004):

- La composition du solide : Les matériaux doivent être inorganiques de nature et ils doivent contenir du calcium et/ou de la silice. Plus le matériau est riche en Ca, plus le taux de la carbonatation est élevé (Johnson, 2000). L'existence de certaines phases cimentaires et de métaux spécifiques dans le sol contaminé peut influencer le taux de carbonatation et la quantité de carbonate de calcium formé (Lange et al., 1996a);
- La quantité d'eau : L'eau est nécessaire pour la dissolution du CO₂, mais elle nuit à sa diffusion. Elle permet aussi l'arrachement de l'ion Ca²⁺ de la matrice qui va réagir pour former le CaCO₃. Cependant, une grande quantité d'eau limite la carbonatation à cause du blocage des pores dans le solide. En effet, lorsque les matériaux cimentaires sont saturés en eau (rapport entre le volume d'eau et le volume des vides, ou taux de saturation $S = 1$), la diffusion du CO₂ (g) à travers la

phase gazeuse ($1 - S = 0$) n'est plus possible. La carbonatation est alors limitée par la diffusion lente du CO_2 (aq) à travers la phase. Ainsi, ce processus ne peut se produire que sur la surface de ces matériaux du fait d'un comblement instantané des espaces vides par la précipitation de calcite. À l'opposé, si le taux de saturation est très faible ($S \rightarrow 0$), l'hydratation du CO_2 est freinée et la carbonatation des matrices cimentaires progresse très lentement;

- Par conséquent, un degré élevé de carbonatation est prévu lorsque les pores de la matrice sont partiellement remplis d'air. Le CO_2 atmosphérique peut alors diffuser à travers la phase gazeuse, se dissoudre dans la solution interstitielle et réagir avec les cations aqueux.

2.2.2 Diffusion du CO_2

Les facteurs qui ont un impact sur la diffusion du CO_2 dans le solide sont (Bertos et al., 2004):

- Taille du solide : Les granulats de petite taille montrent un degré élevé de carbonatation pour une teneur en eau optimale, car la surface qui va réagir avec le CO_2 est plus grande (Johnson et al., 2003). Ainsi, l'intensité de la carbonatation augmente sur un monolithe broyé sous forme de granulats de petite taille (<1 mm);
- Porosité et perméabilité : Ces deux paramètres, lorsqu'ils sont faibles sous l'effet d'une forte compaction, empêchent la diffusion du CO_2 . La carbonatation sera donc plus importante si le monolithe n'est pas compacté après le traitement et si la matrice cimentaire est poreuse et perméable.

L'expression du coefficient de diffusion du CO_2 la plus commune est la suivante (Papadakis et Vayenas, 1991) :

$$D_{\text{CO}_2} = D_{\text{CO}_2}^0 \phi^{2.74} (1 - S)^{4.20} \quad (2.8)$$

D_{CO_2} : coefficient de diffusion du CO_2

$D_{CO_2}^0$: coefficient de diffusion hors du milieu poreux = $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25° C

Φ : porosité

S : taux de saturation

Comme le montre l'expression précédente ainsi que la figure 2.4, la diffusion du CO_2 dans la matrice cimentaire est proportionnelle à la porosité et inversement proportionnelle au taux de saturation.

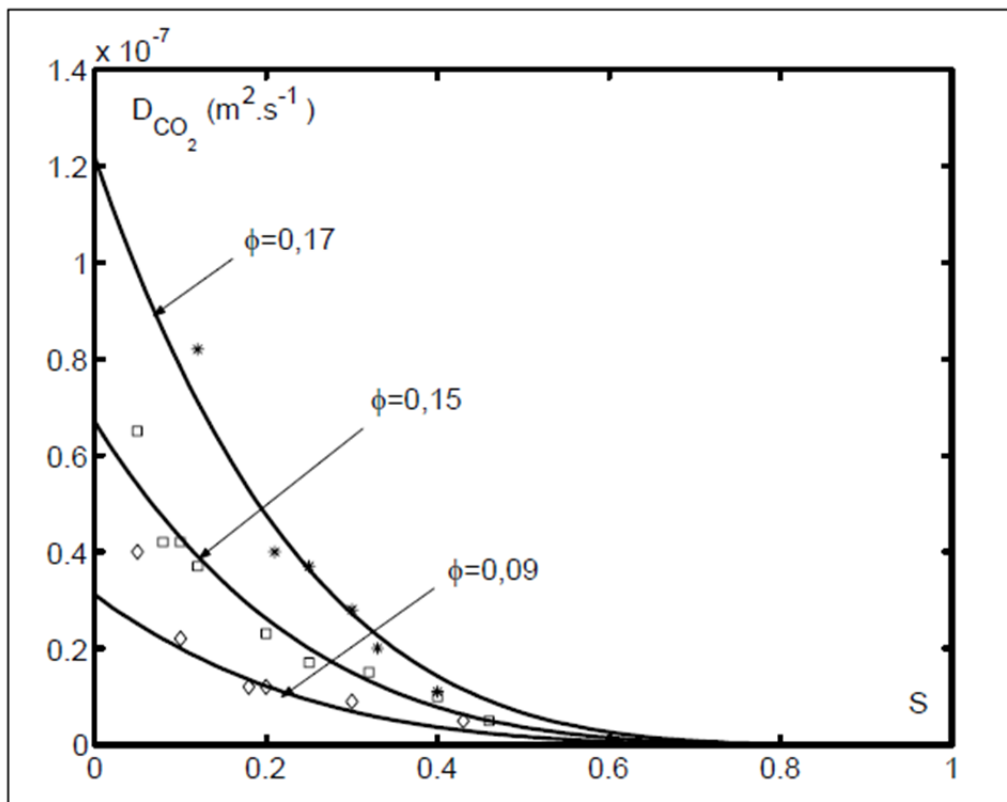


Figure 2.4 Représentation du coefficient de diffusion du CO_2 en fonction de la porosité Φ et du taux de saturation S
Tirée de Papadakis et Vayenas (1991)

2.2.3 Effets des conditions extérieures sur le processus de carbonatation

Les conditions d'exposition du monolithe affectent beaucoup le taux de carbonatation (formation du carbonate de calcium). Parmi ces conditions, on retrouve (Bertos et al., 2004) :

- La pression partielle de CO_2 : Plus la quantité de CO_2 dans la phase gazeuse est élevée, plus le taux de carbonatation augmente. En effet, une concentration élevée de CO_2 est un facteur qui favorise la vitesse de carbonatation. En outre, un excès de la teneur en CO_2 (>80%) nuit à la résistance des produits et à l'avancement de la carbonatation (Sorochkin et al., 1975). La forte teneur en CO_2 accélère la carbonatation au début. Cependant, en une courte durée, cette progression s'accompagne par un important dégagement d'eau. Cette dernière va occuper l'espace des pores et empêcher ainsi l'entrée du CO_2 (Thiery, 2006). En faisant varier la pression partielle de ce gaz, le taux de carbonatation peut être contrôlé (Bukowski et al., 1979);
- L'humidité relative ou hygrométrie : Selon Walton et al. (1997), Fattuhi (1988) et Verbeck (1958), le degré de carbonatation est plus rapide à une humidité relative de 50 à 70% et elle diminue à de faibles et fortes valeurs d'humidité (figure 2.5).

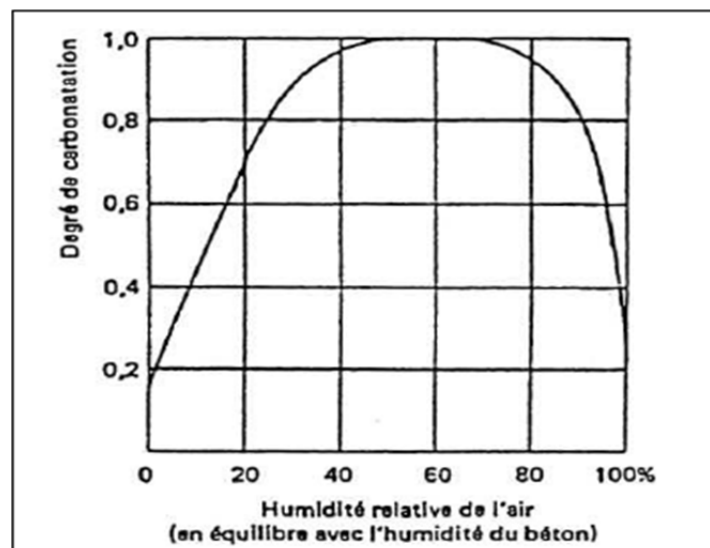


Figure 2.5 Influence de l'humidité relative sur le taux de carbonatation
Tirée de Verbeck (1958)

- La température : L'impact de la hausse de température sur le taux de carbonatation demeure imprécis. Selon Liu et al. (2001), à la pression atmosphérique, l'absorption du CO₂ augmente avec la température jusqu'à 60°C. Cette relation est probablement due à la lixiviation de Ca²⁺ à partir des particules du solide. À des températures plus élevées, la solubilité du CO₂ dans l'eau diminue, ce qui décroît donc le taux de carbonatation.

En conclusion, la vitesse de carbonatation des monolithes dépend des caractéristiques chimiques du matériau (composition chimique du ciment, teneur en calcium, quantité d'eau de gâchage et hydrates formés), des propriétés physiques du solide (taille des granulats, porosité et perméabilité de la matrice) et des conditions thermodynamiques (pression partielle du CO₂, humidité relative et température).

2.3 Effets de la carbonatation sur les propriétés physiques et chimiques des matrices cimentaires

2.3.1 Effets sur les propriétés physiques des monolithes

2.3.1.1 Réduction de la porosité et augmentation du volume des monolithes

Le phénomène de la carbonatation permet la bonification de la structure et la fortification de la résistance mécanique des matrices cimentaires en diminuant leur porosité à cause du remplissage des espaces vides par le carbonate de calcium ayant un volume molaire supérieur à la portlandite initiale (figure 2.6). Il y'a donc un renforcement de la microstructure et une amélioration de l'intégrité structurale du monolithe. La résistance d'un ciment carbonaté est plus élevée de 45% par rapport à un matériau non carbonaté (Lange et al., 1996a; Walton et al., 1997, cités par Bertos et al., 2004).

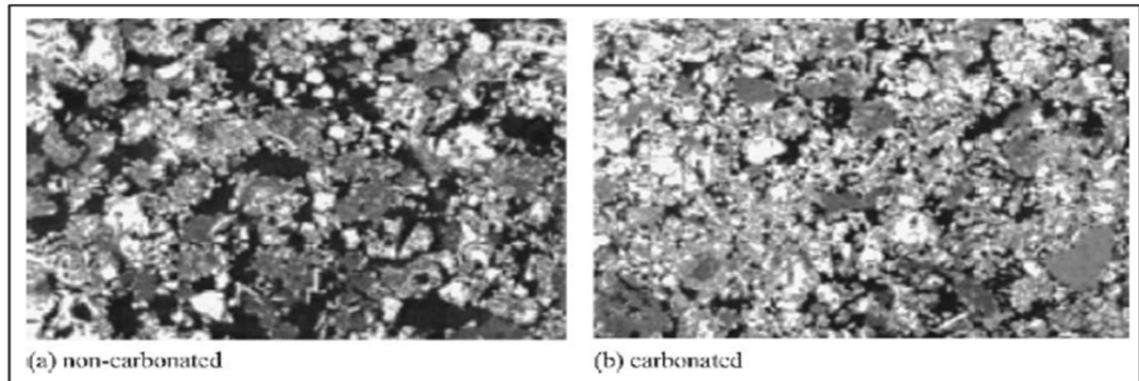


Figure 2.6 Vue générale de la porosité au sein d'échantillons (a) non carbonaté, (b) carbonaté
Tirée de Johannesson et al. (2001)

Par ailleurs, les carbonates de calcium (calcite, vatérite ou aragonite) formés par le phénomène de carbonatation provoquent une augmentation du volume du monolithe. Comme le montre le tableau 2.2, le volume molaire passe de $33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (volume de la portlandite riche en calcium qui va se dissoudre) à $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (volume de la calcite formée) pouvant ainsi entraîner une microfissuration de la matrice cimentée (Houst et Wittmann, 1989; cité par Pham, 2014). En effet, chaque mole d'hydroxyde de calcium est convertie en une mole de carbonate de calcium qui possède une très faible solubilité et qui, une fois précipitée, bloque le système de pores. De plus, le volume molaire du C-S-H passe de 12 à $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Papadakis et al., 1991). Par conséquent, le volume de la matrice cimentaire augmente de 11,8% suite à la carbonatation (Bertos et al., 2004).

Tableau 2.2 Volume molaire de la portlandite, de la calcite, de la vatérite et de l'aragonite
Tiré de Houst et Wittmann (1989)

Cristaux	Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ portlandite	33
CaCO_3 calcite	35
CaCO_3 vatérite	38
CaCO_3 aragonite	34

2.3.1.2 Microfissuration des monolithes

Les études sur la microfissuration des sols traités par S/S et carbonatés par le CO₂ atmosphérique restent limitées. D'après Johannesson et al. (2001), les microfissures observées dans la zone carbonatée sont la conséquence de l'expansion du volume engagé dans la réaction de carbonatation par la formation du carbonate de calcium.

Selon Antemir et al. (2010), des fissurations ont été observées dans les échantillons de sols S/S. Cela peut être produit par le séchage, les réactions chimiques, l'attaque du sulfate ou la carbonatation. La taille des fissures variait d'un micron à quelques dizaines de microns. La plupart des fissures étaient vides, cependant, certaines ont été partiellement ou complètement remplies par des produits secondaires tels que l'ettringite ou le carbonate de calcium indiquant que les fissures ont été formées in situ après traitement.

En outre, les observations de terrain de Klich et al. (1999) pour des monolithes S/S exposés à l'air ont montré une fissuration abondante dans le ciment qui présente des macro et micro-vides. Ces fissures sont généralement non remplies mais quelques-unes contiennent de l'ettringite secondaire et surtout de la calcite. Cette fissuration peut être causée par plusieurs facteurs tels que le séchage, le retrait plastique, le gel-dégel et les réactions chimiques de la carbonatation.

Lange et al. (1996a) lient la microfissuration observée à la contrainte thermique causée par la chaleur dégagée par la réaction du CO₂ durant la carbonatation des matrices cimentaires.

2.3.2 Effets sur les propriétés chimiques des monolithes

Les travaux antérieurs sur les effets de la carbonatation sur les propriétés chimiques des matrices cimentées et sur le relargage des métaux lourds à long terme sont peu nombreux et les résultats diffèrent d'un auteur à un autre.

Certains affirment que la carbonatation est bénéfique pour le renforcement de la structure cimentaire et la réduction de la lixiviation des polluants. Selon Bertos et al. (2004), la carbonatation agit positivement sur l'immobilisation des métaux lourds dans les matrices cimentaires. Elle est utilisée en tant que traitement des monolithes par certains chercheurs dans le but de fortifier leurs propriétés chimiques et mécaniques.

D'après Lange et al. (1996a) et Macias et al. (1997), la carbonatation améliore la résistance à la compression des matériaux S/S et elle diminue leur perméabilité. Elle favorise aussi la fixation de certains métaux par leur précipitation en tant que carbonates et silicates. En diminuant le pH de la matrice, la carbonatation entraîne la précipitation de certains métaux en sels peu solubles et elle réduit leur lixiviation.

Sweeney et al. (1998) ont étudié aussi la carbonatation accélérée et l'utilisent pour stabiliser les métaux lourds comme le cuivre, le chrome et le zinc. Ils ont rapporté que la concentration de ces contaminants est plus faible dans les échantillons carbonatés par rapport à des échantillons non carbonatés.

Antemir et al. (2010) notent aussi que la carbonatation accélérée est efficace pour l'immobilisation des métaux. Cette immobilisation peut être expliquée par la formation de complexes carbonatés dans la matrice, mais ce mécanisme reste hypothétique. Leur modélisation géochimique a montré que la carbonatation n'est pas associée à la lixiviation des polluants.

D'autres trouvent par contre que ce phénomène naturel a un impact néfaste sur la résistance des matrices et la rétention des contaminants. Walton et al. (1997) ont rapporté que la carbonatation accélérée des sols S/S matures à base de ciment peut être nuisible. D'après leurs études, le taux de lixiviation de certains métaux dans une matrice carbonatée est plus élevé que dans un matériau non carbonaté.

La carbonatation provoque en premier lieu la dissolution de la portlandite causée par la diminution du pH et en second lieu la réduction du ratio Ca/Si du gel C-S-H et de la force ionique (Macias et al., 1997). Si cette décalcification continue, la charge de la surface de l'hydrate C-S-H devient nulle entraînant ainsi la désorption des métaux qui ont été adsorbés à ce gel avant la carbonatation ainsi qu'une perte considérable de la résistance du monolithe (Glasser et al., 1993).

En outre, les principaux anions (par exemple les nitrates, les sulfates, les chlorures et les fluorures) sont habituellement incorporés dans le réseau ou dans les régions entre les couches des produits d'hydratation tels que les C-S-H. Ces produits ont une faible solubilité à des pH élevés, mais ils ne sont pas stables au pH produit par la réaction de carbonatation (pH = 7 à 8,5). Ils se dissolvent alors en libérant leurs anions entraînés. Ces anions seront finalement précipités en tant que sels qui sont facilement lessivés par l'eau (Venhuis et al., 2001, cités par Bertos et al., 2004).

De plus, la carbonatation des hydrates, en particulier la portlandite et les C-S-H, s'accompagne par la libération d'eau et donc une accumulation d'humidité dans les pores. Cette eau dégagée peut influencer la composition chimique des monolithes et contribuer au transport des contaminants dans le sol traité (Thiery, 2006).

Selon Garrabrants et al. (2004), les effets de la carbonatation sur le ciment Portland sont la neutralisation significative de l'alcalinité du matériau (baisse du pH de deux à trois unités) ainsi que la précipitation du carbonate de calcium engendrant une diminution importante de la concentration du calcium (figure 2.7) dans la solution interstitielle (Carb SR002.0) par rapport à celle dans la matrice non carbonatée (SR002.0). Cette figure montre également l'augmentation de la concentration du calcium dissout avec la hausse de l'acidité du milieu. Cette augmentation est causée par la dissolution de la portlandite. Concernant le sodium (figure 2.8), la matrice carbonatée montre une légère diminution de la concentration de ce composé dans l'eau des pores comparée au matériau non carbonaté, probablement due à la précipitation du carbonate de sodium. Il en est de même pour le potassium (figure 2.9).

