

# Modélisation des phénomènes d'adsorption des solutés sur les surfaces minérales. Synthèse bibliographique

Ph. CAMBIER(\*)

## RÉSUMÉ

Les modèles d'adsorption de solutés de faible poids moléculaire sur les surfaces minérales à charge variable sont étudiés d'après la bibliographie. Quatre modèles de complexation de surface reposent sur la définition d'espèces chimiques de surface, et sur une description microscopique de l'interface solide-solution. Ils se distinguent surtout par le nombre de couches subdivisant cet interface, et le nombre de variables et de paramètres introduits tels que potentiels électriques, capacités. Le modèle de la triple couche (Fig. 1) est le plus complet et s'applique par conséquent dans les cas les plus variés : réactions avec les ions de l'eau, des ions s'adsorbant spécifiquement, effet de la force ionique, déduction du potentiel électrocinétique. Le cinquième modèle considère que les ions en solution occupent des sites dans plusieurs couches (jusqu'à 4 présentant un potentiel et une densité de sites différents).

D'autres modèles procèdent d'approches sensiblement éloignées : ils privilégient l'hétérogénéité de la surface, ou décrivent autrement les états fondamentaux des sites de surface en faisant appel à la cristalochimie, ou bien considèrent que la surface est un volume poreux, ou encore que le phénomène d'adsorption procède en fait autant de la précipitation.

Les phénomènes d'adsorption sont considérés comme importants pour la dynamique de nombreux éléments, et ont lieu sur une surface homogène à l'intérieur de certaines limites expérimentales, d'où l'intérêt des premiers modèles chimiques présentés. La significations de leurs différents aspects est discutée. Des données indépendantes ou des hypothèses sont nécessaires pour définir les espèces de surface. Les différentes couches avec leurs potentiels représentent schématiquement les différents structures moléculaires adsorbat-adsorbant. Les capacités intègrent plusieurs facteurs d'interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat. Les modèles restent limités pour rendre compte de ces dernières interactions.

MOTS-CLÉS : adsorption - interface liquide solide - modèle - soluté - bibliographie.

## MODELLING ADSORPTION OF AQUEOUS SOLUTES ON MINERAL SURFACES A REVIEW

*Adsorption models for low molecular solutes on variable charge mineral surfaces are reviewed. Four surface complexation models are based on surface chemical species*

(\*) I.N.R.A. - Station de Science du Sol - Route de Saint-Cyr - 78026 Versailles Cedex.

and a microscopic description of the solid-solution interface. They differ above all by the number of layers dividing this interface, and by the number of variables and parameters such as electrical potentials, capacitances. The triple layer model (Fig. 1) is the most complete and thus can be applied in more varied cases : reactions with  $H^+$  and  $OH^-$ , with specifically adsorbed ions, including ligand exchange cases, ionic strength effect, electrokinetic potential deduction. The 5th model involves occupancy of sites within several different layers by aqueous ions (up to 4 layers with different potentials and different site densities).

Other models may come from significantly different approaches : either they insist on surface heterogeneity, or they attempt to give accurately the various fundamental states of the surface sites by referring to crystallochemistry, or they consider a porous 3-dimensional surface, or that adsorption phenomena involve precipitation as well.

Choosing to consider adsorption phenomena on a homogeneous surface within suitable experimental condition limits, the importance of chemical models for studying reactions of minerals with natural solutions is underlined. The significance of various aspects of these models is discussed. Particular data or hypotheses are necessary to define the surface chemical species. The different layers with their different potentials can correspond to the different molecular structures of the surface species. The capacitances contain several factors of adsorbate-adsorbent and adsorbate-adsorbate interactions. The models generally do not explicitly take these latter interactions into account.

*KEY-WORDS* : adsorption - solid-solution interface -modelling - bibliography.