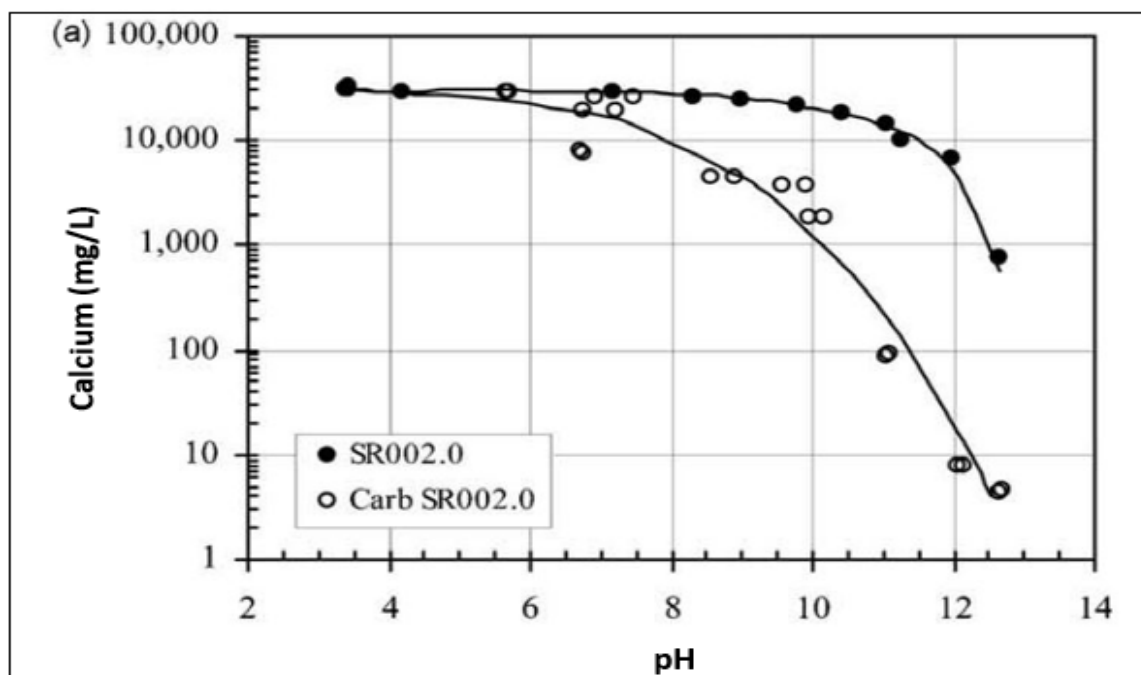


Figure 2.7 Solubilité du calcium en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée
Tirée de Garrabrants et al. (2004)

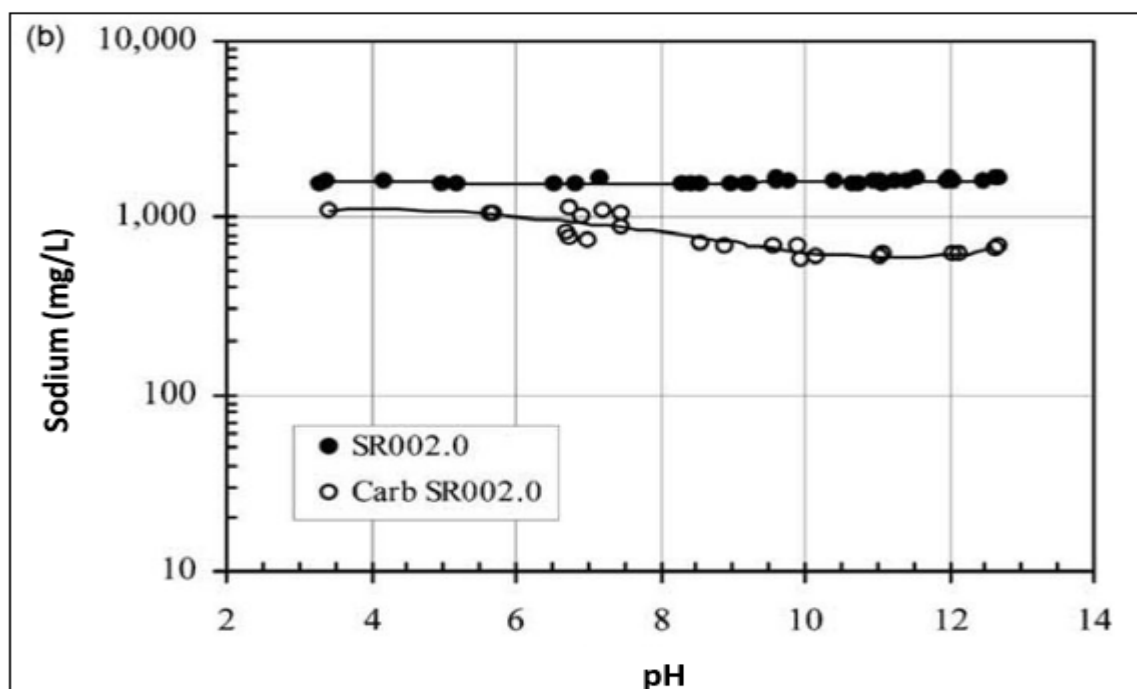


Figure 2.8 Solubilité du sodium en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée
Tirée de Garrabrants et al. (2004)

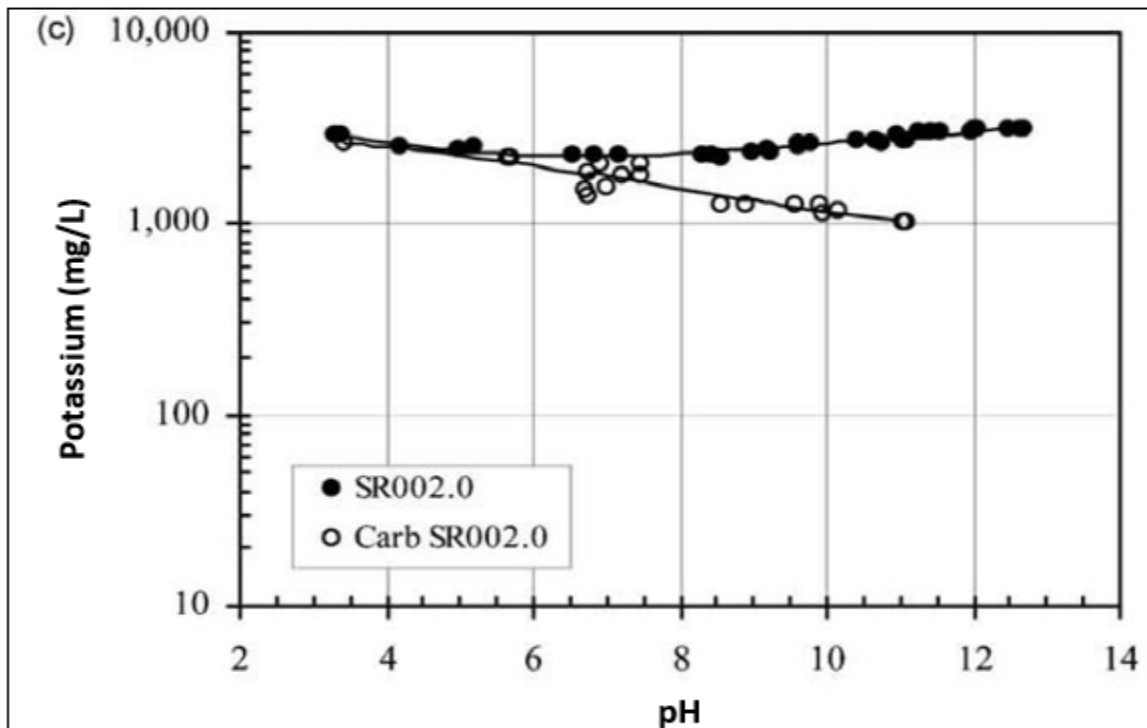


Figure 2.9 Solubilité du potassium en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée
Tirée de Garrabrants et al. (2004)

L'acidité du milieu suite à la carbonatation influence la solubilité locale de certains métaux. Comme le montre la figure 2.10, le plomb se comporte pratiquement de la même façon dans les matrices non carbonatée et carbonatée. Cependant, la carbonatation (Carb SR002.0) favorise la rétention de ce métal dans le matériau pour un $\text{pH} > 10$ en diminuant sa concentration. Mais, pour un $\text{pH} < 10$, la lixiviation du plomb augmente légèrement suite à ce phénomène par rapport à la matrice non carbonatée (SR002.0). Afin d'obtenir ces résultats, Garrabrants et al. (2004) ont synthétisé un matériau S/S contenant un mélange de cinq oxydes métalliques dont l'arsenic et le plomb font partie. Les tests de lixiviation ont été réalisés avec un rapport liquide/solide = 5 mL/g.

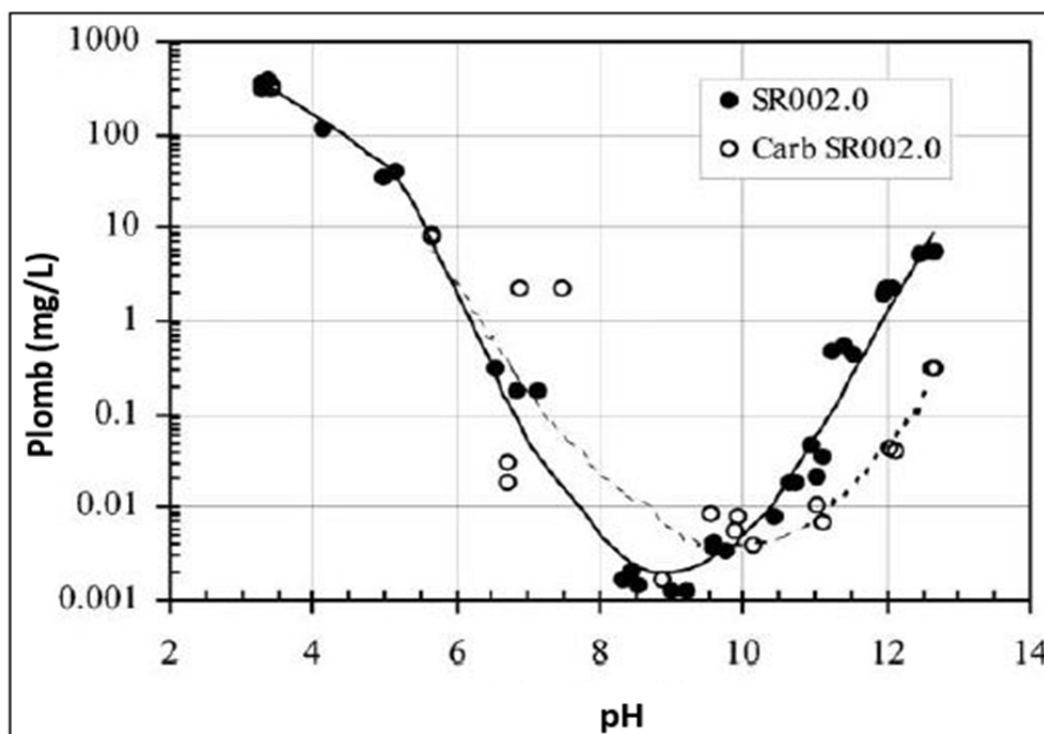


Figure 2.10 Solubilité et relargage du plomb en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée
Tirée de de Garrabrants et al. (2004)

Concernant l'arsenic, une augmentation significative de ce contaminant en solution a été observée pour la matrice carbonatée (Carb SR002.0) sur toute la gamme du pH (figure 2.11). Cela peut être attribué à la forte solubilité du calcium due à la carbonatation et donc la dissolution ou la décalcification des phases du ciment hydraté adsorbant l'arsenic. En milieu basique (pH naturel du sol S/S), ce contaminant se trouve en faible teneur dans la matrice non carbonatée (SR002.0) indiquant sa rétention par la S/S contrairement au matériau carbonaté où la concentration de l'arsenic est très élevée. Au pH acide, la solubilité de ce métal augmente dans les deux types de matrices mais elle reste plus élevée dans le monolithe carbonaté (Garrabrants et al. 2004; Sanchez et al., 2002).

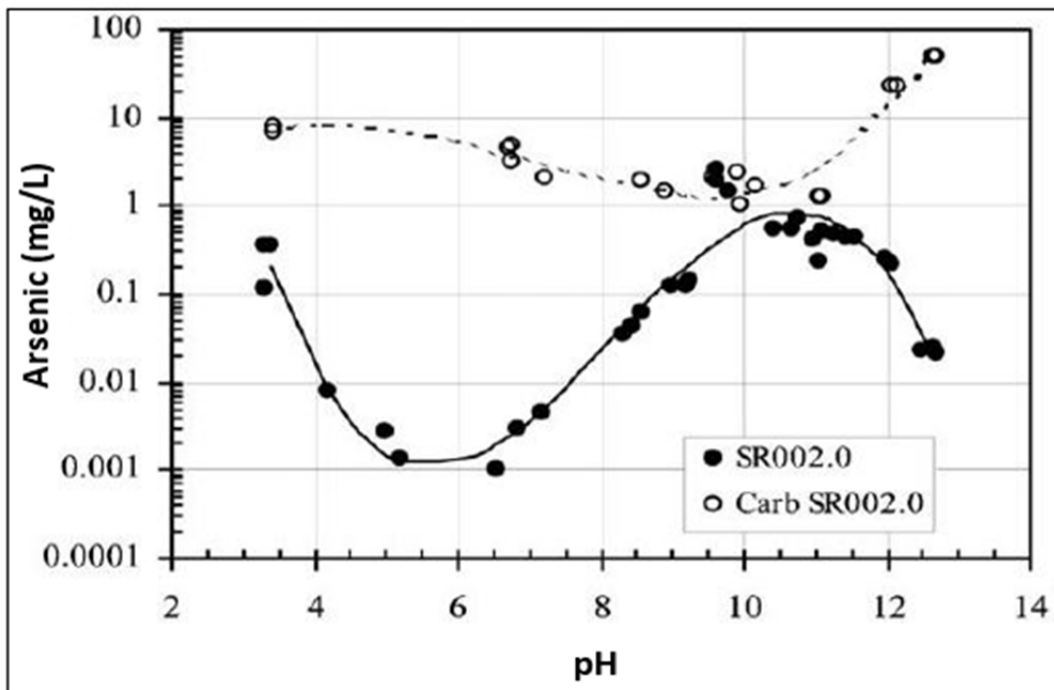


Figure 2.11 Solubilité et relargage de l'arsenic en fonction du pH pour les matrices non carbonatée et carbonatée
Tirée de Garrabrants et al. (2004)

La figure 2.12 indique que le relargage de l'arsenic diminue lorsque le pourcentage de CO_2 dans l'atmosphère est de 0 % (C0) (matrice non carbonatée) et qu'il augmente significativement quand le pourcentage de CO_2 est de 100 % (C100) (matrice carbonatée). De plus, on remarque une hausse considérable de la lixiviation de ce métal lorsque l'humidité relative passe de 100% (H100) à 0% (H0). Par conséquent, un relargage élevé de l'arsenic a été observé pour une carbonatation importante et suite au séchage de la matrice (Sanchez et al., 2002). Cependant, la carbonatation réduit le relargage du plomb en diminuant sa solubilité (figure 2.13). En effet, le matériau non carbonaté (C0) montre des concentrations de plomb beaucoup plus élevées que celle du carbonaté (C100). Concernant l'influence de l'humidité relative sur ce contaminant, les mêmes constatations que l'arsenic ont été faites, mais pour la matrice non carbonatée uniquement. Pour la matrice carbonatée, l'humidité relative n'influence pas vraiment la lixiviation du plomb. Donc un relargage faible du plomb a été observé pour une carbonatation importante (Sanchez et al., 2002).

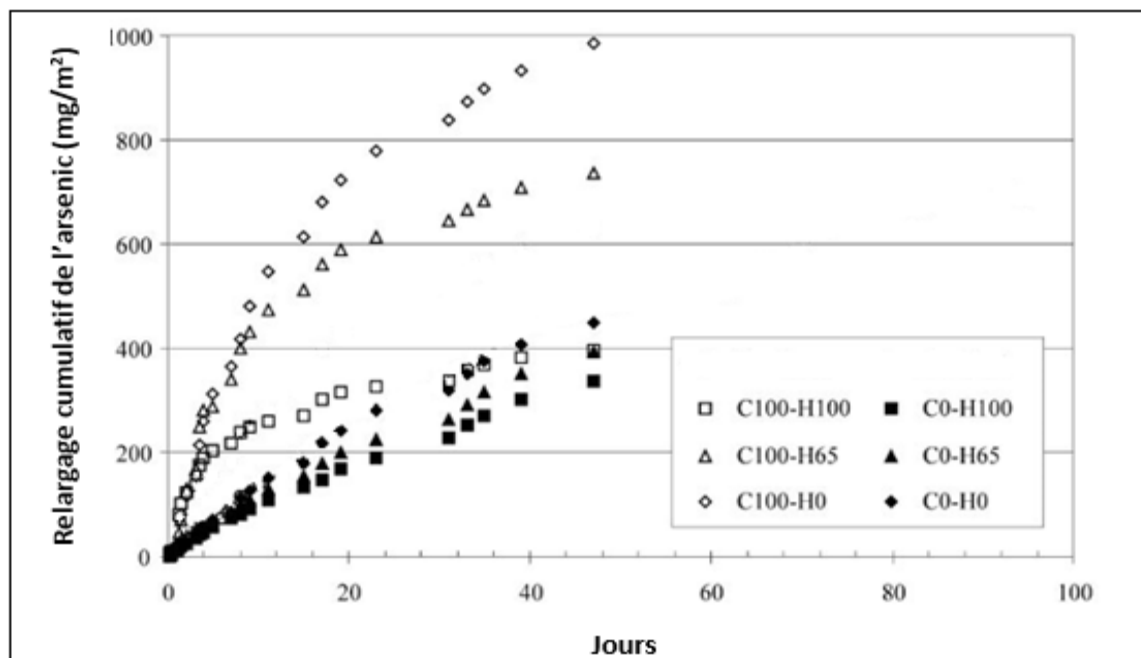


Figure 2.12 Relargage cumulé de l'arsenic en fonction du pourcentage en CO₂ et de l'humidité relative
Tirée de Sanchez et al. (2002)

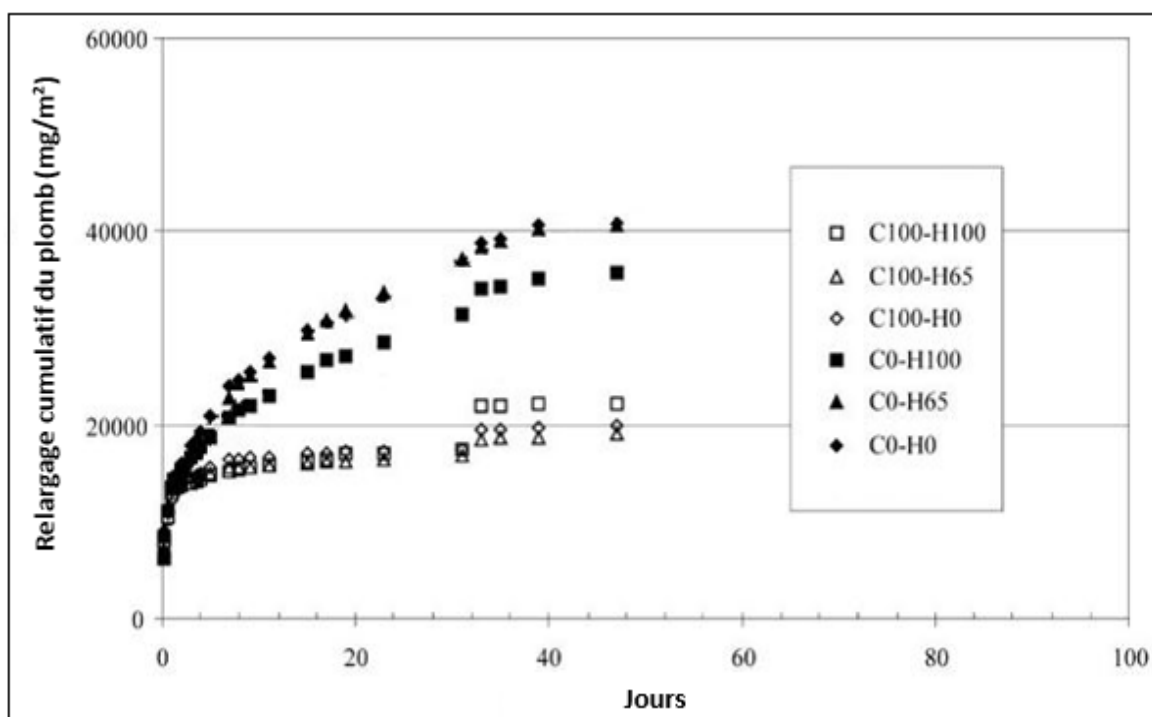


Figure 2.13 Relargage cumulé du plomb en fonction du pourcentage en CO₂ et de l'humidité relative
Tirée de Sanchez et al. (2002)

CHAPITRE 3

SUIVI DE LA CARBONATATION, LIXIVIATION ET ÉTUDE MINÉRALOGIQUE

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les techniques de suivi de la carbonatation accélérée. Par la suite, nous consacrons la deuxième partie à la description des essais de lixiviation souvent utilisés pour déterminer la solubilité et le relargage des métaux lourds. Finalement, les techniques de l'analyse minéralogique sont présentées.

3.1 Techniques de suivi de la carbonatation

Les techniques de suivi de la progression de la carbonatation accélérée sont nombreuses. Cette section présente trois méthodes fréquemment utilisées pour contrôler le phénomène de la carbonatation des monolithes. Il s'agit de la phénolphtaléine, un indicateur coloré, du suivi de masse du matériau carbonaté et de l'analyse thermogravimétrique.

3.1.1 Phénolphtaléine : indicateur coloré de pH

On trouve plusieurs indicateurs colorés (Rouge de Crésol, phénolphtaléine, thymolphtaléine, bleu de Nil...) qui marquent la variation du pH entre l'état acide et l'état basique. Dans le but de bien souligner le changement d'état, l'indicateur coloré doit avoir une différence de couleur remarquable et nette au point de virage. Le point de virage de la phénolphtaléine se situe entre pH 8 et 9.9. Pour un pH en dessous de 9.9, la phénolphtaléine est incolore. Elle a une teinte violette pour un pH au-dessus de 9.9 (Morandea et al., 2014). Ce point de virage permet de détecter la diminution de pH associée à la carbonatation.

3.1.2 Suivi de masse

Étant donné que le volume molaire du carbonate de calcium formé au cours de la carbonatation est supérieur à celui de la portlandite, les granulats de sol traité subissent une augmentation de masse. Un suivi de la masse des échantillons au cours de la carbonatation

accélérée s'avère alors intéressant dans le but de suivre l'évolution de ce processus (Morandea et al., 2014; Thiery, 2006; Pham, 2014).

3.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le dosage de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et du carbonate de calcium (CaCO_3) dans les matrices cimentaires non carbonatées et carbonatées est crucial pour suivre et analyser l'évolution du phénomène de la carbonatation accélérée. Plusieurs techniques permettent de quantifier ces phases minérales. L'ATG est la méthode la plus efficace et la plus fréquente. Il s'agit d'un essai complémentaire aux techniques qualitatives et essentiel pour l'analyse quantitative de la carbonatation. En effet, l'ATG permet de doser, à la température appropriée, les phases identifiées par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), soit la portlandite et le C-S-H dans une matrice cimentaire non carbonatée et le carbonate de calcium produit par la carbonatation du monolithe.

Le principe de cette méthode consiste à augmenter la température à laquelle est soumis l'échantillon, depuis la température ambiante jusqu'à 1000 °C, et de noter les changements de masse qui en résultent à l'aide d'un analyseur thermique (figure 3.1). On aura alors comme résultat la perte d'eau pour les phases du ciment (ettringite, C-S-H et portlandite) et de CO_2 pour le CaCO_3 ayant lieu à des intervalles de températures distinctes (Vallet, 1972).

La teneur en C-S-H/ettringite, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et calcite (CaCO_3) est obtenue à des plages de température différentes soit 90-400 °C, 400-550 °C et 600-900 °C respectivement (Chen et al., 2009b ; Thiery, 2006).