## INTRODUCTION

Les réactions aux interfaces solides minéraux-solutions naturelles conditionnent la dynamique des éléments dans notre environnement. Les phénomènes d'adsorption sont importants pour la plupart des ces éléments, surtout si l'on considère des modifications d'équilibres des systèmes à l'intérieur de périodes relativement courtes. C'est souvent le cas avec les problèmes de fertilisation et de pollution. C'est avec ces motivations que nous traitons ici des modèles d'adsorption, en nous limitant aux systèmes solutés de faible poids moléculaire - surfaces minérales à charge variable.

Des modèles d'adsorption, fondés sur des mécanismes, ou empiriques, existent depuis un siècle, mais un développement des premiers est remarquable depuis environ 20 ans. Ils sont appliqués le plus souvent aux surfaces d'oxydes ou hydroxydes métalliques purs, mais sont également essayés sur des systèmes naturels, hétérogènes. Des revues importantes de ce sujet ont été récemment publiées par WESTALL et HOHL (1980), JAMES et PARKS (1982), LYKLEMA (1983), SPOSITO (1984), KINNIBURGH (1986), BARROW et BOWDEN (1987), HAWORTH (1989), et dans les ouvrages édités par ANDERSON et RUBIN (1981), BOLT (1979), STUMM (1987), HOHELLA et WHITE (1990).

L'objectif du présent travail est de donner une vue suffisamment complète et précise des différents modèles afin de pouvoir justifier des choix à faire lorsque l'on veut modéliser un ensemble de données. Nous avons donc d'abord comparé au niveau des formalismes mathématiques, analysé la signification physique des différences

constatées, et considéré les champs d'application. Les 2 premières parties découpent grossièrement cette présentation en éléments communs à plusieurs modèles et en éléments distinctifs. L'ensemble se prête, dans une troisième partie, à une discussion transversale des points cruciaux.

L'objectif du présent travail est la considération simultanée des principales voies d'approches des phénomènes d'adsorption de solutés sur des surfaces minérales à charge variable, ce qui n'est pratiquement observable que dans des ouvrages collectifs. Plusieurs points, éventuellement communs à plusieurs modèles, sont ainsi discutés.

## I. DÉFINITIONS COMMUNES ET PRINCIPES GÉNÉRAUX

La *surface* est une phase définie thermodynamiquement depuis les travaux de Gibbs, mais nous nous attachons ici à un concept géométrique et chimique : c'est le lieu bidimensionnel de *sites* séparant la phase solide stable (ne réagissant pas chimiquement) et la solution aqueuse dont les espèces réagissent avec ces sites. Les sites de surface existent sous différents états. Ceux qui résultent des réactions avec les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont les *états fondamentaux* des sites de surface. Si les lois d'équilibre sont les mêmes pour tous les sites, la surface est *homogène*.

Le terme "double couche" indique que l'existence d'une interface engendre deux couches de propriétés particulières : une dans chaque phase. Nous considérons ici que l'interface est subdivisée en couches (\*) parallèles. La "surface" constitue la première couche. C'est le lieu des liaisons fortes entre les sites de surface et certains ions. Selon les modèles il s'agit uniquement de  $H^+$  et  $OH^-$  ou de ceux-là plus d'autres.

La couche la plus éloignée du solide est la *couche diffuse*, où les ions, charges ponctuelles, ne sont soumis qu'à des interactions électrostatiques. Les ions ainsi considérés s'approchent de la surface jusqu'au *plan externe*, qui délimite donc avec le coeur de la solution la couche diffuse (GRAHAME, 1947).

D'autres couches peuvent être définies entre les deux extrêmes. A l'intérieur de chacune, les ions sont soumis à un potentiel électrique donné. Uniquement au sein de la couche diffuse, le potentiel, et la concentration des ions, varient en fonction de la distance à la surface selon les équations de Gouy et Chapman.

Les premiers modèles présentés, dits de complexation de surface, définissent un ensemble d'ions engagés dans des liaisons et incluant un ou des sites de surface comme une *espèce de surface*, analogue à une espèce chimique en solution. Ils relèvent donc de la thermodynamique et d'une description microscopique. Les ions liés directement à la surface forment des *complexes de sphère internes*. Les ions solvatés mais en interaction chimique avec la surface forment des *complexes de sphère externes*. Ils sont tous situés plus près de la surface que le plan externe.