Imposer une atmosphère spécifique et stable à l'échantillon analysé est indispensable. L'atmosphère utilisée pour l'analyse thermogravimétrique peut être oxydante, obtenue par balayage d'air, ou inerte (hélium, argon ou azote). Cependant, l'oxygène présent dans l'air provoque la combustion complète de la matière organique de l'échantillon ainsi que la formation d'oxydes. La thermogravimétrie peut être réalisée sous atmosphère d'air si on

s'intéresse à la nature et la quantité de la matière organique. L'utilisation d'un gaz inerte permet d'observer la décomposition des hydrates du ciment et la décarbonation de la calcite.

Pour les matrices cimentaires de rapport E/C très élevé (>0.8), la déshydratation et la décarbonation mentionnées ci-dessus peuvent avoir lieu dans le même intervalle de température. Afin de remédier à ce problème, on peut avoir recours au spectromètre de masse qui permet de dissocier l'eau et le CO₂ selon leur numéro atomique (Morandeau et al., 2014).

Dans l'objectif de mieux interpréter les courbes de l'ATG, il est préférable de les dériver et les lisser. Les courbes de dérivées thermogravimétriques (DTG) ainsi produites, désignant les points d'inflexion des courbes de l'ATG, nous offrent une visualisation plus facile et plus précise des intervalles de température de dégradation des phases minérales (Thiery, 2006).

Afin de quantifier la portlandite (n_{ch}) et le carbonate de calcium (n_{cc}), les deux équations suivantes seront utilisées (Morandeau et al., 2014) :

$$n_{ch} = \frac{\% H_2O}{M_{H_2O}} \frac{\rho}{100} \quad (3.1)$$

$$n_{cc} = \frac{\% CO_2}{M_{CO_2}} \frac{\rho}{100} \quad (3.2)$$

n : Quantité de matière (mol/L)

$\% H_2O$: Perte de masse d'eau associée à CH (déterminée directement par la courbe ATG)

M_{H_2O} : Masse molaire de l'eau (g/mol)

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

$\% CO_2$: Perte de masse du dioxyde de carbone associée à CC

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

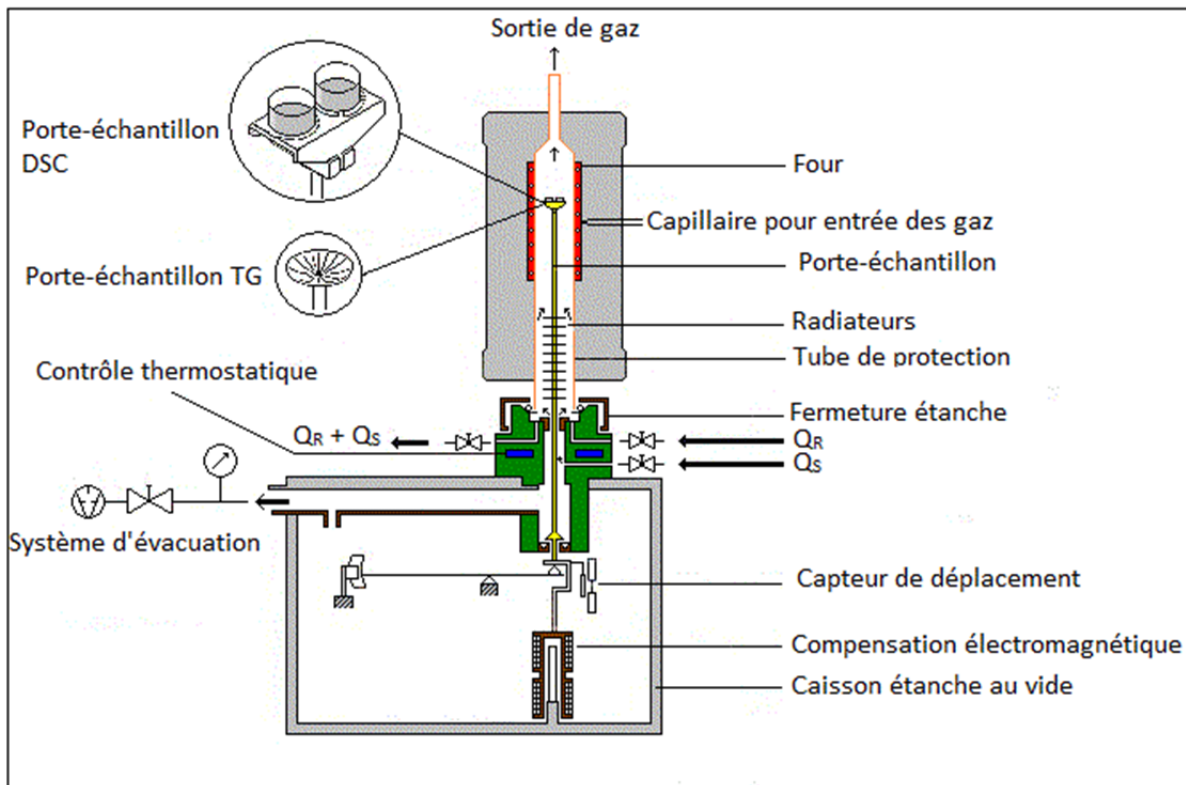


Figure 3.1 Appareil d'analyse thermogravimétrique
Tirée de Thiery (2006)

3.2 Essais de lixiviation

La lixiviation reproduit, à petite échelle, le relargage des éléments présents dans les matériaux traités par stabilisation/solidification avant et après la carbonatation.

3.2.1 Généralités sur la lixiviation

La lixiviation est une technique expérimentale de lessivage des matériaux solides par un solvant (solution lixivante), généralement de l'eau déminéralisée ou de l'acide/base de concentrations variées, dans le but de solubiliser les éléments qui nous intéressent pour évaluation et analyse. Le lixiviat est la solution contaminée obtenue après filtration des échantillons lixiviés. Sur le terrain, c'est l'eau de pluie qui traverse les massifs et les déchets et qui est chargée de contaminants et impuretés (AFNOR, 2012).

3.2.2 Essais de lixiviation

Afin d'évaluer le comportement environnemental des contaminants dans les sols stabilisés/solidifiés suite aux attaques du CO₂ atmosphérique ou de la pluie acide et de quantifier leur relargage, on utilise communément le test de lixiviation. En effet, la carbonatation atmosphérique et les attaques par des précipitations acides de la matrice cimentaire sont les deux principaux phénomènes naturels qui causent la diminution du pH des monolithes. Ce type d'essai sert donc à estimer la mobilité des contaminants suite à ces deux altérations. On distingue deux principaux types d'essais de lixiviation qui peuvent être effectués sur un sol broyé ou massif (Moudilou, 2000; Han, 2010) :

- Les essais de lixiviation statiques ou en batch : Ils permettent généralement d'étudier l'impact de certains facteurs sur le relargage des polluants tel que l'influence du pH. Le fluide lixiviant ajouté au matériau est non renouvelable. Ce type de tests cible l'équilibre thermodynamique entre le monolithe et la solution aqueuse. Pour cela, le rapport liquide/solide ainsi que le temps de contact de l'échantillon avec la solution sont fixés pour chaque protocole de lixiviation selon l'objectif de l'étude;
- Les essais de lixiviation dynamiques : Dans ce type de test, le liquide de solubilisation est renouvelé périodiquement. Ce type de tests met en jeu la vitesse de mise en solution des contaminants. Dans ce qui suit, nous allons décrire deux types d'essais en batch qui vont être utilisés dans ce présent travail.

3.2.2.1 Lixiviation à l'eau

Ce type d'essai nous renseigne sur la solubilité des espèces inorganiques capables d'être relarguées des matrices cimentaires non carbonatée et carbonatée au contact de l'eau au pH naturel (St-Laurent et al., 2012).

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

Servant à évaluer l'effet des pluies acides sur le relargage des métaux lourds dans les deux matrices carbonatée et non carbonatée, cet essai de lixiviation nous révèle, d'une part, le pouvoir du monolithe à s'opposer aux agressions environnementales acides (ou basiques) et d'autre part l'effet du pH sur la solubilité des éléments inorganiques (Peyronnard, 2008).

Le protocole de cet essai consiste à ajouter des quantités croissantes d'acide nitrique et de soude au solide broyé pour obtenir les valeurs de pH souhaitées. Un rapport liquide/solide (L/S) précisé par la norme utilisée indique la masse du matériau sec et la quantité de la solution acide (basique) à mettre à chaque fois. La durée de l'essai doit permettre d'aboutir à l'équilibre thermodynamique. Enfin, une filtration s'impose pour pouvoir analyser les éléments dissous. On mesure alors les valeurs de pH pouvant ainsi les tracer en fonction de la quantité ajoutée d'acide/base (Chen et al., 2009b).

3.3 Étude minéralogique et tests appropriés

Cette partie sera consacrée à la description des principales techniques analytiques qui permettent d'identifier les phases minérales d'un monolithe. Ces méthodes fournissent également des données sur la transformation de la minéralogie des matrices cimentaires au cours de la carbonatation (étude des matériaux non carbonatés et carbonatés). Elles permettent aussi d'établir des hypothèses sur les mécanismes de rétention des contaminants par les hydrates du ciment (Peyronnard, 2008).

3.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode, essentiellement qualitative, nous aide à déterminer les phases minérales dans les matériaux cimentaires non carbonatés et carbonatés. Cette technique ne permet pas de reconnaître les produits amorphes tels que les C-S-H. En pratique, l'échantillon broyé est attaqué par des rayons X qui vont subir une diffraction lorsqu'ils rencontrent les phases

minérales selon un certain angle 2θ (figure 3.2). On obtient alors un diffractogramme (figure 3.3) indiquant les phases identifiées à partir de leur angle 2θ et l'intensité des rayons réfléchis à partir du matériau (Peyronnard, 2008).

L'identification des phases présentes dans la matrice se fait par analogie entre les données de sortie de l'analyse (diffractogramme obtenu) et les signatures propres aux phases cristallines pures usuelles (Chen et al., 2009b).

Ce test peut être appliqué aux échantillons de monolithes non carbonatés afin de déterminer les hydrates du ciment ainsi qu'aux échantillons carbonatés pour identifier les phases qui précipitent au cours de la carbonatation. Certaines méthodes, telle que celle de Rietveld, permettent un dosage approximatif des minéraux détectés par la DRX obtenu comme la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et la calcite (CaCO_3). Cependant, la DRX demeure une technique surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative de la concentration des minéraux. Elle reste alors complémentaire à l'ATG (Cazalet, 2012).

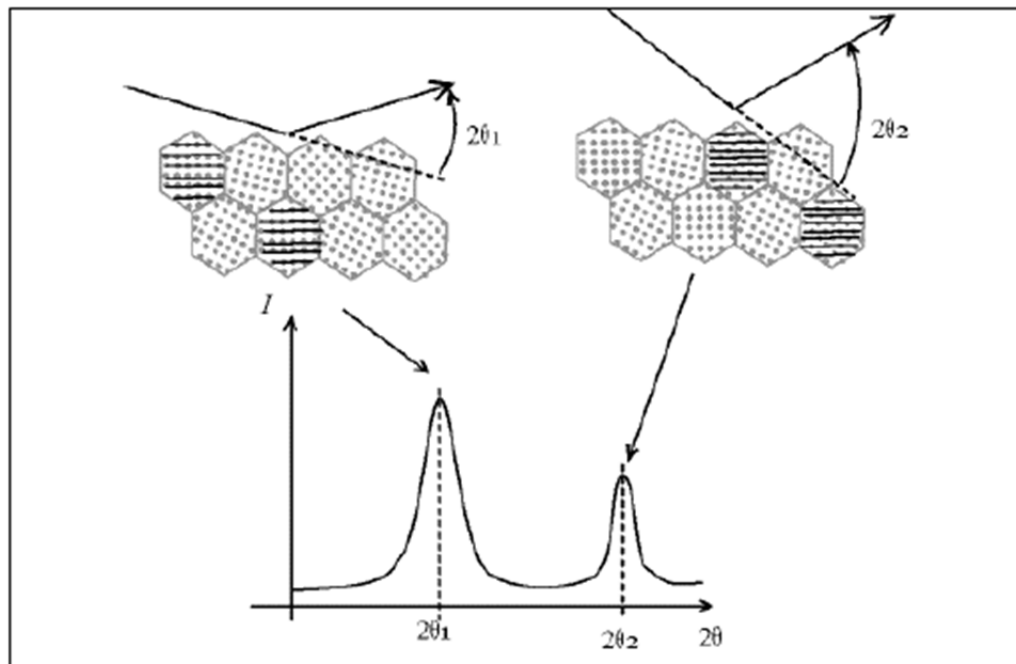


Figure 3.2 Schématisation du principe de la diffractométrie des Rayons X
Tirée de Peyronnard (2008)

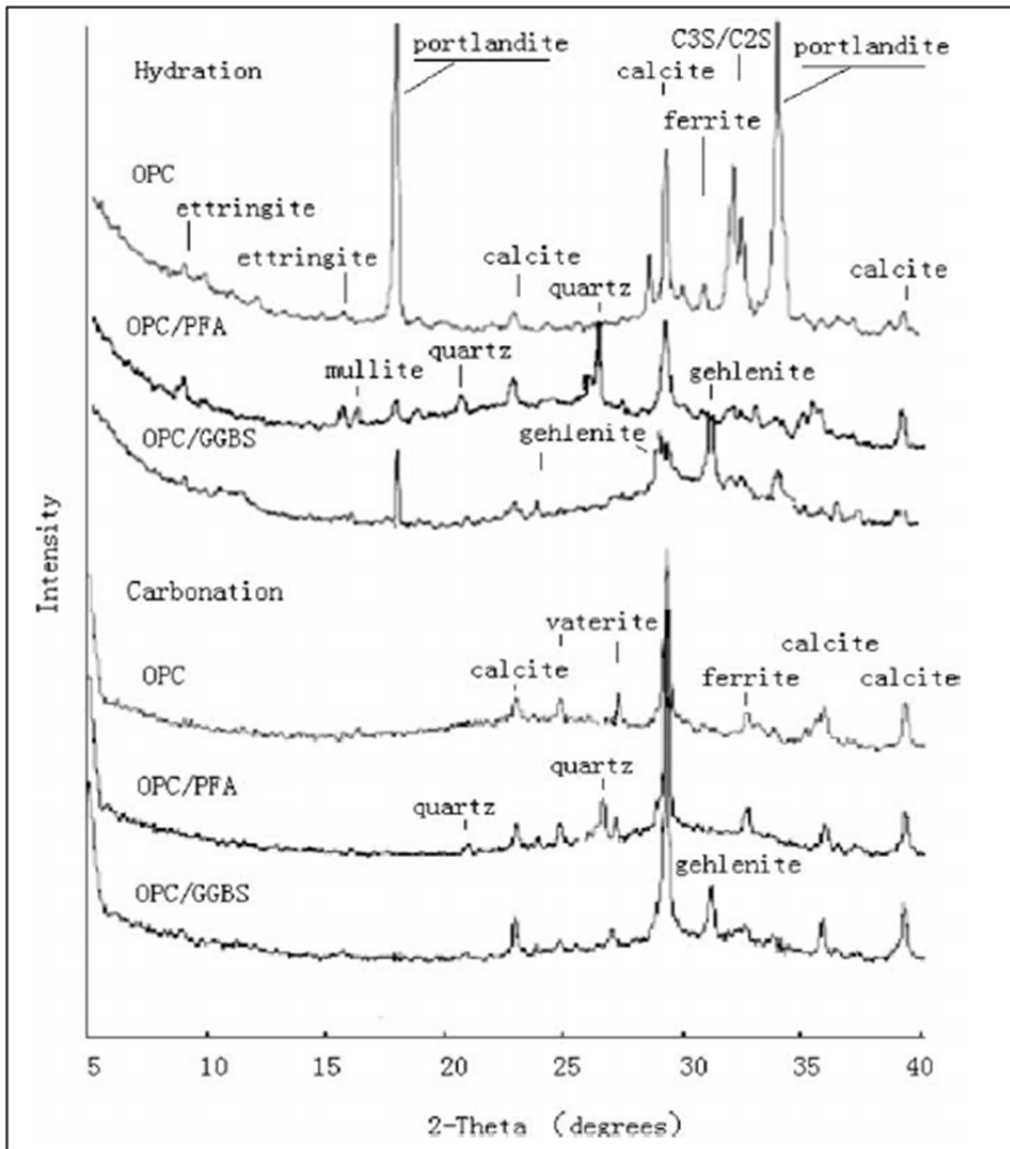


Figure 3.3 Exemple de diffractogramme d'une matrice cimentée non carbonatée et carbonatée
Tirée de Chen et al. (2009b)

3.4 Conclusions

Afin de quantifier le relargage des contaminants présents dans le monolithe suite à une attaque du CO_2 atmosphérique et des pluies acides, des tests de lixiviation s'imposent. Dans le présent travail, nous allons nous intéresser aux essais statiques en batch. Nous avons choisi d'effectuer le test de lixiviation à l'eau afin de quantifier les concentrations de l'arsenic et du

plomb relargués en contact de l'eau au pH naturel des matrices non carbonatée et carbonatée. Nous avons opté également pour le test de la Capacité de Neutralisation Acide (ANC) pour évaluer l'effet de la carbonatation sur le pouvoir tampon du monolithe et sur la lixiviation des métaux lourds étudiés suite à une attaque acide (pluie acide principalement).

Ces deux essais, comme tous les tests de lixiviation statiques, permettent de tracer les courbes de solubilisation des polluants et d'autres éléments présents dans la matrice cimentaire sous l'influence de la variation du pH. Le test ANC/BNC permet, en plus, de tracer la quantité d'acide/base ajoutée en fonction du pH et d'évaluer ainsi le pouvoir tampon d'une matrice non carbonatée et carbonatée et l'effet des pluies acides sur ces matériaux. Une étude minéralogique (DRX, ATG, MEB...) devrait compléter les tests de lixiviation afin de mieux caractériser le solide étudié et de quantifier les phases minérales présentes. Elle demeure aussi nécessaire pour suivre l'évolution de la minéralogie d'un monolithe suite au phénomène de la carbonatation à long terme.

CHAPITRE 4

INFLUENCE OF CARBONATION ON THE RELEASE OF ARSENIC AND LEAD AND ON CHEMICAL AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATRICES

S. El Bedoui, F. Duhaime*, J. S. Dubé

Department of Construction Engineering, Laboratory for Geotechnical and
Geoenvironmental Engineering, École de technologie supérieure,
1100, Notre-Dame Ouest, Montreal, Quebec, (H3C 1K3) Canada

* Corresponding author. Tel.: +1 (514) 396-8846;

Fax: +1 514 396-8584.

E-mail address: francois.duhaime@etsmtl.ca.

This paper has been submitted for publication
to *Waste Management*, August 2016.

Abstract

Stabilization and solidification (S/S) of contaminated soil is a technique increasingly used in site remediation. The long-term performance of S/S-treated soil depends of its mechanical and chemical behavior with respect to environmental stressors. The main objective of this study was to determine the impact of carbonation, the reaction of atmospheric CO₂ with the cementitious matrix, on the leaching of arsenic and lead from an S/S matrix and on the chemical and mineralogical properties of the S/S matrix. To estimate Pb and As release as a function of pH and at the natural pH of the non-carbonated and carbonated monoliths, static batch tests with nitric acid, sodium hydroxide and water were used. The evolution of carbonation with time was followed using thermogravimetric analyses (TGA) and phenolphthalein. X-ray powder diffraction (XRD) allowed the mineral phases of S/S matrices to be identified before and after carbonation. The results showed that carbonation causes a decrease in monolith pH and the complete and partial transformation of portlandite and C-S-H respectively to calcium carbonate. These reactions cause a gain in mass for the cementitious matrix. Since cement hydrates have a significant role in fixing contaminants by

adsorption or substitution, their dissolution following carbonation liberated a significant proportion of arsenic, which had been immobilized by S/S treatment. As a result, following carbonation, As was released over the entire pH range. On the contrary, lead was retained in the S/S soil to a higher degree following carbonation, probably because of the precipitation of lead carbonate.

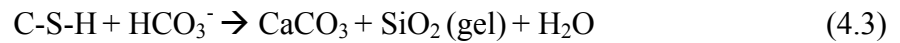
Keywords: stabilization/solidification, carbonation, leaching tests, TGA, XRD.

4.1 Introduction

The Stabilization/Solidification (S/S) technique, a non-destructive remediation technique, has been broadly applied since the 1970s for the treatment of hazardous wastes (Conner, 1990; Malviya and Chaudhary, 2006). It is effective for the immobilization of inorganic contaminants (Chen et al., 2009a, Collier et al., 2006), and economical enough to be used for large volumes of waste (Lange et al., 1996b). This technique consists in using a hydraulic binder, usually ordinary Portland cement, to transform the contaminated soil into a monolith with good structural and physical integrity (solidification), and hazardous waste into less hazardous or non-hazardous solids (stabilization) (Zhou et al., 2009). It prevents migration of contaminants into the environment by reducing their mobility (St-Laurent et al., 2012).

The long-term performance of S/S monoliths remains a concern. Previous works on this topic are limited. Indeed, although the short-term effectiveness of this technique has been proved, long-term durability of monoliths can be affected by physical and chemical weathering phenomena such as freeze/thaw and wetting/drying cycles, acid rain and atmospheric carbonation (Antemir et al., 2010; Wang et al., 2016; Song et al., 2006; Klich et al., 1999).