### Formalisme mathématique

Cette partie s'applique essentiellement aux modèles de complexation de surface (WESTALL et HOHL, 1980) mais sert plus largement et efficacement notre but de comparaison et de discussion générales.

(\*) Stern (1924) distingue "Schicht" (= couche, stratification, par exemple dans Doppelschicht), et "Belegung" (= couches, revêtements, qui compensent la surface chargée du solide et subdivisent la solution).

Partant de la notion d'espèces chimiques, nous posons pour l'instant le problème en termes de concentrations. L'intervention des coefficients d'activité est discutée dans la partie III.7. De même qu'en chimie de coordination en phase aqueuse, il s'agit de calculer les concentrations  $C_i$  des  $m$  espèces pouvant exister dans un système à l'équilibre. On peut identifier  $n$  composants nécessaires et suffisants pour obtenir les  $m$  espèces par les réactions chimiques. Les *équations d'équilibre* (ou lois d'actions de masse) expriment les  $C_i$  en fonction des  $X_j$ , concentrations "libres" des  $n$  composants :

$$C_i = B_i * \prod_{j=1}^n X_j^{a_{ij}} \quad (1)$$

Les  $C_i$  sont liées par  $n$  *équations de conservation* (ou de bilans de masse) :

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} * C_i = T_j \quad (2)$$

Les  $a_{ij}$  sont les coefficients stoechiométriques des réactions, les  $B_i$  des constantes d'équilibre conditionnelles, et les  $T_j$  les concentrations totales en composants. La connaissance de ces paramètres permet la résolution du système d'équations non linéaires d'inconnues  $X_j$ .

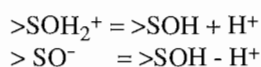
Prenons l'exemple d'une solution contenant les espèces  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $CdCl^+$ ,  $CdOH^+$  ; on peut identifier les composants  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Cd^{2+}$ . Les équations (1) sont par exemple (à 25°C, solution diluée) :

$$[OH^-] = 10^{-14} \cdot [H^+]^{-1} ; [CdCl^+] = 10^{+2} \cdot [Cl^-] \cdot [Cd^{2+}].$$

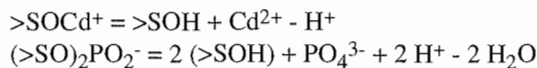
Les équations de conservation sont du type :

$$[CdCl^+] + [Cd^{2+}] + [CdOH^+] = T_{Cd} \text{ (concentration totale en Cd).}$$

Dans les modèles détaillés ci-dessous, on choisira toujours  $X_1 = [>SOH]$ , qui correspond à un site de surface de charge nulle. Ces modèles présentent 3 états fondamentaux résultant des réactions :



Voici d'autres réactions chimiques mettant en jeu des espèces de surface :



L'équation de conservation du composant "site de surface" s'écrit alors :

$$[SOH] + [SO^-] + [SOH_2^+] + [SOCd^+] + 2[(SO)_2PO_2] = N_s \cdot A \cdot W \quad (2a)$$

où  $N_s$  est la densité de sites,  $A$  la surface spécifique,  $W$  la teneur de la suspension en solide. Les  $a_{i1}$  correspondent au nombre de sites de surface engagés dans l'espèce  $i$ .  $T_1$  vaut  $N_s \cdot A \cdot W$ .

## II. LES DIFFÉRENTS MODÈLES

### 1. Modèle à Capacité Constante (CCM)

(STUMM *et al.*, 1976 ; 1980 ; SCHINDLER, 1981 ; WESTALL et HOHL, 1980 ; SPOSITO, 1984)