Carbonation caused by atmospheric carbon dioxide is the most common alteration for cementitious materials in the environment (Duprat et al., 2014). During carbonation, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and calcium silicate hydrate (C-S-H), the principal hydration products of cement (Deschamps et al., 2006), are transformed into calcium carbonate (CaCO_3) according to these reactions (4.1 and 4.2 for portlandite and 4.3 for C-S-H) :



This phenomenon can have a significant impact on the chemical composition of the cementitious material and, in some cases, it can lead to the release of pollutants (Macias et al., 1997; Sanchez et al., 2002).

The literature shows that carbonation can positively or negatively influence S/S monoliths. Overall, carbonation causes a decrease in the pore water pH of the S/S material (Duprat et al., 2014), production of calcite and decalcification of C-S-H. Carbonation can also cause the microcracking of cement matrices (Macias et al., 1997). According to Lange et al. (1996a) and Bertos et al. (2004), carbonation improves the physico-chemical characteristics of S/S soils by increasing their compressive strength and decreasing their permeability and heavy metals leachability. Lange et al. (1996b) also noted that carbonation promoted the immobilization of Zn, Pb and Ni, and to a lower degree of As and Cr. A decrease in Pb leaching was also observed by Antemir et al. (2010), Bertos et al. (2004), Sanchez et al. (2002) and Garrabrants et al. (2004). Contrarily to Lange et al. (1996b), a significant increase in As in solution was observed in the carbonated matrix by Garrabrants et al. (2004), Sanchez et al. (2002) and Venhuis et al. (2001). Because of these discrepancies, a more thorough and enhanced analysis of the influence of carbonation on the mineralogy of cement matrices and leaching of inorganic contaminants (As and Pb in our case) is required to better evaluate the long-term performance of S/S treatment. This paper presents new experimental results regarding the role of carbonation in the release of As and Pb, and on phase changes in S/S monoliths following carbonation.

4.2 Methodology

4.2.1 Materials

4.2.1.1 Sand

Commercially-available sand (Bomix brand) was used to produce the synthetic S/S monolith. The sand grain size distribution was obtained by following the procedure outlined in ASTM standard C136-06 (ASTM International, 2007). The grading curve is shown in Fig. 4.1. According to ASTM standard D2487-06 (ASTM International, 2006), the sand can be described as poorly graded sand (SP).

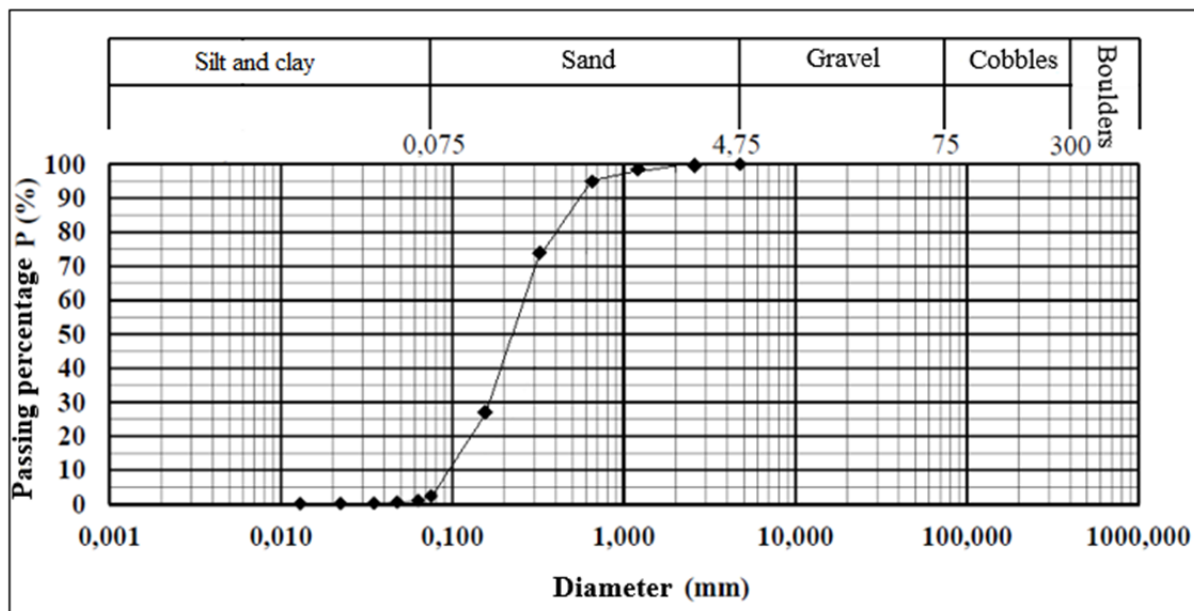


Figure 4.1 Grading curve of the sand

The determination of the bulk density, the apparent density and the sand water absorption was made according to standard LC 21-065 (MTQ-LC, 2009). Table 4.1 shows the results of this test.

Table 4.1 Sand densities and water absorption rate

Property	Value
Relative density	2.623
Apparent relative density	2.699
Sand water absorption (%)	0.5

4.2.1.2 Cement

The cement used for the stabilization/solidification treatment of the soil is a type GU Portland cement (General Use). Its chemical composition and characteristics are given in Table 4.2.

Table 4.2 Chemical compositions and characteristics of Portland cement

Compositions	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
Loss on ignition at 1000°C	6.5
Total	99.26

4.2.1.3 Contaminants

Arsenic trioxide (As_2O_3) and lead oxide (PbO) were used to contaminate the S/S matrices. The concentrations of oxides introduced in each sample were 31 852 mg/kg of soil and 53 903 mg/kg of soil for As_2O_3 and PbO respectively.

4.2.2 Preparation of S/S matrices

Using an artificially contaminated soil allows contaminants to be introduced one at a time to limit the complexity of the phenomena involved, to study the specific behavior of each contaminant following carbonation and to facilitate phase identification. Moreover, large oxide concentrations were used to measure the effects of carbonation on the leachability of As and Pb and to facilitate phase identification. Two stabilized/solidified matrices each containing an oxide (As_2O_3 or PbO) were produced for this study. They were prepared according to ASTM standard C192-07 (ASTM International, 2007). This procedure consists in mixing cement (20%), water (14%), sand (63%) and oxide powders (3%) with a constant Water/Cement ratio (W/C) of 0.7. Tables 4.3 and 4.4 give the mixing proportions for the arsenic- and lead-contaminated monoliths respectively.

Table 4.3 Mixing proportions for the monolith contaminated with arsenic

Properties of the mixture	Amount
Cement content (%)	20
Total water content (%)	14
Ratio W/C	0.7
Total weight (g)	5000
Cement mass (g)	1000
Total water mass (g)	700
Contaminated soil mass (g)	3300
Absorption mass of water (g)	16.5
Dry sand mass (g)	3178.38
Arsenic trioxide mass (g)	105.11

Table 4.4 Mixing proportions for the monolith contaminated with lead

Properties of the mixture	Amount
Cement content (%)	20
Total water content (%)	14
Ratio W/C	0.7
Total weight (g)	5000
Cement mass (g)	1000
Total water mass (g)	700
Contaminated soil mass (g)	3300
Absorption mass of water (g)	16.5
Dry sand mass (g)	3105.62
Lead oxide mass (g)	177.88

To obtain a S/S monolith with the desired characteristics, it is necessary to identify the optimal proportions of each component (cement, mixing water, soil). The physical properties of the cement matrix (mechanical strength and pore structure) are closely linked to the water/cement ratio (W/C). This ratio is generally between 0.35 and 0.8. Below 0.35, hydration is not complete and the monolith contains anhydrous cement. Above 0.8, water in excess remains in the pores of the monolith (Moudilou, 2000). A W/C ratio = 0.7 was used to maximize the capillary porosity (voids between the cement hydrate and anhydrous phases) in order to promote carbonation. Indeed, capillary porosity results from the decrease in water volume following cement hydration.

To prepare the S/S monoliths, sand and oxides (As_2O_3 for the first mixture and PbO for the second) were first mixed in a laboratory cement mixer for ten minutes. After homogenization, cement was added. In order to spread the contaminant homogeneously in each monolith, the mixer was left running for ten minutes at 140 revolutions/minute. Finally, gauging water was incorporated into the blend followed by a further ten minutes of mixing.

To avoid segregation in the chemical composition that may occur during solidification, the material was mixed with a shovel for fifteen minutes and by hand for ten minutes. For the confection of each sample, three layers of approximately equal volume were poured in cylindrical plastic molds using a shovel. The cylindrical molds had a diameter of 11 cm and a length of 21 cm. Each layer was compacted by successive and uniformly distributed strokes on the surface of the last layer using a vibratory compactor. Prior to pouring the material, the inside surface of the mold was covered with silicone grease for easy removal of the monoliths following the curing period. After compaction, the molds were kept at ambient temperature for 24 hours within airtight bags to avoid water evaporation.

After demolding, the S/S material was cured at high relative humidity for 28 days. To limit the evaporation of the gauging water and interaction with atmospheric CO₂, the specimens were confined in airtight bags. Following the cure period, the monoliths were crushed and the particle size of the hydrated material was reduced between 5 and 10 mm. This particle size reduction was done to accelerate carbonation. Samples were prepared by first sawing the cementitious matrix, followed by grinding the material in a crusher mill.

4.2.3 Accelerated carbonation process

The most realistic approach to study the natural carbonation of cementitious materials would be to put the S/S monoliths in contact with atmospheric CO₂. However, because of the very low CO₂ content in air (0.03-0.06%), carbonation would be slow and it could potentially take several years to highlight the phenomenon (Bertos et al., 2004). As a consequence, a laboratory method was developed to speed up carbonation, while maintaining stable experimental conditions. It is based on the methods presented by Duprat et al. (2014) and Thiery (2006) for accelerated carbonation of concrete. In order to produce a carbonated S/S material, the 5-10 mm crushed S/S aggregates were exposed to a CO₂-rich atmosphere. As shown in Fig. 4.2, the accelerated carbonation consisted in introducing a mixture of air and CO₂ into a series of columns containing the S/S aggregates under constant humidity and temperature.

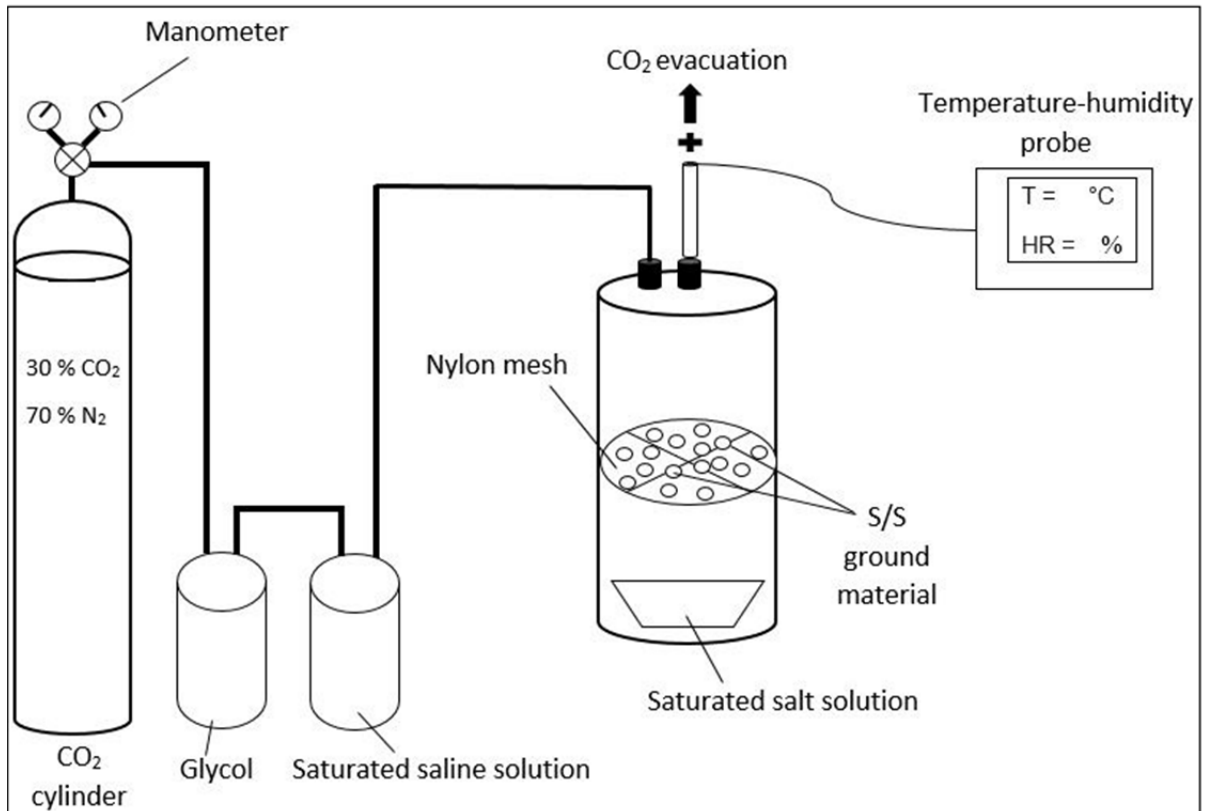


Figure 4.2 Schematic diagram of the accelerated carbonation device

Most previous studies on carbonation of cementitious matrices were based on exposing the material to an atmosphere of pure CO₂ (Garrabrants et al., 2004; Chen et al., 2009b; Lange et al., 1996a and 1996b). However, it has been observed with concrete that carbonation progresses less rapidly when the CO₂ content exceeds 80% (Thiery, 2006). Indeed, in a very rich carbon dioxide atmosphere, carbonation reactions are initially very rapid and release, in a very short time, a large amount of water in the pores. This water interferes with the diffusion of CO₂ inside the S/S matrices, and thus with the progression of carbonation. Moreover, tests with a low CO₂ content (<10%) cause considerable slow-down in carbonation rate (Thiery, 2006). For this reason, a CO₂ content of 30 % was retained in this study. In order to study the effect of carbonation as a function of time, 12 carbonation columns were prepared (6 contaminated with arsenic and 6 with lead). At predetermined time intervals (0.5, 1, 3, 7, 14 and 28 days), the aggregates samples were removed from two

columns (one for As and one for Pb) and stored in air-tight containers for leaching tests, and mineralogical and thermal analyses.

To compare natural and accelerated carbonation, S/S samples for both types of contaminants were also put in contact with ambient air for 28 days. Samples under atmospheric CO₂ render possible a comparison of accelerated carbonation with real carbonation from atmospheric CO₂. Non-carbonated aggregates were put under a nitrogen atmosphere for the same period. Non-carbonated samples were necessary to identify the cement hydrates with XRD analyses. They were also used to quantify the initial content of calcium carbonate, the main product of carbonation, and portlandite by thermogravimetric analysis (TGA). The aggregates stored under a nitrogen atmosphere were also used to compare the pH and leaching of contaminants in non-carbonated and carbonated S/S soils.

CO₂ supply was ensured by the use of a bottle containing a CO₂/air mixture (30% of CO₂) under pressure whose flow was controlled using a valve and a manometer. The air contained in the 12 columns was purged daily by opening the valve and by allowing the CO₂/air mixture to flow through each column. An aperture placed above each column was used to discharge CO₂ when the columns were purged. Between each purge, atmospheric pressure was maintained in the columns (Fig. 4.3).

Carbonation is optimal for a relative humidity between 50% and 70% (Thiery, 2006). To maintain a constant relative humidity, a saturated solution of magnesium nitrate (Mg(NO₃)₂·6H₂O) was placed at the bottom of the carbonation columns. It ensured a constant relative humidity $RH = 55 \pm 5\%$. The CO₂ which comes out of the bottle also passes through a bubbler with the saturated magnesium nitrate solution to adjust the CO₂/air relative humidity when the columns are purged. This bubbler was preceded by another bubbler filled with glycol to dry the CO₂ (Fig. 4.3). The test was performed at ambient laboratory temperature $T = 20 \pm 2$ °C. An OMEGA RHXL3SD temperature and humidity probe was used to record the temperature and the relative humidity within the columns every day. A total of 16 samples was tested, 8 with As as the contaminant and 8 with Pb.

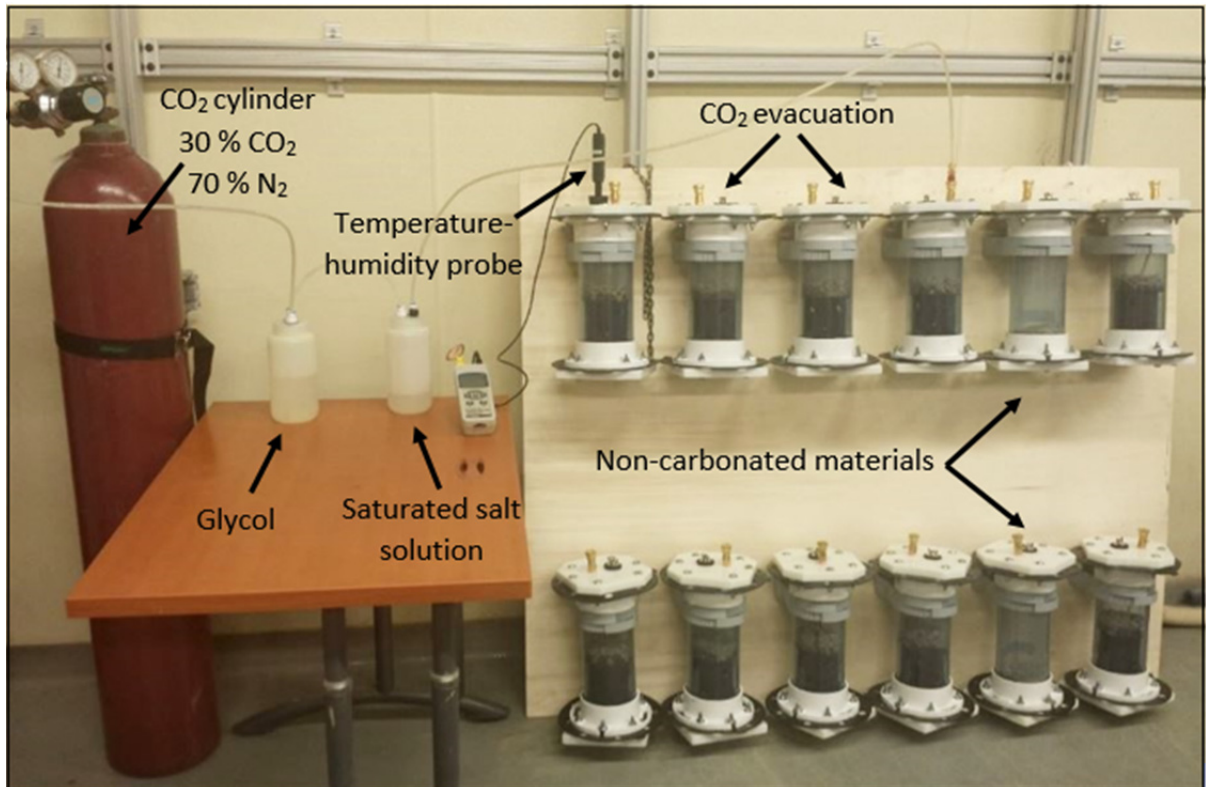


Figure 4.3 Experimental setup for accelerated carbonation

4.2.4 Equilibrium-based leaching tests

After 28 days of carbonation, particle size of the non-carbonated and carbonated S/S matrices was ground to a fine powder (less than 300 μm) using a vibrating cup mill (Pulverisette 9, Fritsch). This step was necessary for the equilibrium-based leaching tests, and the mineralogical and thermogravimetric analyses. The aim of the particle size reduction was to facilitate equilibration between the solid phase and the leachate, and to maximize the concentrations obtained after extraction.

4.2.4.1 Water leaching test

This test was carried out on all carbonated and non-carbonated samples. Its purpose is to assess the leaching of inorganic analytes present in cementitious matrices in contact with water before and after the pH decrease caused by carbonation. The water leaching test gives

information on the release and solubility of As and Pb at a natural pH for non-carbonated and carbonated matrices. The test procedure was carried out according to standard MA. 100 – Lix.com. 1.1 (CEAEQ, 2012). The samples were vacuum filtered on a 0.45 μm membrane and preserved for analysis. The concentration of the leached inorganic species were measured in the filtered leachate using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (Agilent 5100 ICP-OES) according to standard ISO 11885 (Austrian Standards Institute, 2007). Leachate pH was also measured using a pH-meter.

4.2.4.2 Acid/Basic neutralization capacity test (ANC/BNC)

The acid/base neutralizing capacity test was used to determine the monolith's ability to resist to acidic environmental stresses, thus its acid neutralizing capacity, and the effect of pH on the solubility of elements. In this study, the test was done in accordance with European standard CEN/TS 14429 (AFNOR, 2006). The test was performed on non-carbonated and carbonated aggregates (only for 28 days) to evaluate the effect of carbonation on the monolith resistance to acid attack (e.g., acid rain), and the leaching of As and Pb as a function of pH.

Increasing amounts of acid and base were added to 11 samples of aggregate powders (<150 μm) in 250 ml polyethylene bottles and final pH was measured. For each pH value, the necessary amount of nitric acid or sodium hydroxide (2 M) was added to demineralized water and 15 g of monolith (dry mass) at LS = 10 mL/g. The bottles were rotated for 48 ± 0.5 hours at a rate of 29 ± 2 rev/min prior to decantation and pH measurement. The leachates obtained from this test were vacuum filtered using 0.45 μm polypropylene membranes and conserved at a temperature of 4 $^{\circ}\text{C}$ to be analyzed with ICP-OES for As or Pb. A mass spectrometer (ICP-MS) was used for 6 samples with low Pb concentrations. To evaluate the acid neutralization behavior of the non-carbonated and carbonated matrix, a curve of pH values as function of the moles of acid added per kilogram of dry material for each sample was plotted. In order to assess their release, As and Pb concentrations were presented versus the final extract pH.

4.2.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses were used to determine the portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), C-S-H and calcium carbonate (CaCO_3) contents in non-carbonated and carbonated matrices (Cazalet, 2012; Scordia, 2008). To perform this test, the aggregates were ground into a fine powder. Before the test, the alumina crucibles were dried and their mass was reset to zero in the thermal analyzer. For each sample, 10 ± 0.1 mg of powder was placed into the crucible, which was installed on its support in the thermobalance. The analysis was conducted under a helium atmosphere. A linear temperature ramp of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ was applied from $29 \text{ }^\circ\text{C}$ to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. During the analysis, the mass loss was recorded as a function of temperature. To ensure the reliability and repeatability of experiments, triplicates were performed on the same ground material. For the material studied in this project, there is no overlap between the loss of water and carbon dioxide (low ratio W/C). As a consequence, a mass spectrometer was not needed to separate these two compounds (Morandeu et al., 2014).

To better interpret the TGA curves, the raw data was derived and smoothed to obtain the thermogravimetric derived curves (TGD). These curves offer an easier and more accurate reading of the mineral phases degradation temperature ranges as they show sharp peaks which reflect the inflection points of the TGA curves (Thiery, 2006).

In order to quantify the number of moles of portlandite (n_{ch}) and calcium carbonate (n_{cc}) from the TGA results, equations 1 and 2 were used (Morandeu et al., 2014):

$$n_{\text{ch}} = \frac{\% \text{ H}_2\text{O}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\rho}{100} \quad (1)$$

$$n_{\text{cc}} = \frac{\% \text{ CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} \frac{\rho}{100} \quad (2)$$

% H_2O : Water mass loss associated to CH (determined by the TGA curve)

$M_{\text{H}_2\text{O}}$: Molar mass of water

ρ : Density of the monolith

% CO₂: Carbon dioxide mass loss associated with CC

M_{CO2}: Molar mass of carbon dioxide

4.2.6 Phenolphthalein : colored indicator

Phenolphthalein allows pH to be followed during the accelerated carbonation process. This colored indicator was used by Thiery (2006), Morandea et al. (2014) and Pham (2014) to evaluate the pH variation due to the carbonation of monoliths. Its color change point is at pH = 9.9. It has a violet color when pH > 9.9 and it is colorless when pH is below this value (Morandea et al., 2014). At each of the predetermined stop point for carbonation, a sample was taken and tested with the colored indicator.

4.2.7 X-ray powder diffraction (XRD)

The qualitative mineralogical analysis of the materials studied was conducted at the Research and Service Unit in Mineral Technology (URSTM) at Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT). The mineralogy was identified by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS D8 advance X-ray diffractometer equipped with a copper anticathode, and scanning over a range of diffraction angle (2θ) from 5° to 70°. Step size for 2θ was set at 0.02 with 4 s counting time per step. DiffracPlus EVA software (v.3.1) was used to determine mineral phases. The semi-quantification of all minerals was reached with TOPAS software (V4.2) implementing Rietveld refinement. The total accuracy of this quantification method is approximately ± 0.5 to 1 wt. % (Bouzahzah et al., 2008).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Buffering capacity of S/S matrices

For arsenic, the acid neutralizing capacity of non-carbonated (NC S/S AsM) and carbonated (Carb S/S AsM) S/S matrices for 28 days are presented in Fig. 4.4a. This plot shows the

relationship between the number of moles of nitric acid or sodium hydroxide added per unit mass of S/S material and the resulting pH. The non-carbonated material demonstrated a significant buffering capacity between pH 8 and 12. This was in contrast with the carbonated material. For NC S/S AsM, 4 mol/kg were needed to lower the pH from the natural pH of 12.46 to pH 8, whereas only 1 mol/kg was required to reach the same pH for Carb S/S AsM whose natural pH was 9.66. This quick diminution in the pH of the carbonated material continued until a plateau was reached at about pH 5. The plateau resulted from the dissolution of calcium carbonate. Below pH 5, the pH of both cement matrices continued to decrease, but the decrease occurred faster for the carbonated matrix. The pH value reached 0.43 at 9 mol/kg and 0.72 at 10 mol/kg for carbonated and non-carbonated materials respectively. The natural pH of the carbonated matrix (9.66) was lower than the dissolution pH for portlandite (CH, calcium hydroxide) of 11.9 (Garrabrants et al., 2004). This implies that portlandite was exhausted during the accelerated carbonation by transforming into calcite. The dissolution of portlandite was probably accompanied by some C-S-H decalcification first by decreasing its Ca/Si ratio, and finally by its transformation into silica gel (Johannesson and Utgenannt, 2001). Therefore, the considerable lack of buffering capacity in carbonated monolith compared to the non-carbonated material was caused by the consumption of CH, the main phase controlling the equilibrium pH, during carbonation. Chen et al. (2009b), Harris et al. (2002) and Chen et al. (2004) reported that the variations in buffering capacity of the two types of matrices can be explained by the mineral phases formed during carbonation. In non-carbonated materials, CH and Ca/Si-rich C-S-H supply a great buffering capacity at highly alkaline pH. However, in the carbonated materials, these

cement hydrates transform into calcium carbonate which procures buffering capacity at pH 5-6.

Similar observation can be made for the lead contaminated matrix (Fig. 4.4b). There are two notable differences. First, the natural pH of the carbonated material with Pb (Carb S/S PbM) was 10.66 for the same experimental conditions. This means that carbonation lowered the pH of the monolith containing arsenic by a unit more compared to lead. Second, a plateau was also observed around pH 5, from 2 mol/kg to 4.5 mol/kg of acid, but it spanned a larger range of acid addition and pH. This may indicate that the plateau for Pb matrices was not only the result of the dissolution of calcium carbonate, but also the dissolution of lead carbonate.

To recapitulate, the ANC revealed that the buffering capacity of the carbonated matrix decreased and occurred at a lower pH (around pH 5) for both As and Pb. In contrast, non-carbonated soils were characterized by a high buffering capacity over the entire range of alkaline pH. This buffering capacity was mainly the result of portlandite dissolution. The results presented in Fig. 4.4 are in agreement with Antemir et al. (2010), Chen et al. (2009b), Sweeney (2001) and Du et al. (2016) who reported a significant decrease in the cementitious matrices capacity to neutralize acidification.

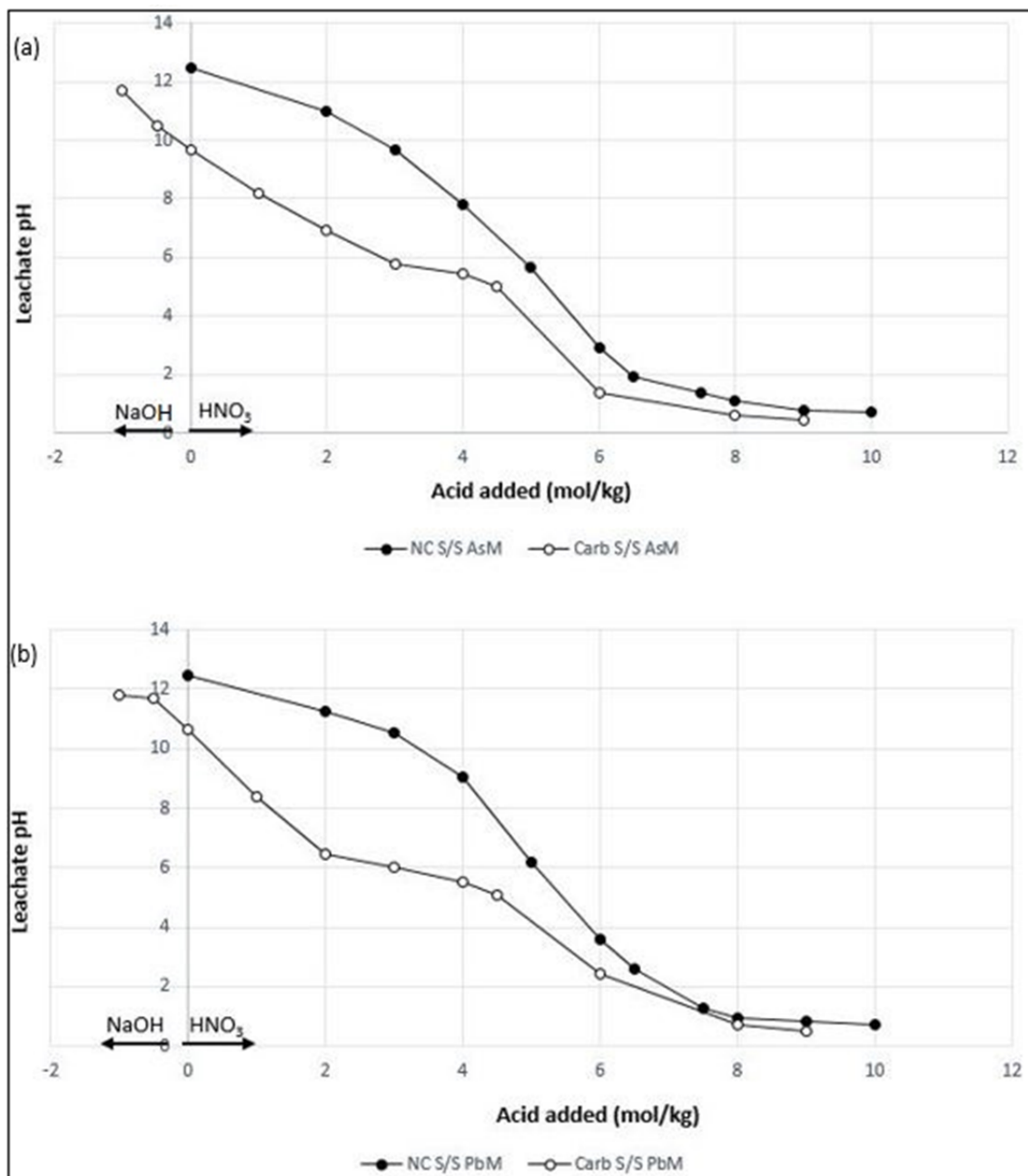


Figure 4.4 Acid/base neutralizing capacity of (a) arsenic contaminated matrix for NC S/S AsM and Carb S/S AsM, and (b) lead contaminated matrix for NC S/S PbM and Carb S/S PbM at an LS ratio of 10 mL/g

4.3.2 Lead and arsenic release in S/S materials as a function of pH

To evaluate the effect of pH on the release of As and Pb, their concentration in the leachate was plotted against pH for non-carbonated and carbonated matrices for 28 days (respectively filled and open circles in Fig. 4.5). Figure 4.5 also displays results for equilibrium water leaching tests after different periods of exposure to CO₂ (triangles). These results will be presented in section 3.3.

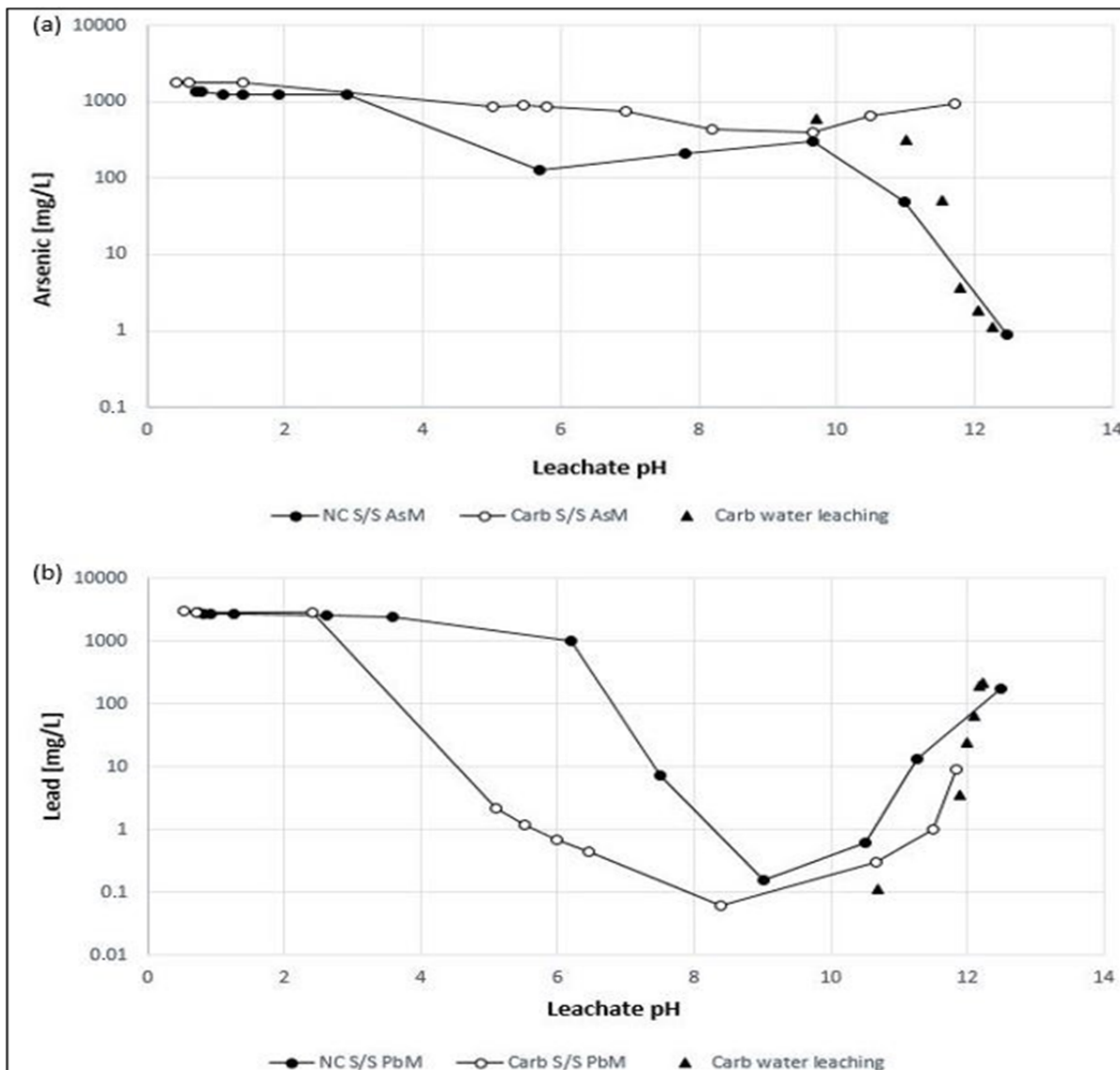


Figure 4.5 Release of contaminants as function of leachate pH : (a) arsenic for NC S/S AsM and Carb S/S AsM, (b) lead for NC S/S PbM and Carb S/S PbM

Arsenic. Figure 4.5a shows the concentrations of arsenic in cementitious materials NC S/S AsM and Carb S/S AsM as a function of leachate pH. The solubility of arsenic was very low (0.89 mg/L) at the natural pH of the non-carbonated matrix (12.46) indicating the adsorption of this contaminant by cement hydrates, mainly portlandite, C-S-H and ettringite (Van der Hoek et al., 1994 ; Myneni et al., 1997). The solubility of As increased with decreasing pH up to 306 mg/L at pH 9.66, most likely because of the dissolution of the cement phases. The release of arsenic started decreasing around pH 9 reaching a local minimum at pH 5.69 (130 mg/L). At very acidic pH (3 to 0), the curve for the non-carbonated matrix shows again an increase in the release of As reaching 1345 mg/L at pH 0.72.

Following carbonation during 28 days (Carb S/S AsM curve), a significant increase in the concentration of arsenic in solution was observed for pH values greater than 4. At the natural pH of the carbonated matrix (9.66), the solubility of arsenic was very high, rising to 401.2 mg/L. An even higher As concentration of 925 mg/L was obtained at pH 11.7 with the addition of NaOH. This As solubility was markedly different from the solubility obtained for the non-carbonated matrix at a similar pH (0.89 mg/L at pH 12.46). This indicates that carbonation increased the release of arsenic from the S/S material, most probably because of the dissolution of the cement hydrates which were immobilizing As. At pH below 4, the solubility of As was important and similar to the solubility obtained for the non-carbonated matrix. It reached 1767 mg/L at pH 1.38 and it remained approximately constant for more acidic pH values.

Lead. Results for lead solubility (Fig. 4.5b) with the non-carbonated matrix (NC S/S PbM) agree with the leaching results presented in the literature (e.g., Sanchez et al. 2002). Lead solubility around a neutral pH is low because of the formation of insoluble cerussite ($\text{Pb}(\text{CO}_3)$) and hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). On the other hand, lead is highly soluble at acid and basic pH values because of cerussite and hydrocerussite dissolution. Indeed, as shown in Fig. 4.5b, lead in solution reached 171 mg/L at the natural pH of the NC S/S PbM matrix (12.49) and 2809 mg/L in very acidic pH 0.74 going through a minimum of 0.158 mg/L at slightly alkaline pH 9. As shown by the Carb S/S PbM curve, carbonation promoted the

retention of lead in the monolith by decreasing its concentration in solution at acid and basic pH, and by widening the pH range (6-8) where lead is under insoluble forms. In fact, at the natural pH of the carbonated material (10.66), the lead concentration (0.3 mg/L) was 570 times lower than at the natural pH of the non-carbonated matrix. Around pH 6, the lead concentration in the leachate was 0.7 mg/L for the Carb S/S PbM matrix and 1000 mg/L for the NC S/S PbM matrix. This reduction continued until pH 2.5 where both curves met.

The results presented in Fig. 4.5 confirmed that carbonation has a great impact on the release of As and Pb by decreasing the pH of monoliths. Arsenic was released from the S/S soil following carbonation in agreement with Garrabrants et al. (2004), Sanchez et al. (2002) and Venhuis et al. (2001). However, our results also showed that carbonation promotes the immobilization of lead in the cement matrix in accordance with Antemir et al. (2010), Bertos et al. (2004), Sanchez et al. (2002), Garrabrants et al. (2004), Jin et al. (2016) and Du et al. (2016). The results presented in Fig. 4.5a contradict those of Lange et al. (1996b).

4.3.3 Matrix water leaching

The water leaching tests were used to follow the solubility of As and Pb as carbonation progressed (0.5, 1, 3, 7, 14 and 28 days) and to compare these solubility values to those of non-carbonated material (preserved under nitrogen) and of material carbonated under ambient air.

Arsenic. As shown in Fig. 4.6a, the concentration of arsenic increased significantly with carbonation going from 0.7 mg/L after 0.5 days of carbonation (natural pH 12.25) to 608 mg/L after 28 days of carbonation (natural pH 9.7). In contrast, the concentration of arsenic in the non-carbonated matrix (NC) at its natural pH (12.46) was only 0.82 mg/L, which confirms that carbonation causes the release of the arsenic immobilized by encapsulation, adsorption, or incorporation in the mineral structure of cement hydrates. The solubility of arsenic in the S/S matrix exposed to ambient air for 28 days (AA) was between those of the nitrogen atmosphere (NC) and 0.5 days of carbonation.

The water leaching test (Carb leaching water) of carbonated matrices for 0.5, 1, 3, 7, 14 and 28 days (Fig. 4.5a) showed a sharp decrease in pH due to the carbonation from 12.25 (0.5 days) to 9.7 (28 days of carbonation). This acidification of the environment induced the dissolution of portlandite. Figure 4.6a shows that the release of As occurred mainly between pH 11.5 and 11.8, thus slightly below pH 11.9, the pH at which portlandite dissolution occurs (Garrabrants et al., 2004).

Phenolphthalein allowed changes in pH to be observed during carbonation. The effect of this chemical compound, colorless for a pH less than 9.9 and purple when it exceeds this value, is shown in Fig. 4.7 for the carbonated (C) and non-carbonated (NC) matrices. The discoloration of the material as carbonation progresses is clearly visible. The color goes gradually from purple to colorless between 3 and 28 days.