Toutes les espèces de surface se situent dans *une seule couche*, créant une densité de

charge  $\sigma_s$ , et sont soumises au potentiel électrique  $\psi_s$ . Comme il découle du concept de couche-surface, sont pris en compte les ions qui interagissent fortement avec le solide, à l'exclusion de l'électrolyte de fond. Cet électrolyte conditionne en fait les constantes d'équilibre mais implicitement (le CCM ne propose pas d'expression). Cependant, le rapport des concentrations de deux espèces de surface fait toujours apparaître le terme  $\exp(-zF\psi_s/RT)$ , où  $z$  représente l'accroissement de charge du site du fait de la réaction, et  $F$ ,  $R$  et  $T$  présentent la signification habituelle. L'introduction de ce terme est discutée dans la partie III-7. On a par exemple :

$$[>SOH_2^+] = B_+ \cdot \exp(-F\psi_s/RT) \cdot [>SOH] \cdot [H^+] \quad (1a) ;$$

$$\text{plus généralement : } C_i = B_i \cdot [SOH]^{a_{i1}} \cdot (\exp(-F\psi_s/RT))^{a_{i2}} \cdot \prod_{j=3}^n X_j^{a_{ij}} \quad (1b).$$

Au plan mathématique, les équations d'équilibre conservent exactement la forme (1), en définissant le "composant"  $X_2 = \exp(-F\psi_s/RT)$ . Les coefficients  $a_{i2}$  sont égaux aux charges des espèces de surface puisque la forme libre choisie pour le composant site de surface est  $>SOH$ , de charge nulle. Les équations de conservation respectent la forme (2), sauf celle correspondant à  $X_2$  qui devient l'équation propre au modèle ; elle exprime une relation *linéaire* entre potentiel et densité de charge :

$$\left(\sum_{i=1}^m a_{i2} \cdot C_i\right) \cdot F / (A \cdot W) = \sigma_s = K_1 \cdot \psi_s = K_1 \cdot (-RT/F \cdot \ln(X_2)) \quad (2c)$$

$K_1$  est le paramètre capacité "constante", qui varie avec la nature de la surface et de l'adsorbant, la force ionique... L'équation (2c) présente la différence par rapport au type (2) que  $T_2$  n'est pas un paramètre, mais une fonction connue des  $X_i$  (précisément ici  $X_2$ ).

Des exemples d'application du CCM à des oxydes purs et à quelques sols sont fournis par SCHINDLER *et al.* (1976), HOHL et STUMM (1976), SIGG et STUMM (1981), KUMMERT et STUMM (1980), GOLDBERG et SPOSITO (1984), GOLDBERG (1985), SPOSITO *et al.* (1988).

## 2. Couche diffuse (DLM)

La couche diffuse de GOUY-CHAPMAN a été incorporée à de nombreux modèles plus récents. Celui présenté par STUMM *et al.* (1970), HUANG et STUMM (1973) diffère du CCM selon le point suivant : l'électrolyte de fond intervient au-delà du plan externe, liant le potentiel de surface à sa charge selon la loi :

$$\sigma_d = -\sqrt{8De_oRTI/1000} \cdot \sinh(vF\psi_d/2RT) \quad (2d)$$

$I$  est la force ionique,  $e_o$  la permittivité du vide,  $D$  la constante diélectrique dans la couche diffuse,  $v$  la valence de l'électrolyte supposé symétrique. (2d) reprend les notations classiques pour  $\sigma_d$ , densité de charge intégrée sur l'épaisseur de la couche diffuse, et  $\psi_d$ , potentiel au plan externe. Mais  $\psi_d$  est identique à  $\psi_s$ , par hypothèse dans ce modèle simple, et  $\sigma_d$  vaut  $-\sigma_s$ , pour la neutralité électrique. Dans ces conditions (2d) remplace bien la relation (2c) du CCM en tant qu'équation propre du DLM. Contrairement à  $K_1$  dans le CCM, les paramètres du second membre de (2d) ne sont pas ajustables, mais la constante diélectrique  $D$  est imparfaitement connue.

HUANG et STUMM (1973) modélisent ainsi une partie de leurs données de titrage et de fixation de cations alcalino-terreux sur un oxyde d'aluminium.

JOHNSON (1984) utilise le DLM, mais en associant l'électrolyte de fond aux sites de surface, d'où un plus grand nombre d'espèces ( $>SONa^0$ ,  $>SOHNa^+$ ...). DZOMBAK et MOREL (1990) complètent le DLM en abandonnant l'hypothèse de l'homogénéité de la surface (voir 6-b). Ces adaptations récentes ne concernent pas les premiers problèmes importants rencontrés avec la théorie de la couche diffuse (voir ci-dessous et III. 3).