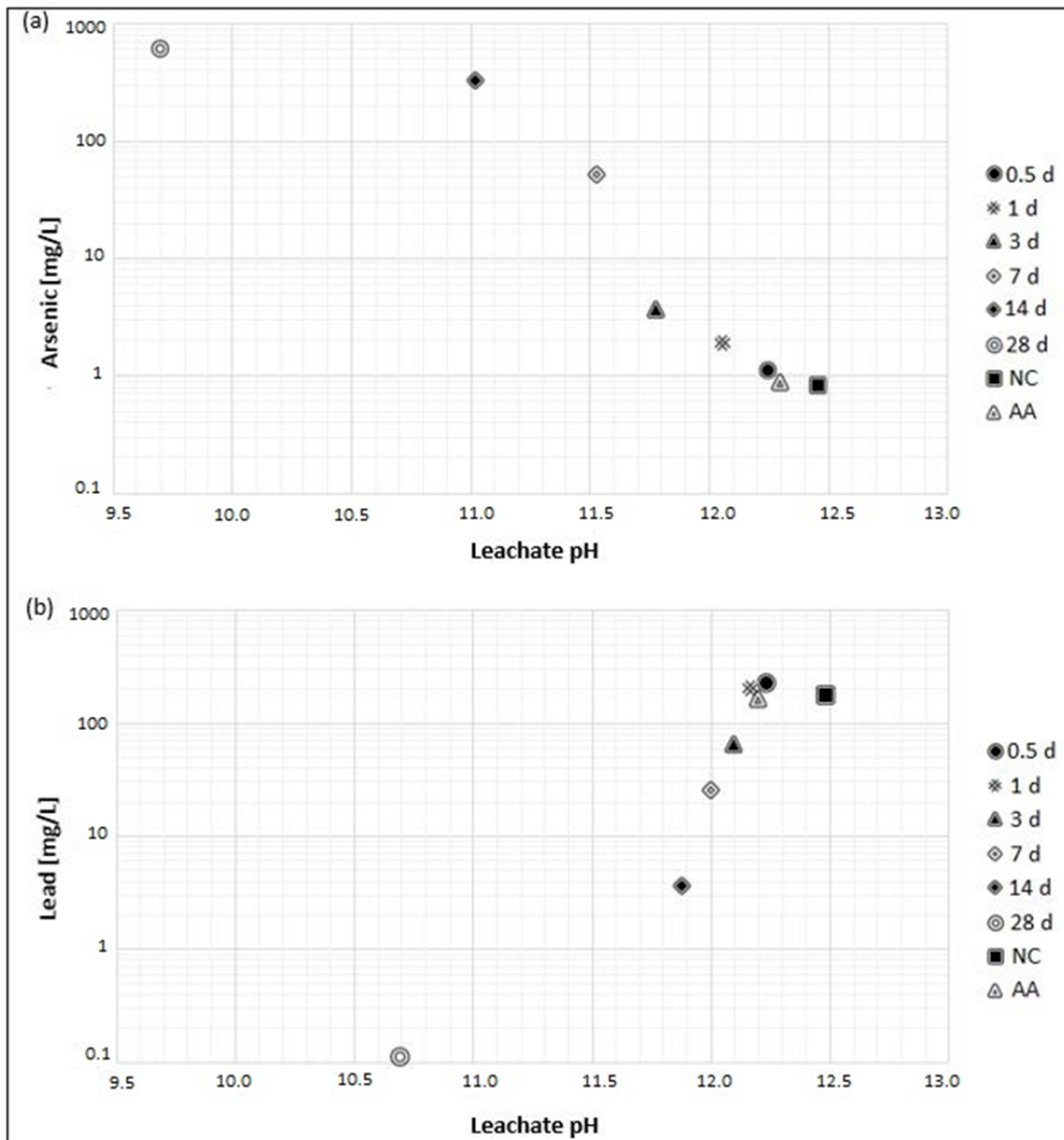


Figure 4.6 Release of contaminants as a result of the water leaching tests for different carbonation durations, non-carbonated matrices and material exposed to ambient air: (a) arsenic, (b) lead

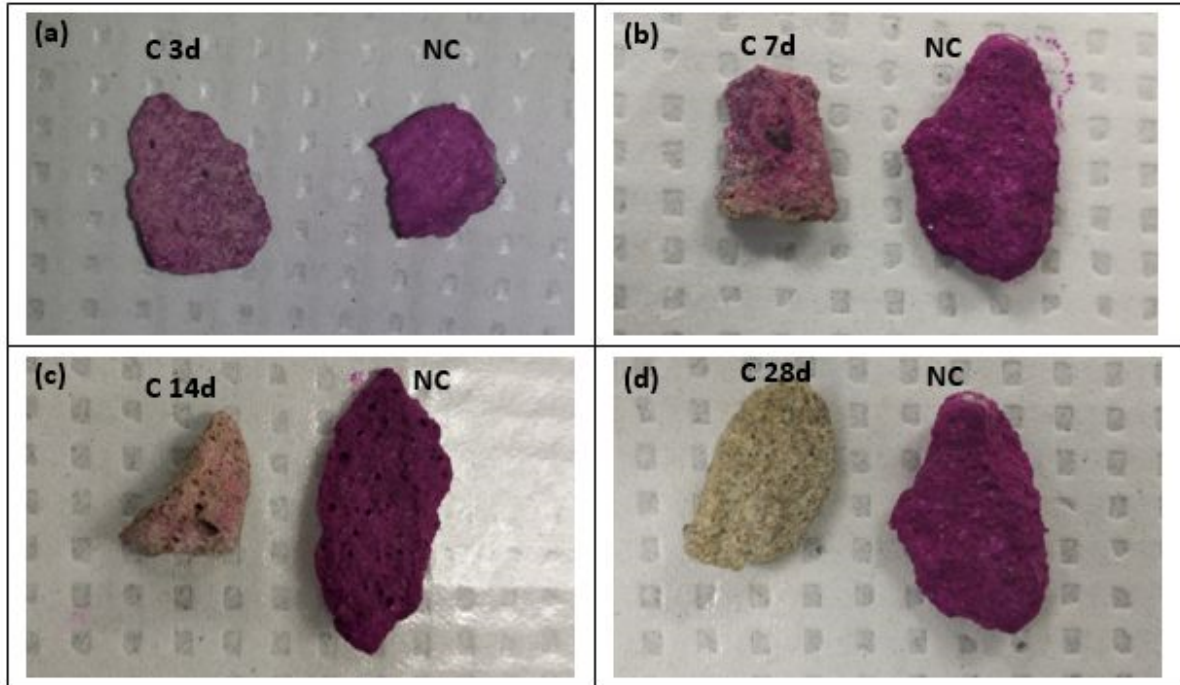


Figure 4.7 Effect of phenolphthalein on non-carbonated (NC) and carbonated (C) cement matrices after: (a) 3 days, (b) 7 days, (c) 14 days, (d) 28 days of carbonation

The significant increase in the solubility of arsenic over time following carbonation is clearly shown in Fig 4.6a. The retention of As by calcium hydroxide was likely the mechanism that controlled the release of this contaminant. The study of carbonation as a function of time has allowed us to determine the kinetics of carbonation for portlandite and in part C-S-H. The dissolution rate of portlandite following its reaction with CO_2 increased exponentially over time until its exhaustion and the beginning of decalcification of C-S-H.

Plotting the water leaching (triangles) and ANC (circles) results together on Fig. 4.5a shows that the relationship between pH and solubility initially follows the trend for non-carbonated material. Between 7 and 14 days of carbonation, the data points for water leaching breaks from the trend for non-carbonated materials and reaches the trend for carbonated material.

Lead. Figure 4.6b illustrates the positive effect of carbonation on the retention of lead discussed in paragraph 3.2. Lead solubility went from 220 mg/L at the natural pH after 0.5

days of carbonation (12.24) to 0.11 mg/L at the natural pH after 28 days of carbonation (10.70). The release of Pb was high (170 mg/L) in the NC matrix at its natural pH (12.49). As with arsenic, pH decreased during carbonation. Compared to arsenic, the change in lead solubility occurred at a higher pH, closer to 11.9, the dissolution pH of portlandite.

As presented in Figure 4.5b, the water leaching test of the S/S matrix contaminated with lead (Carb leaching water) showed the decrease in the concentration of Pb in the 28 days of carbonation. This test clearly demonstrated the passage of the natural pH of non-carbonated matrices (12.49) to the natural pH of carbonated matrices (10.66). It also indicated that the carbonation was beneficial to retain lead in the monoliths to a greater degree. This immobilisation was most probably the result of lead carbonate controlling of Pb solubility in the Carb S/S PbM matrix. Figure 4.5b shows that the relationship between Pb solubility and pH during carbonation also initially followed the ANC trend for non-carbonated material. After around 7 days of carbonation, as with arsenic, the data points broke from the trend for non-carbonated material to reach the trend for carbonated material.

As with arsenic, exposure to ambient CO₂ lowered slightly the matrix pH (from 12.49 to 12.20) and the lead solubility (from 170 mg/L to 160 mg/L). The results obtained for exposure to ambient CO₂ with both arsenic and lead imply that most laboratory experiments conducted under ambient CO₂ concentration with no consideration for carbonation should not be overly influenced by this phenomenon. It also implies that carbonation in the field should occur on a timescale of more than a few months.

4.3.4 Thermogravimetric analysis (TGA) results

Thermogravimetric analyses allowed the evolution of carbonation over time to be monitored by quantifying the cement hydrates and calcium carbonate present in the monolith after different contact times.

Arsenic. Pre-carbonation TGA results for the sample contaminated with arsenic are shown in Fig. 4.8. The TGA and TGD curves correspond respectively to the cumulative mass loss of S/S material phases and the temperature-derivative of this loss. The TGD curve highlights the inflection points that are associated with the decomposition of each mineral phase. The mass loss associated with these inflection points can be used to determine portlandite, C-S-H and calcite contents. For all analyses, the first mass loss occurred between 20 and 400°C. It resulted mainly from the loss of free water and the dehydration of C-S-H and ettringite. The second mass loss was observed between 400°C and 450°C. It was caused by the decomposition of portlandite (CH). The third inflection point occurred between 600 and 700°C. It was the consequence of the decarbonation of the calcium carbonate (CaCO_3) produced by carbonation. As shown in Fig. 4.8, the non-carbonated matrix was rich in cement hydrates (C-S-H, ettringite and CH). Mass losses of 5%, 1.9% and 1.1% were observed for the dehydration of C-S-H, ettringite and CH respectively. However, the mass loss associated with the decomposition of calcium carbonate was only 0.25%. This small amount of calcite probably comes from the cement or a light carbonation that took place during samples preparation.

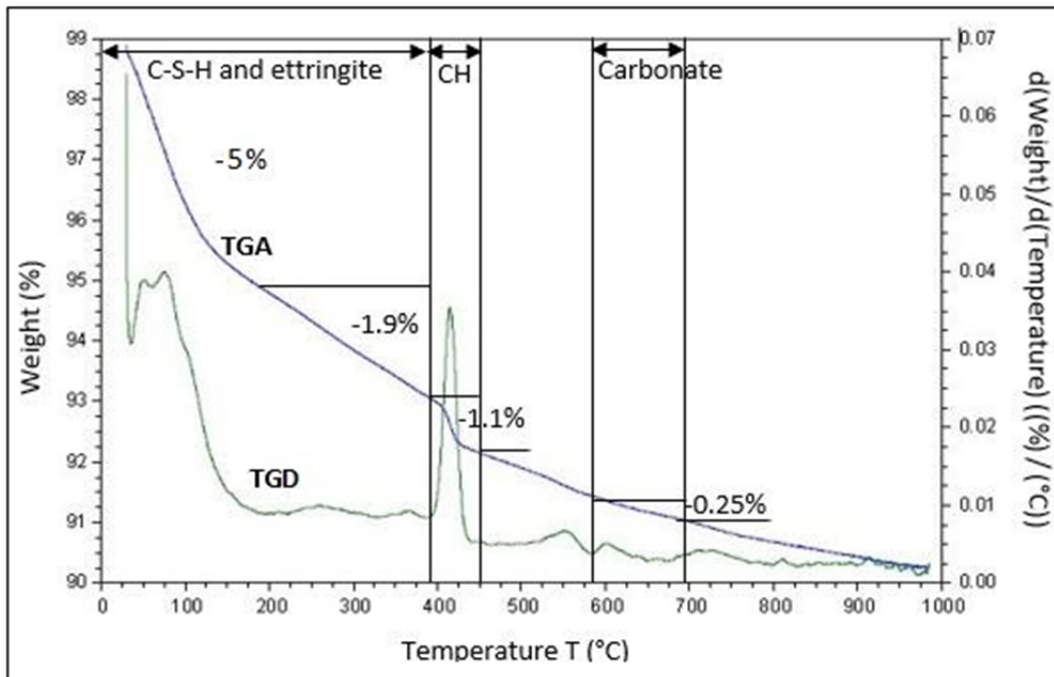


Figure 4.8 TGA results : Mass loss for the arsenic contaminated matrix before carbonation due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and the decarbonation of calcite

Figure 4.9 shows the changes in matrix mineralogy after 0.5, 14 and 28 days of carbonation. Following carbonation, the portlandite peak on the TGD curve became progressively smaller, from 0.0225 %/°C after 0.5 days (Fig. 4.9a) to 0.005 %/°C after 28 days of carbonation (Fig. 4.9c). The mass loss for portlandite went from 0.75% (Fig. 4.9a) to about 0.2% (Fig. 4.9c) during the 28 days of carbonation. On the other hand, the calcium carbonate TGD peak increased from 0.02 %/°C after 0.5 days of carbonation (Fig. 4.9a) to 0.095 %/°C (Fig. 4.9c) after 28 days of carbonation. The mass loss associated with calcium carbonate rose from 1% to 5.3%. As reported previously by Thiery (2006) and Morandea et al. (2014), this implies that portlandite was the first hydrate to be transformed into calcium carbonate. However, from the 14th day, portlandite depletion was replaced by decalcification of C-S-H to produce calcite. The TGD curve shows the participation of this hydrate to carbonation. Indeed, the TGD peak of C-S-H remained constant (0.035 %/°C) during the first days of carbonation (Fig. 4.9a), but it then decreased to become 0.025 %/°C on the 14th day (Fig. 4.9b) and 0.02 %/°C on the 28th day (Fig. 4.9c).

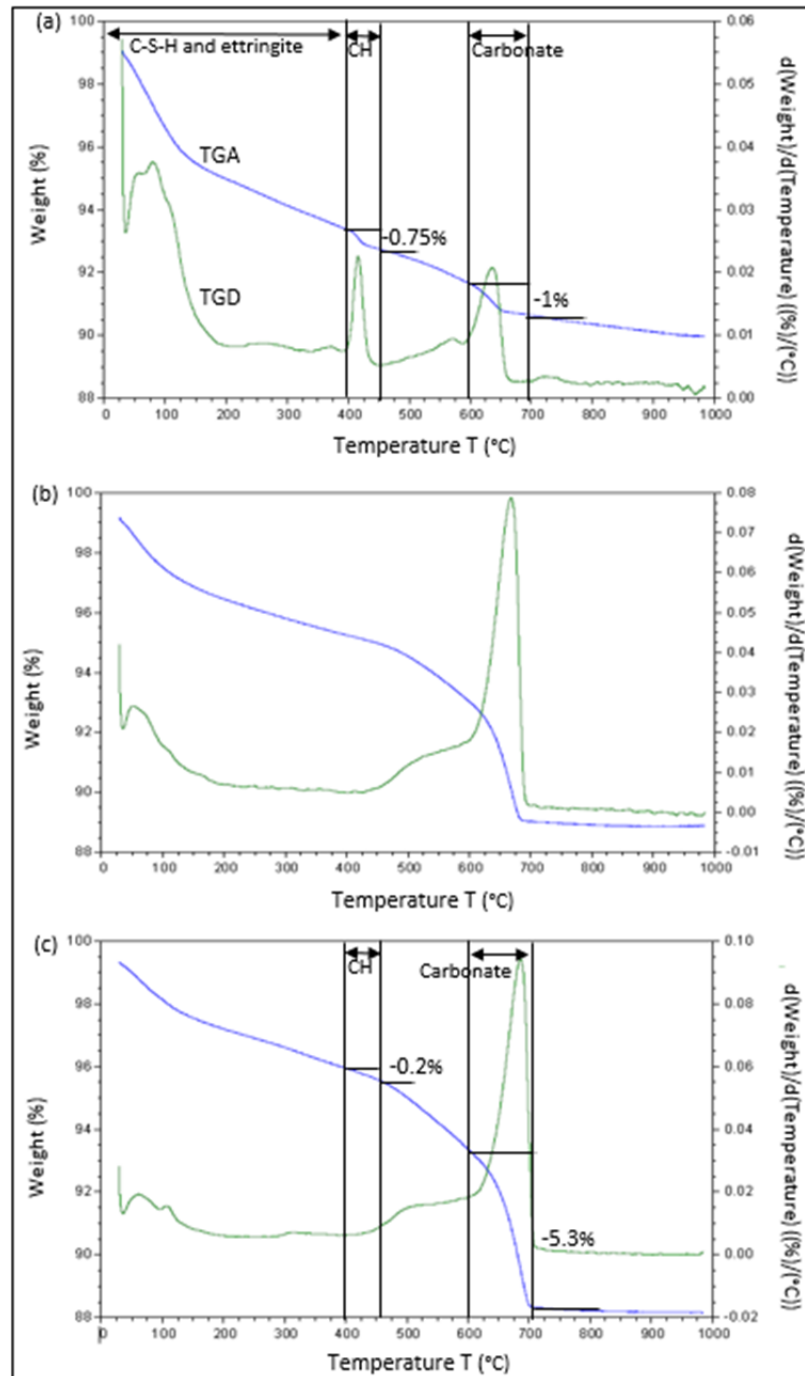


Figure 4.9 TGA results : Mass loss for the arsenic contaminated matrix due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and decarbonation of calcite : after (a) 0.5 days, (b) 14 days, (c) 28 days of carbonation

Lead. The same observations were made for the lead-contaminated matrices. Mass losses of 4.5%, 2%, 1.45% and 0.7% were observed for non-carbonated material for C-S-H, ettringite, CH and calcite respectively (Fig. 4.10). As with arsenic, carbonation was also supported by the dissolution of C-S-H starting from the 14th day of carbonation, and their transformation into calcite and silica gel when the portlandite content became low (Fig. 4.11b and c) which is in agreement with Šavija and Lukovic (2016).

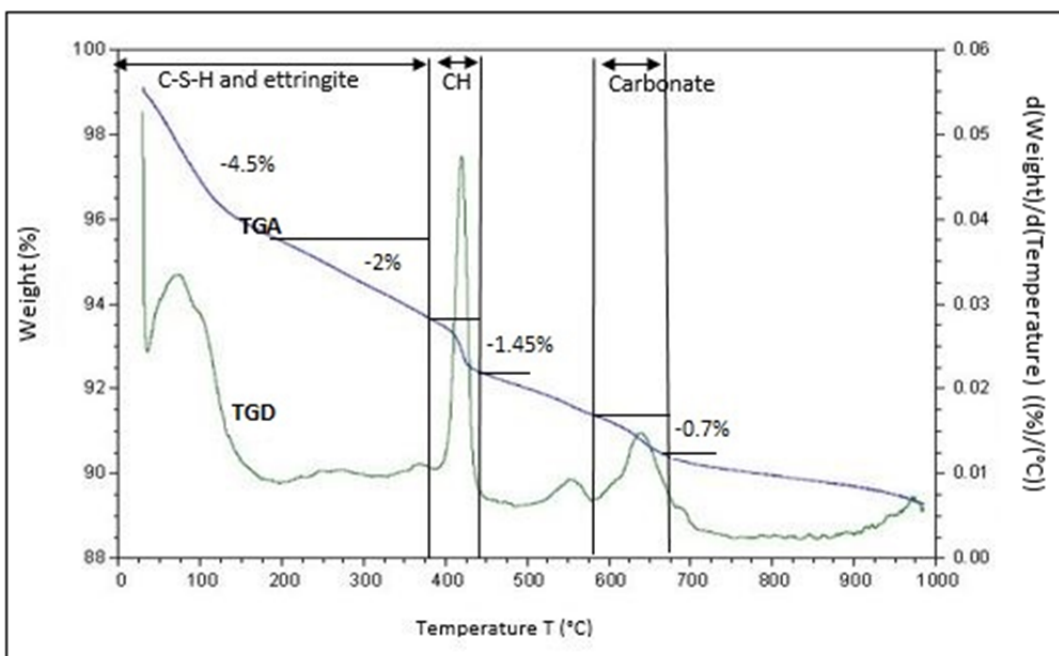


Figure 4.10 TGA results : Mass loss for the lead contaminated matrix before carbonation due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and the decarbonation of calcite

The calculation of portlandite proportions (table 4.5) indicated that the depletion of this cement hydrate in carbonated S/S matrices was not complete even after decalcification of C-S-H. This is in agreement with Dunster (1989) who showed that, at a relative humidity between 50 and 70%, calcium hydroxide is still present in trace amounts after 80 days of carbonation and the progress of the reaction is sensitive to the particle size seeds. In the long term, the dissolution of C-S-H and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is complete: the ultimate degradation state

corresponds to a mineral assemblage of calcium carbonate and silica gel (Groves et al., 1990).

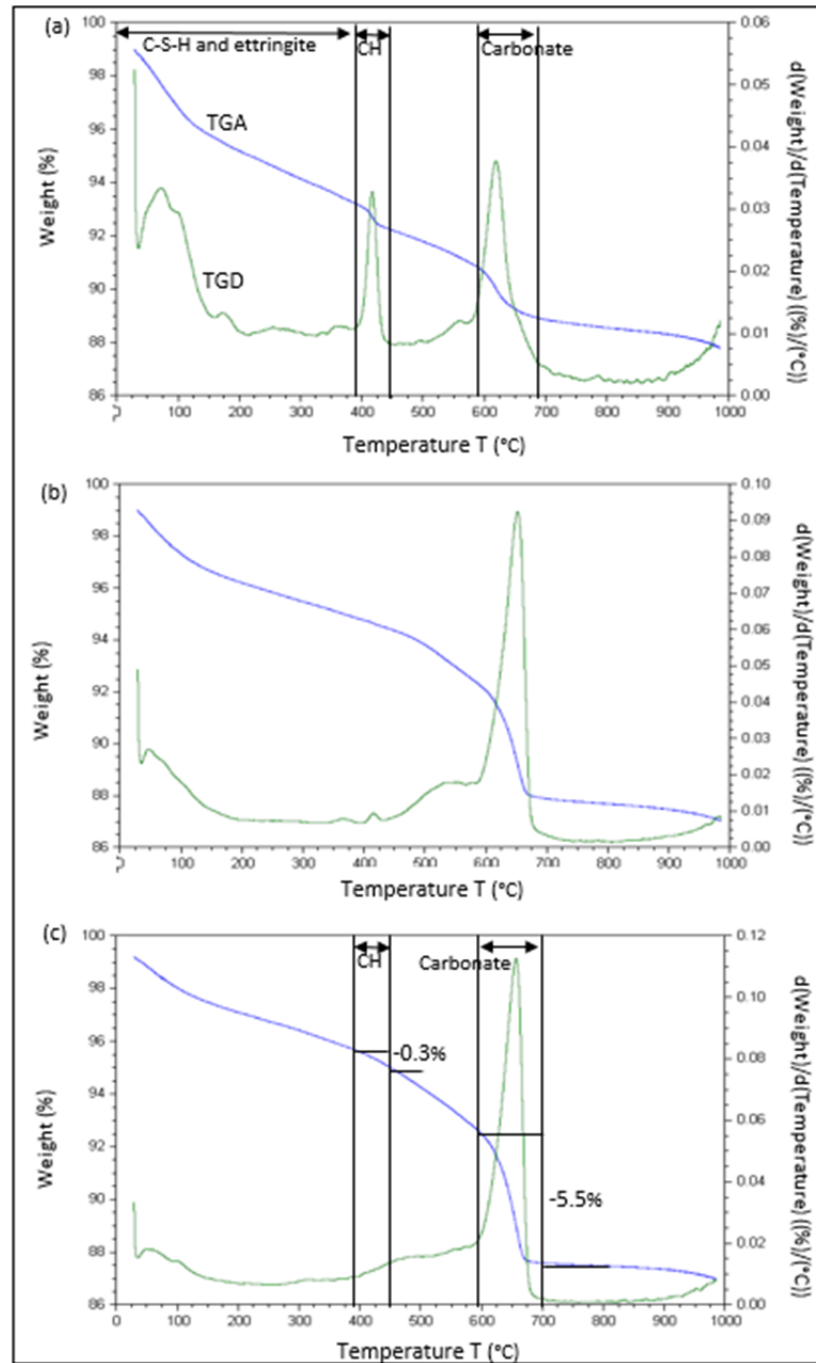


Figure 4.11 TGA results : Mass loss for the lead contaminated matrix due to the dehydration of C-S-H, ettringite and CH and decarbonation of calcite : after (a) 0.5 days, (b) 14 days, (c) 28 days of carbonation

Table 4.5 Amounts of portlandite (CH) and calcium carbonate (CC)

	Amounts of material (mol/L)	
	Arsenic	Lead
n_{CH} NC	1.08	1.48
n_{CH} C	0.19	0.3
n_{CC} NC	0.1	0.29
n_{CC} C	2.14	2.3

Figure 4.12 shows the evolution of the mineral phase proportions during the 28 days of carbonation. Portlandite (CH) dissolved rapidly during the first 3 days of carbonation, then more slowly. Through 28 days, the portlandite content decreased from 1.08 to 0.19 mol/L for arsenic (n_{CH-As}) and from 1.48 to 0.3 mol/L for lead (n_{CH-Pb}). This hydrate was transformed into calcium carbonate (CC). The amount of CC increased over time from 0.1 to 2.14 mol/L for arsenic and from 0.29 to 2.3 mol/L for lead (Table 4.5 and Fig. 4.12). The amount of CC first increased rapidly and then more slowly, thus mirroring the trend for CH.

Decalcification of C-S-H began after the 7th day (Fig. 4.12). The quantity of C-S-H decreased from 4.9 to about 2.6 mol/L for both As and Pb matrices. The onset of C-S-H decalcification is not associated with a break in the trend for calcite content. Interestingly, the end of portlandite dissolution and the onset of C-S-H decalcification also corresponds to the break from the non-carbonated to the carbonated curve in Fig. 4.5a and 4.5b.

TGA results for As and Pb contamination are noticeably similar (Fig. 4.12). The main difference concerns the carbonates formed in arsenic (n_{CC-As}) and lead (n_{CC-Pb}) matrices. This difference is most likely due to the production of lead carbonate in addition to calcium carbonate in Pb matrices.

Table 4.5 shows the amounts of portlandite (CH) and calcium carbonate (CC) calculated from the results of the TGA and equations proposed by Morandea et al. (2014) for non-carbonated (NC) and carbonated (C) arsenic and lead contaminated matrices. As indicated in

this table, NC matrices were rich in portlandite (CH) and low in calcium carbonate (CC) contrary to carbonated monoliths. The amount of the CC formed after carbonation (n_{CC}) was about 2 mol/L for both arsenic and lead contaminated matrices. Portlandite content (n_{CH}) crystallized during the hydration of cement, was about 1 mol/L. As discussed previously, this hydrate was almost completely transformed into calcium carbonate and the production of this mineral was supported by decalcification of C-S-H. Consequently, the difference in amount (about 1 mol/L) was most likely due to the dissolution of the C-S-H.

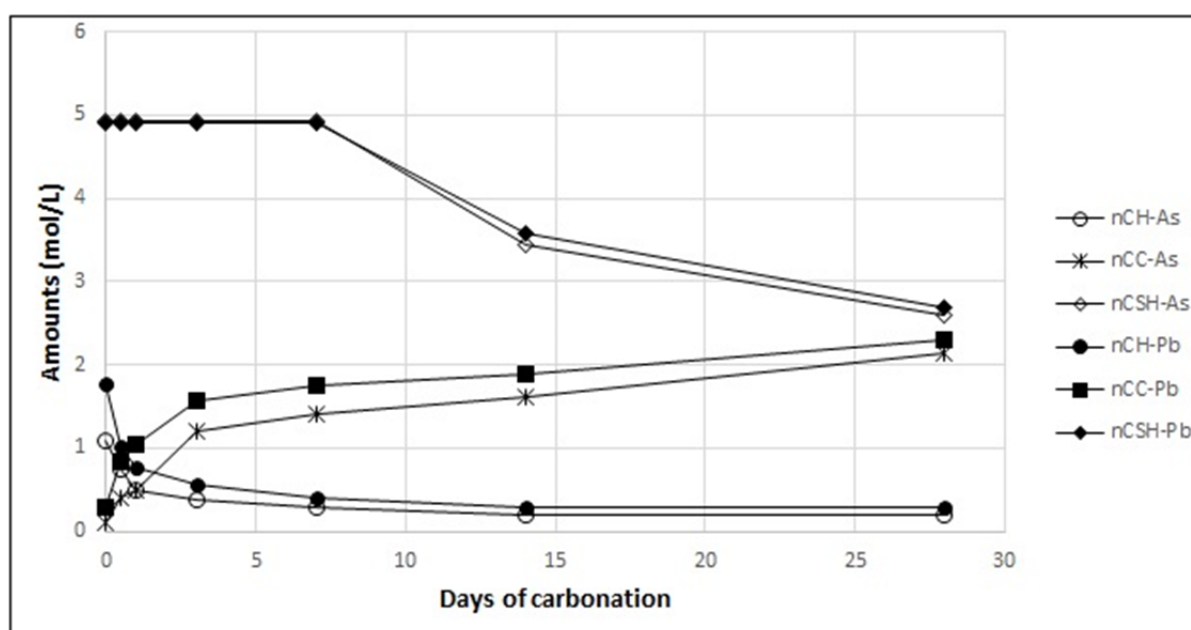


Figure 4.12 Changes in proportions of CH, C-S-H and CC during the 28 days of carbonation

4.3.5 Identification of mineral phases by X-ray powder diffraction (XRD)

Even if its results are essentially qualitative, XRD can help to identify and quantify the mineral phases of cementitious materials contaminated with arsenic and lead before and after carbonation. In this case, XRD was used to compare the main phases for non-carbonated and carbonated samples (28 days). Diffractograms for both lead- and arsenic-contaminated materials are shown in Figs. 4.13-16.

All diffractograms showed the dominance of quartz, plagioclase (labradorite) and K-feldspar (orthoclase) (Figs. 4.13-16). These mineral phases are associated with the monoliths' sand component. Some of the minor phases (actinolite, phlogopite and ilmenite) observed on the diffractograms are also associated with sand. All these sand phases displayed similar proportions in both the non-carbonated and carbonated samples, implying that they were not involved in the process of carbonation.

The XRD results clearly showed the main phase change resulting from carbonation: the dissolution of portlandite and precipitation of calcite. Non-carbonated monoliths contaminated with lead (Fig. 4.13) or arsenic (Fig. 4.15) were rich in calcium hydroxide (portlandite, CH) with 10.61% and 6.90% respectively and poor in calcite with 4.47% and 3.53% respectively. However, CH was absent in the carbonated materials and the calcite content increased for both lead (Fig. 4.14) and arsenic (Fig. 4.16) with 22.93% and 17.58% respectively. This demonstrates the complete transformation of portlandite to calcite during carbonation due to the reaction of cement hydrates, water and CO₂. The presence of calcium carbonate in the non-carbonated matrices can probably be explained by a limited carbonation of portlandite, which took place during sample storage and preparation due to CO₂ in atmosphere. These results are in agreement with previous XRD results on carbonated and non-carbonated cementitious materials (Chen et al., 2009b; Antemir et al., 2010; Gunning et al., 2010) and with the TGA results presented in section 3.4.

Small proportions of ettringite were identified by XRD observations after 28 days of carbonation (Figs. 4.14 and 4.16). Ettringite was probably formed as a secondary phase after cement hydration. Arsenic and lead compounds were not detected, probably because they did not have sufficient time to develop crystalline structures.

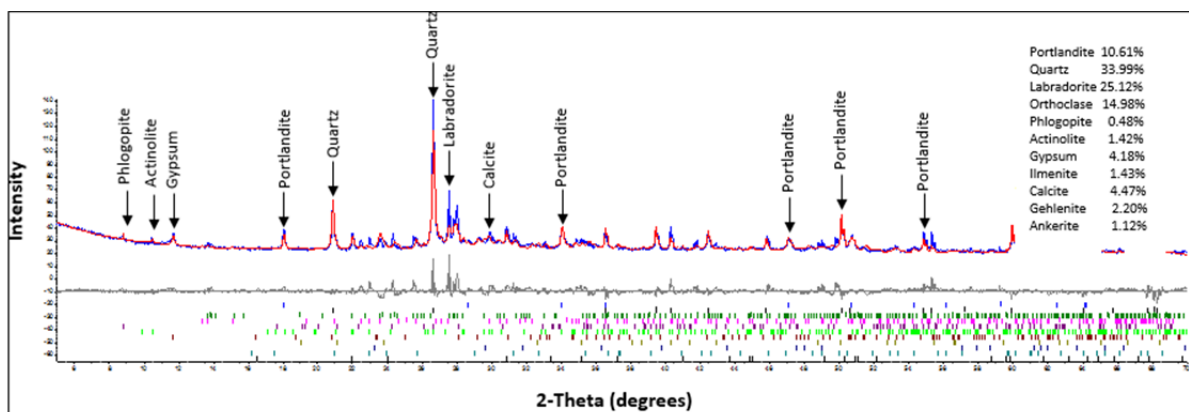


Figure 4.13 Diffractogram of non-carbonated cement matrix contaminated with lead

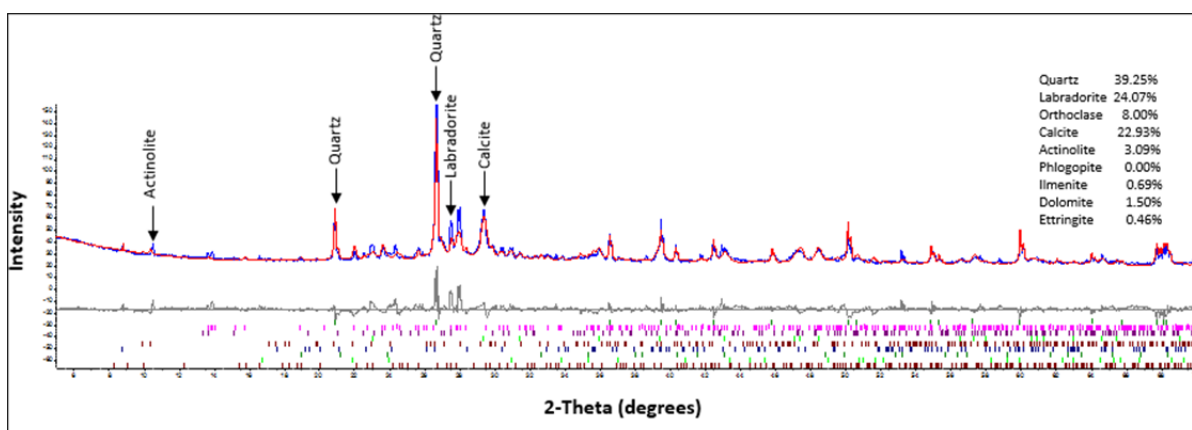


Figure 4.14 Diffractogram of carbonated cement matrix contaminated with lead

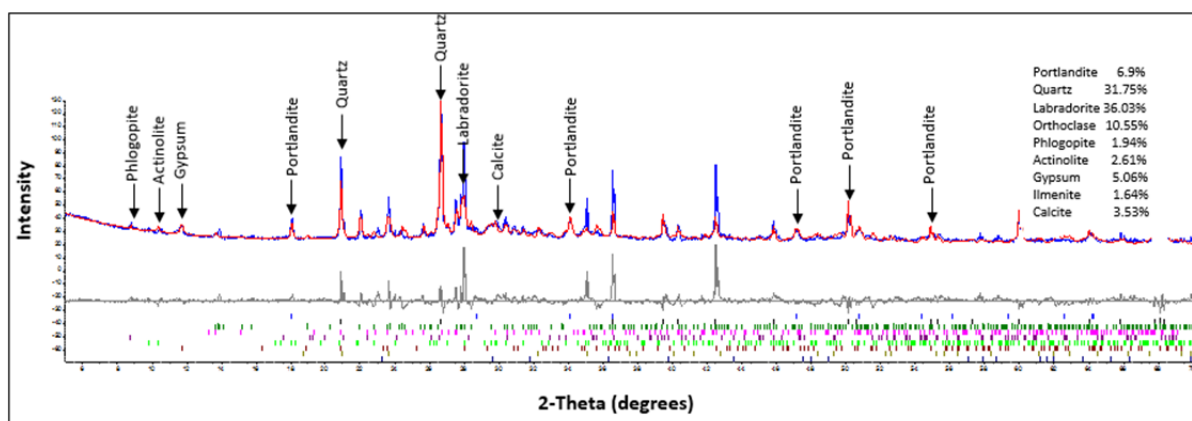


Figure 4.15 Diffractogram of non-carbonated cement matrix contaminated with arsenic

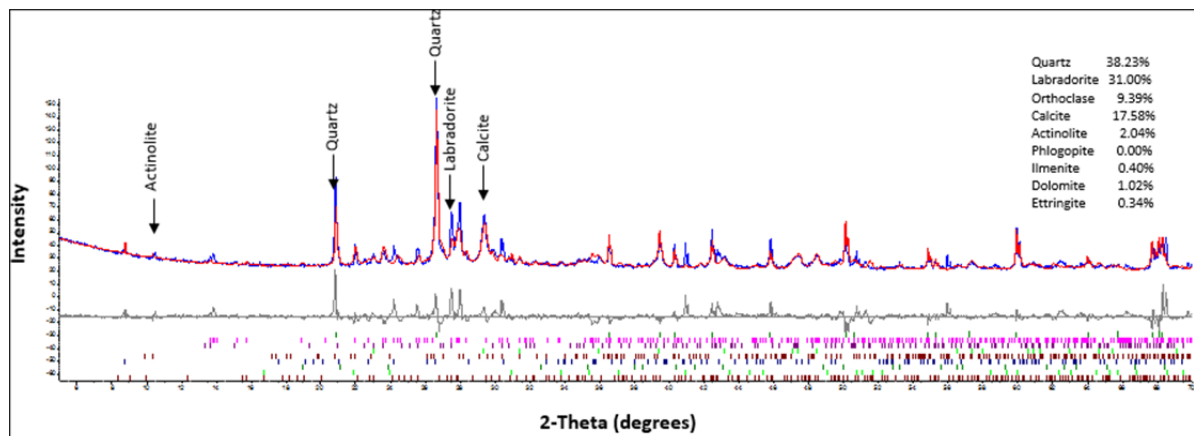


Figure 4.16 Diffractogram of carbonated cement matrix contaminated with arsenic

4.4 Conclusions

Both the acid neutralizing capacity (LS = 10 mL/g) and water leaching (LS = 4 mL/g) tests showed that accelerated carbonation under a 30% CO₂ atmosphere results in a significant decrease in pH for S/S treated soils. Following carbonation, pH decreased by 2-3 pH units causing the dissolution of cement hydrates, particularly portlandite (CH) and hydrated calcium silicates (C-S-H), which play a key role in the retention of contaminants. This diminution of the cement matrix natural pH following carbonation caused a significant release of arsenic over the entire pH range, as cement hydrates are responsible for the immobilization of arsenic. On the contrary, carbonation acted positively on the lead-contaminated monolith by promoting the fixation of this pollutant in the solid, most likely because of its precipitation as lead carbonate. The water leaching test indicated that carbonation of the S/S materials for both contaminants led to a gradual decrease in pH in the cement matrices, an increase in arsenic solubility and a decrease in lead solubility. When plotting the water leaching test results together with the ANC solubility curves, the relationship between pH and solubility during carbonation can be seen to initially follow the trend for the ANC of non-carbonated material, and break for the trend for carbonated material after 7 to 14 days of accelerated carbonation. The leaching test results have shown that non-carbonated matrices have a better resistance to acid attacks than carbonated matrices, thus a greater acid neutralizing capacity. Indeed, the presence of portlandite in non-

carbonated matrices allows them to maintain their alkalinity during acid attacks such as acid rain due to the buffering capacity of this hydrate. However, because of the dissolution of portlandite and consumption of OH⁻ ions by carbonation, the pH in carbonated monoliths decreases rapidly following an acid attack.

Thermogravimetric analyses (TGA) proved that the matrix became gradually depleted of portlandite during the 28 days of carbonation until exhaustion and enriched in calcium carbonate, thus indicating the total transformation of this hydrate to calcite. The dosage of these minerals by TGA and their identification and semi-quantification by X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed these phase changes. TGA also revealed that the production of calcite was supported by C-S-H decalcification after the 14th day of carbonation and after CH degradation. The break from the pH-solubility relationship of non-carbonated material seems to be associated with the exhaustion of portlandite and onset of C-S-H decalcification..

In conclusion, carbonation induced a decrease in the pH of S/S treated soil causing a large release of arsenic and a significant immobilization of lead. The total decomposition of portlandite and its conversion into calcium carbonate was also an important consequence of carbonation. Participation of C-S-H in producing this mineral has also been proven.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research in Tunisia and by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). We would like to express our sincere thanks to the following ÉTS and UQAM technicians: S. Menard, M. Dubois, A. Vadeboncoeur and G. Chamoulaud. The help of Mirela Sona is gratefully acknowledged.

CONCLUSION

La stabilisation/solidification (S/S) est une méthode économique de traitement des sols contaminés dont l'efficacité à immobiliser les espèces inorganiques à court terme a été prouvée. Néanmoins, la performance de cette technique à long terme demeure incertaine. En effet, les matrices cimentaires peuvent subir plusieurs types d'altération. La carbonatation et les pluies acides sont considérés comme étant les plus communes.

L'objectif de notre étude consiste à approfondir les connaissances sur l'effet de la carbonatation sur la solubilité de l'arsenic et du plomb et sur les propriétés chimiques et minéralogiques des matériaux S/S.

L'essai de la capacité de neutralisation acide ainsi que la lixiviation à l'eau, à un rapport LS de 10 mL/g et 4 mL/g respectivement, ont révélé que la carbonatation accélérée (30% de CO_2) résulte en une diminution significative de la basicité des sols traités par S/S, avec une réduction du pH de 2 à 3 unités. Cette réduction du pH entraîne la dissolution des hydrates du ciment, en particulier la portlandite et les C-S-H qui jouent un rôle primordial dans la rétention des contaminants. Cette baisse du pH naturel de la matrice cimentaire suite à la carbonatation a provoqué un relargage important de l'arsenic qui a été immobilisé par les hydrates du ciment, et ce sur tout l'intervalle du pH. Par contre, la carbonatation a agi positivement sur le monolithe contaminé par le plomb en favorisant la fixation de ce contaminant au sein du solide, fort probablement à cause de sa précipitation en tant que carbonate de plomb. La lixiviation à l'eau a indiqué que la carbonatation naturelle des matériaux S/S pour les deux contaminants a également entraîné la baisse du pH des matrices, l'augmentation de la concentration de l'arsenic en solution et la rétention à un degré plus élevé du plomb. Les résultats obtenus avec la lixiviation ont aussi montré que la matrice non carbonatée résiste beaucoup mieux aux attaques acides que celle carbonatée possédant ainsi une plus grande capacité de neutralisation acide. En effet, l'enrichissement des matériaux S/S en portlandite leur permet de maintenir leur alcalinité pendant plus longtemps lors des pluies acides grâce au pouvoir tampon de cet hydrate. Cependant, en raison de la mise en solution

de la portlandite et la consommation des ions OH^- par la carbonatation, le pH des monolithes carbonatés décroît rapidement suite aux agressions acides.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous a montré que la matrice s'appauvrit petit à petit en portlandite au cours des 28 jours de carbonatation jusqu'à épuisement et s'enrichit en carbonate de calcium indiquant que cet hydrate se transforme en totalité en calcite. Le dosage de ces phases par l'ATG ainsi que l'identification et la semi-quantification de ces minéraux par l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé cette déduction. L'ATG a également dévoilé que la production de la calcite est supportée par la décalcification des C-S-H qui a eu lieu le 14^e jour de carbonatation après la dégradation de la portlandite. La phénolphthaléine, un indicateur coloré de pH très utilisé en génie civil, a prouvé la réduction du pH des matrices cimentaires suite à la carbonatation par une décoloration progressive du matériau au cours de ce phénomène. Un suivi de masse des granulats de sol S/S prélevés à 1, 3, 7, 12, 14, 22 et 28 jours de carbonatation a signalé un gain de masse remarquable causé par la formation du carbonate de calcium.