### 3. Stern

STERN (1924) a postulé qu'une couche d'ions de l'électrolyte de fond s'accumule en interagissant électrostatiquement et *chimiquement* avec la surface, sa densité restant compatible avec le volume d'exclusion des ions. Au sein de cette couche "compacte" règne un potentiel  $\psi_i$ , qui est une part relativement faible de  $\psi_s$ . La couche diffuse commence au plan externe au même potentiel (figure 1 avec  $\psi_d = \psi_i$ ).

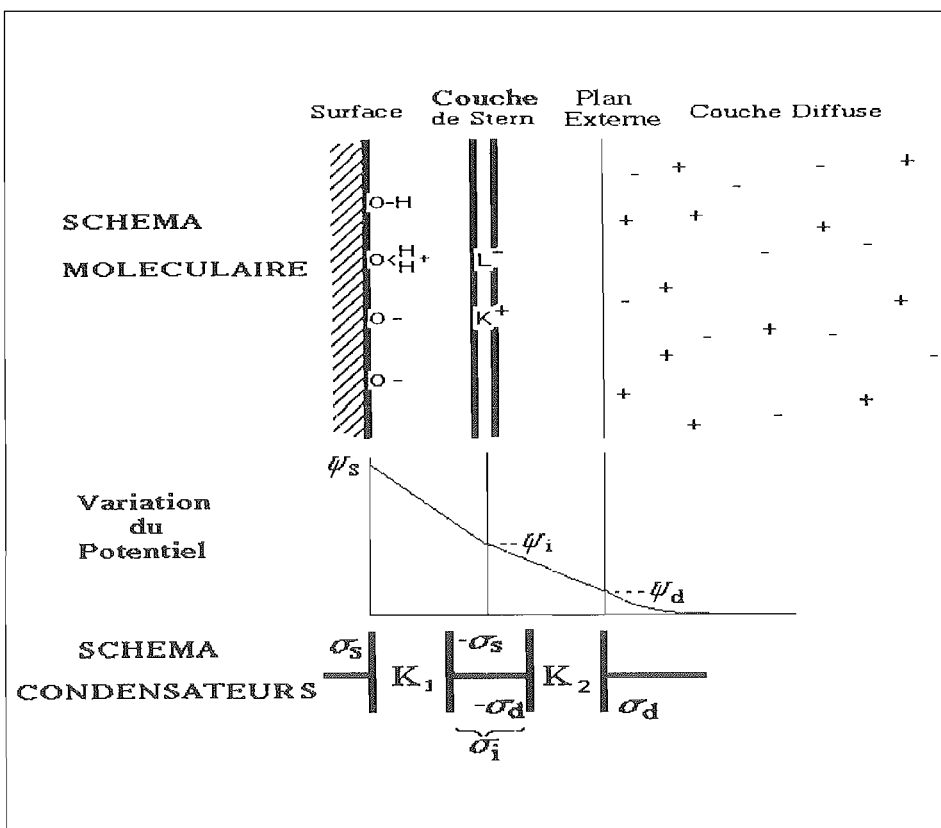


Fig. 1 : Schéma illustrant le Modèle à Triple Couche.  
Diagrams showing the Triple Layer Model.

WESTALL et HOHL (1980), WESTALL (1987), présentent différentes

interprétations du modèle de Stern admettant le concept d'espèces de surface. Dans une version appliquée à des données de titrage, ils ne considèrent pas les ions de l'électrolyte de fond comme des composants explicites, mais seulement au travers de I. Les modèles de STERN sont ici démarqués par le fait de considérer 2 potentiels, soit 2 inconnues en plus des concentrations libres des composants chimiques.