En conclusion, la carbonatation est un phénomène naturel attaquant les sols traités par S/S qui peut être bénéfique ou néfaste pour la rétention des contaminants par ces matériaux. Elle engendre la baisse du pH des sols traités par S/S causant le relargage de l'arsenic d'une manière considérable. Par contre, le plomb a été immobilisé davantage par ce phénomène. Les matrices carbonatées sont plus susceptibles de se détériorer suites aux pluies acides à long terme. La décomposition totale de la portlandite, qui confère aux monolithes un pouvoir tampon, et sa conversion en carbonate de calcium est aussi une conséquence importante de la carbonatation. La participation des C-S-H à la production de ce minéral a été également prouvée.

Par ailleurs, la question de la modélisation dans une étude d'évaluation des risques pour l'environnement mérite d'être posée pour simuler le comportement à long terme des contaminants étudiés et dans des conditions d'exposition beaucoup plus complexes. A l'idée de modéliser juste pour prédire, on pourra alors modéliser pour comprendre aussi. En effet,

l'élaboration d'un modèle comportemental nécessite la compréhension des phénomènes mis en jeu. Cela permettra de connaître les paramètres environnementaux pour lesquels les contaminants sont susceptibles d'être relargués vers l'environnement ou, à l'opposé, les conditions d'exposition pour lesquelles ils sont fixés davantage au sein du monolithe. Pour cela, l'utilisation d'un simulateur numérique pourrait s'avérer particulièrement adéquate vu sa capacité à multiplier les facteurs d'exposition imposés au matériau étudié.

RECOMMANDATIONS

Plusieurs essais expérimentaux et analyses minéralogiques peuvent être effectués afin de compléter et d'enrichir ce travail. Parmi lesquels, on peut citer :

- Dissolution sélective : analyse différentielle de l'ANC : Cet essai est complémentaire au test de la capacité de neutralisation acide. Il nous fournit des informations sur la dissolution des espèces minérales du matériau cimentaire en fonction du pH suite aux attaques acides;
- Utilisation du spectromètre de masse avec l'analyse thermogravimétrique : Cette méthode est utile pour dissocier la perte d'eau et du dioxyde de carbone s'il y a des chevauchements dans les courbes de décomposition des hydrates de ciment et de la calcite. Cependant, il est également intéressant de l'utiliser pour des fins qualitatives dans le but d'estimer les quantités d'eau et de CO₂ dégagées par la dégradation des hydrates du ciment et de la calcite respectivement en fonction de la température;
- Cartographie X : Cette technique permet de faire la corrélation entre les composants du ciment à partir de leur localisation dans la matrice cimentaire. Elle nous renseigne donc sur la composition chimique du sol S/S mais aussi sur les hydrates du ciment et sur la rétention des contaminants par ces phases;
- Modélisation du phénomène de la carbonatation : La modélisation peut être utile pour estimer à long terme la performance des sols traités par S/S en prédisant le comportement des métaux lourds suite aux dégradations naturelles (carbonatation, pluie acide...) et l'adsorption de ces contaminants par les hydrates du ciment;
- Dans ce travail, nous avons mis l'accent sur l'influence de la carbonatation sur les propriétés chimiques et minéralogiques des monolithes et sur le relargage des métaux lourds. L'étude des caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux cimentaires (microfissuration, résistance à la compression, perméabilité, porosité...) à long terme est également intéressante;

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR. *Caractérisation des déchets-Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification*. Norme française, NF X31-211, Septembre 2012, 25 p.
- AFNOR. *Characterization of waste-Leaching behaviour tests-Influence of pH on leaching with initial acid/base addition*. European standard, CEN/TS 14429, Mai 2006, 25 p.
- Antemir, A., C. D. Hills, P. J. Carey, K. H. Gardner, E. R. Bates et A. K. Crumbie. 2010. « Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, p. 65-73.
- ASTM International. *Classification of soils for engineering purposes (unified soil classification system)*. International standard, ASTM D2487-06, West Conshohocken (PA): ASTM, 2006, 12 p.
- ASTM International. *Standard practice for making and curing concrete test specimens in the laboratory*. International standard, ASTM C192-07, West Conshohocken (PA): ASTM, 2007, 8 p.
- ASTM International. *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*. International standard, ASTM C136-06, West Conshohocken (PA): ASTM, 2007, 5 p.
- Austrian Standards Institute. *Water quality-Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*. International standard, ISO 11885, Août 2007, 28 p.
- Benzaazoua, M., J. Ouellet, S. Servant, P. Newman et R. Verburg. 1999. « Cementitious backfill with high sulfur content Physical, chemical, and mineralogical characterization ». *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 719-725.
- Bertos, M. F., S. J. R. Simons, C. D. Hills et P. J. Carey. 2004. « A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂ ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, p. 193-205.
- Bhatty, J. I., J. Marijnissen et K. J. Reid. 1985. « Portland cement production using mineral wastes ». *Cement and Concrete Research*, vol. 15, p. 501-510.
- Bonen, D., et S. L. Sarkar. 1995. « The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss ». *Cement and Concrete Research*, vol. 25, p. 1423-1434.

- Bouzahzah, B., V. Yurchenko, F. Nagajyothi, J. Hulit, M. Sadofsky, V. L. Braunstein, S. Mukherjee, H. Weiss, F. S. Machado, R. G. Pestell, M. P. Lisanti, H. B. Tanowitz et C. Albanese. 2008. « Regulation of host cell cyclin D1 by *Trypanosoma cruzi* in myoblasts ». *Cell Cycle*, vol. 7, p. 500-503.
- Bozkurt, S., L. Moreno et I. Neretnieks. 2000. « Long-term processes in waste deposits ». *Science of the Total Environment*, vol. 250, p. 101-121.
- Bukowski, J. M. et R. L. Berger 1979. « Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates ». *Cement and Concrete Research*, vol. 9, p. 57.
- Cartledge, F. K., L. G. Butler, D. Chalasani, H. C. Eaton, F. P. Frey, E. Herrera, M. E. Tittlebaum et S. L. Yang. 1990. « Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland-cement fixing agents ». *Environmental Science & Technology*, vol. 24, p. 867-873.
- Cazalet, M. L. 2012. « Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques. Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques ». *Chimie, Procédés, Environnement de Lyon*.
- CEAEQ Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2012. *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 17 p.
- Chao, S., J. Liqin et Z. Wenjun. 2014. « A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques ». *Environmental Skeptics and Critics*, vol. 3, p. 24-38.
- Chen, J. J., J. J. Thomas, H. F. W. Taylor et J. M. Jennings. 2004. « Solubility and structure of calcium silicate hydrate ». *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 1499-1519.
- Chen, Q., L. Zhang, Y. Ke, C. Hills et Y. Kang. 2009b. « Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge ». *Chemosphere*, vol. 74, p. 758-764.
- Chen, Q. Y., M. Tyrer, C. D. Hills, X. M. Yang et P. Carey. 2009a. « Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review ». *Waste Management*, vol. 29, n° 1, p. 390-403.
- Cocke, D. L. 1990. « The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 24, p. 231-253.

- Cocke, D.L. et M.Y.A. Mollah. 1993. « The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems ». *Chemistry and microstructure of solidified waste forms*, p. 187-242.
- Collier, N. C., N. B. Milestone, I. M. Hill, I. M. Godfrey. 2006. « The disposal of radioactive ferric floc ». *Waste Management*, vol. 26, p. 769–775.
- Conner, J. R., et S. L. Hoeffner. 1998. « The history of stabilization/solidification technology ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 28, n° 4, p. 325-396.
- Conner, J. R., A. Li et S. Cotton. 1990. « Stabilization of hazardous waste landfill leachate treatment residue ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 24, p. 111-121.
- Cowie, J. et F.P. Glasser. 1992. « The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide ». *Advances in Cement Research*, vol. 4, p. 119-134.
- Deschamps, T., M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem et M. Mbonimpa. 2006. « Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels ». *VertigO la revue électronique en sciences de l'environnement*, vol. 7, n° 2.
- Du, Y. J., M. L. Wei, K. R. Reddy et H. L. Wu. 2016. « Effect of carbonation on leachability, strength and microstructural characteristics of KMP binder stabilized Zn and Pb contaminated soils ». *Chemosphere*, vol. 144, p. 1033–1042.
- Dunster, A. M. 1989. « An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation ». *Advances in Cement Research*, vol. 2, p. 99-106.
- Duprat, F., V. N. Tru et A. Sellier. 2014. « Accelerated carbonation tests for the probabilistic prediction of the durability of concrete structures ». *Construction and Building Materials*, vol. 66, p. 597-605.
- Dweck, J., P. E. F. da Silva et R. S. Aderne. 2003. « Evaluating cement hydration by non-conventional DTA – an application to waste solidification ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 71 (3), p. 821–827.
- Dweck, O. et P.M. Buchler. 2000. « Hydration of Portland cement blended with calcium carbonate ». *Thermochimica Acta*, vol. 346, p. 105–113.
- Escalante-Garcia, J. I. et J. H. Sharp. 1998b. « Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part II, blended cements ». *Cement and Concrete Research*, vol. 28, p.1259–1274.

- Escalante-Garcia, J. I. et J. H. Sharp. 1999. « Variation in the composition of C–S–H gel in Portland cement pastes cured at various temperatures ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, p. 3237–3241.
- Escalante-Garcia, J. I. et J. H. Sharp. 1998a. « Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part I, neat cements ». *Cement and Concrete Research*, vol. 28, p. 1245–1257.
- Fattuhi, L.C. 1988. « Concrete carbonation as influenced by curing time ». *Cement and Concrete Research*, vol. 18, p. 426.
- Garrabrants, A. C., F. Sanchez et D. S. Kosson. 2004. « Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation ». *Waste Management*, vol. 24, p. 19-36.
- Glasser, F. P. 1993. « Chemistry of cement-solidified waste forms ». In: *RD. Spence Chemistry, Microstructure of Solidified Waste Forms*. Lewis Publishers, Baton Rouge, LA, pp. 1–40.
- Glasser, F. P. 1997. « Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 52, p. 151-170.
- Glasser, F. P., A. Kindness et S. A. Stronach. 1999. « Stability and solubility relationships in AFm phases - Part 1. Chloride, sulfate and hydroxide ». *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 861-866.
- Groves G. W., D. I. Rodway et I. G. Richardson. 1990. « The carbonation of hardened cement pastes ». *Advances in Cement research*, vol. 3, p. 117-125.
- Gunning, P. J., C. D. Hills et P. J. Carey. 2010. « Accelerated carbonation treatment of industrial wastes ». *Waste Management*, vol. 30, n° 6, p. 1081-1090.
- Han, Y. 2010. « Mise au point d'un essai de caractérisation environnementale sur matériau monolithique par percolation ascendante ». *Engineering Sciences*.
- Hill, J. et J.H. Sharp. 2002. « The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels ». *Cement and Concrete Composite*, vol. 24, p. 191–199.
- Hills, C. D. et R. Perry. 1994. « Solidification of hazardous wastes containing cyanide ». *Cement and Concrete Research*, vol. 24, p. 707-714.
- Hills, C. D. et S. J. T. Pollard. 1997. « The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cementsolidified waste forms ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 52, p. 171–191.

- Hong, S. Y. et F. P. Glasser. 2002. « Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels - Part II. Role of alumina ». *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1101-1111.
- Houst, F.Y. and F.H. Wittmann. 1989. « Retrait de Carbonatation ». *LABSE Symposium, Lisbon*, vol. 14, p. 255-260.
- Jin, F., F. Wang et A. Al-Tabbaa. 2016. « Three-year performance of in-situ solidified/stabilised soil using novel MgO-bearing binders ». *Chemosphere*, vol. 144, p. 681-688.
- Johannesson, B. et P. Utgenannt. 2001. « Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar ». *Cement and Concrete Research*, vol. 31, p. 925-931.
- Johnson, D. C. 2000. « Accelerated Carbonation Of Waste Calcium Silicate Materials ». *SCI Lecture Papers Series*.
- Johnson, D. C., C. L. MacLeod, P. J. Carey et C. D. Hills. 2003. « Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation ». *Environmental Technology*, p. 24-671.
- Johnson, R. L., C. D. Palmer et W. Fish. 1989. « « Subsurface chemical processes ». In *Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface*. ». *United States Environmental Protection Agency*.
- Kiellsen, K. O. 1996. « Heat curing and post-heat curing regimes of highperformance concrete: influence on microstructure and C-S-H composition ». *Cement and Concrete Research*, p. 295-307.
- Kinner, N. E., D. B. Durling, W. B. Lyons, D. L. Gress et M. R. Collins. 1992. « Evaluation of the impact of ocean disposal of stabilized/solidified municipal solid waste incinerator ash on marine sediments ». *ASTM Special Technical Publication*.
- Klich, I., B. Batchelor, L. P. Wilding et L. R. Drees. 1999. « Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes ». *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 1433-1440.
- Lange, L. C., C. D. Hills et A. B. Poole. 1996a. « The effect of accelerated carbonation on the properties of cement- solidified waste forms ». *Waste Management*, vol. 16, p. 757-763.
- Lange, L. C., C. D. Hills et A. B. Poole. 1996b. « The influence of mix parameters and binder choice on the carbonation of cement solidified wastes ». *Waste Management*, vol. 16, p. 749-756.

- Laperche, V., F. Bodéan, M. C. Dictor et Ph. Baranger. 2003. « Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués ». *Bureau de recherches géologiques et minières-52066-FR*, p. 90
- Lea, F. M. 1970. « The chemistry of cement and concrete ». *Chemical Publication*, p. 727.
- Lions, J. 2004. « Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation, Thèse de doctorat ». *École Nationale Supérieure des Mines de Paris. France*, p. 248.
- Liu, L., J. Ha, T. Hashida et S. Teramura. 2001. « Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste ». *Journal of Materials Science Letters*, vol. 20, p. 1791.
- Macias, A., A. Kindness et F. P. Glasser. 1997. « Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes: Chromium ». *Cement and Concrete Research*, vol. 27, p. 215-225.
- Malviya, R. et R. Chaudhary. 2006. « Factors affecting hazardous waste solidification /stabilization: a review ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, p. 267–276.
- Meyer, M. 2003. « Facteurs influençant la concentration en plomb dans l'eau ». *Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz (LIMSAG), Université de Bourgogne*.
- Morandea, A., M. Thiery et P. Dangla. 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*, vol. 56, p. 153-170.
- Moudilou, E. 2000. « Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires ». *Université d'Orléans, France*.
- MTQ-LC ministère des Transports du Québec-Laboratoire des chaussées. *Détermination de la densité et de l'absorption du granulats fin*. Méthode d'essai, LC 21-065, Décembre 2009, 8 p.
- Myneni, S. C. B., S. J. Traina, T. J. Logan et G. A. Waychunas. 1997. « Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite ». *Environmental Science & Technology*, vol. 31, p. 1761-1768.
- Ortego, J. D., S. Jackson, G. S. Yu et al. 1989. « Solidification of hazardous substances – a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates ». *Journal of Environmental Science and Health A24*, p. 589–602.

- Papadakis, V. G., C. G. Vayenas et M. N. Fardis. 1989. « A REACTION-ENGINEERING APPROACH TO THE PROBLEM OF CONCRETE CARBONATION ». *Aiche Journal*, vol. 35, p. 1639-1650.
- Papadakis, V. G. et C. G. Vayenas. 1991. « Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem ». *Chemical Engineering Science*, vol. 46, p. 1333-1338.
- Peyronnard, O. 2008. « Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiants de boues d'hydroxydes métalliques. ». *L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*.
- Pham, S. T. 2014. « Effects of Carbonation on the Microporosity and Macro Properties of Portland Cement Mortar CEM I ». *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*.
- Polettini, A. et R. Pomi. 2004. « The leaching behavior of incinerator bottom ash as affected by accelerated ageing ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 113, n° 1-3, p. 209-215.
- Remillard, J. 2012. « Influence de l'altération physique sur les caractéristiques physico-chimiques de monolithes de sols contaminés traités par stabilisation/solidification au ciment ». *Montréal, École de technologie supérieure*.
- Sanchez, F., C. Gervais, A. C. Garrabrants, R. Barna et D. S. Kosson. 2002. « Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting ». *Waste Management*, vol. 22, p. 249-260.
- Sauman, Z. et V. Lach. 1972. « Long-term carbonization of the phases $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ». *Cement and Concrete Research*, vol. 2, p. 435-446.
- Šavija, B. et M. Lukovic. 2016. « Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities ». *Construction and Building Materials*, vol. 117, p. 285-301.
- Scordia, P. Y. 2008. « Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers ». *École centrale de Lille*.
- Sigg, R. A. et D. P. DiPrete. 2000. « Low-energy gamma-ray spectrometry using a Compton-suppressed telescope detector ». *Transactions of the American Nuclear Society*, vol. 84, p. 337.
- Song, S. M., C. X. Wei et Y. Liu. 2006. « Durability of the reactive powder concrete ». *International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development*, Vols 1 and 2, p. 1139-1145.

- Sorochkin, M. A., A. F. Shchrov et I. A. Safonov. 1975. « Safonov, Study of the possibility of using carbon dioxide for accelerating the hardening of products made from Portland cement ». *Journal of Applied Chemistry*, vol. 48, p. 1211.
- St-Laurent, S., S. Burelle et H. Ouellette. 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*.
- Stronach, S. A., N. L. Walker, D. E. Macphee et F. P. Glasser. 1997. « Reactions between cement and As(III) oxide: The system CaO-SiO₂-As₂O₃-H₂O at 25C ». *Waste Management*, vol. 17, p. 9-13.
- Sweeney, R. E. H., 2001. « Accelerated carbonation of solidified hazardous wastes ». PhD Thesis, *Imperial College, London*.
- Sweeney, R. E. H., C. D. Hills et N. R. Buenfeld. 1998. « Investigation into the carbonation of stabilised/solidified synthetic waste ». *Environmental Technology*, vol. 19, p. 893-902.
- Taylor, H. F. W. 1997. « Cement Chemistry, second ed. ». *Thomas Telford Press, London*.
- Taylor, J. B. et S. L. Bishop. 1990. « Portland Water District's water distribution master plan ». *Journal of the New England Water Works Association*, vol. 104, p. 123-140.
- Thiery, M. 2006. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques ». *Laboratoire central des ponts et chaussées*.
- Vallet, P. 1972. « *Thermogravimétrie*. Monographies de chimie Minérale. ». *Gauthiers-Villars*.
- Van der Hoek, E. E., P. A. Bonouvrie et R. N. J. Comans. 1994. « Sorption of As and Se on mineral components offly ash: Relevance for leaching processes ». *Applied Geochemistry*, vol. 9, p. 403-412.
- Venhuis, M. A. et E. J. Reardon. 2001. « Vacuum method for carbonation of cementitious waste forms ». *Environmental Science & Technology*, vol. 35, p. 4120.
- Vink, B. W. 1996. « Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams ». *Chemical Geology*, vol. 130, p. 21-30.
- Walton, J. C., S. BinShafique, R. W. Smith, N. Gutierrez et A. Tarquin. 1997. « Role of carbonation in transient leaching of cementitious wastefoms ». *Environmental Science & Technology*, vol. 31, p. 2345-2349.

- Wang, P., Q. Xue, J. S. Li et T. T. Zhang. 2016. « Effects of pH on leaching behavior of compacted cement solidified/stabilized lead contaminated soil ». *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 35, p. 149-155.
- Wiles, C. C. 1987. « A review of solidification/stabilization technology ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 14, p. 5-21.
- Yousuf, M., A. Mollah, T. R. Hess, Y. N. Tsai et D. L. Cocke. 1993. « An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification stabilisation of cement-based systems-Portland type-with zinc ». *Cement and Concrete Research*, vol. 23, p. 773-784.
- Yousuf, M., A. Mollah, J. Liang et D. L. Cocke. 1998. « Speciation of silver in cementitious environment ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 63, p. 163-177.
- Yousuf, M., A. Mollah, R. K. Vempati, T. C. Lin et D. L. Cocke. 1995. « The interfacial chemistry of solidification stabilisation of metals in cement and pozzolanic material systems ». *Waste Management*, vol. 15, p. 137-148.
- Zhou, Y. 2009. « Évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Rapport d'étude ». *Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université de Lille I, UMR Géosystèmes*.