#### 4. Triple couche (TLM)

GRAHAME (1947) trouva que la simplification volontaire de STERN, à savoir que le potentiel de la couche compacte soit égal à celui du plan externe, départ de la couche diffuse, n'était pas satisfaisante. On arrive au schéma déjà évoqué (Fig. 1), pour lequel il faut définir 2 capacités. YATES *et al.* (1974) ont supposé que les ions de la couche de STERN formaient des paires avec les sites de surface, soit  $>SOH^{2+}-C1^{-}$ ,  $>SO-Na^{+}$ ... DAVIS *et al.* (1978) en ont déduit le TLM.

Du point de vue mathématique, il faut introduire en plus des  $X_1$ ,  $a_{i1}$ ,  $X_2$ ,  $a_{i2}$ , les composants  $X_3 = \exp(-F\psi_i/RT)$  et  $X_4 = \exp(-F\psi_d/RT)$ , et les  $a_{i3}$  égaux aux charges des ions situés dans la couche i (\*). Le "schéma condensateur" de la figure 1 explicite les relations entre densités des charges et potentiels ; elles remplacent les équations de conservation relatives à  $X_2$ ,  $X_3$ , et  $X_4$  :

$$\sigma_s = \left( \sum_{i=1}^m a_{i2} \cdot C_i \right) \cdot F / (A \cdot W) = K_1 \cdot (\psi_s - \psi_i) \quad (2e)$$

$$\sigma_d = - \sqrt{8e_0 DRTI / 1000} \cdot \sinh(vF\psi_d / 2RT) = K_2 \cdot (\psi_d - \psi_i) \quad (2g)$$

$$\sigma_i = \left( \sum_{i=1}^m a_{i3} \cdot C_i \right) \cdot F / (A \cdot W) = - (\sigma_s + \sigma_d) \quad (2f)$$

Les premiers utilisateurs du TLM considéraient que seuls les ions de l'eau modifiaient les sites dans la couche s. Cependant, YATES et HEALY (1975), HAYES *et al.* (1987), mettaient en évidence par différentes méthodes des liaisons fortes d'autres ions avec la surface. Aussi, cette école a-t-elle finalement proposé le TLM généralisé, selon lequel des ions peuvent se localiser dans la couche s ou la couche i : HAYES et LECKIE, 1987 ; HAYES *et al.* (1988). Déjà en fait, certains auteurs, tels BLESIA *et al.* (1984), utilisaient ainsi le modèle de DAVIS *et al.* (1978).

Le TLM peut, avec les mêmes constantes, représenter des données dans un domaine sensiblement plus étendu que le CCM : variations de pH, de concentrations de l'électrolyte de fond et d'autres composés plus spécifiques, déduction du potentiel Z. (mêmes références et DAVIS et LECKIE, 1980 ; JAMES, 1981 ; JAMES et PARKS, 1982 ; RAKOTONARIVO *et al.*, 1988). Il a enfin été appliqué à des systèmes naturels (CHARLET et SPOSITO, 1987 ; ZACHARRA *et al.*, 1989).

(\*) Les  $a_{i4}$  sont nuis, parce que le facteur exponentiel en  $\psi_d$  n'apparaît pas dans les équations d'équilibre. Il en résulte une approximation dans le formalisme lorsque l'on écrit l'équation de bilan de masse des ions de l'électrolyte de fond, qui sont dans le TLM des composants explicites : les écarts de concentration dans la couche diffuse par rapport au coeur de la solution ne sont pas pris en compte.

## 5. Quatre couches

En distinguant une couche "a", où des ions interagissent fortement avec la surface, mais restant un peu plus éloignés que les ions  $H^+$ ,  $OH^-$ , BOWDEN *et al.* (1980) complètent la description de l'interface solide-solution. Mais les équations définissant leur modèle sont irréductibles à celles des modèles précédents.

Elles découlent d'une double expression de l'activité de l'ion  $i$  dans la couche  $c$ , à savoir (BOWDEN *et al.*, 1977 ; BARROW, 1987) :

$$a_{ic} = a_i \cdot B_{ic} \cdot \exp(-z_i F \psi_c / RT) = Q_{ic} / (N_c \cdot A \cdot W - \sum_j Q_{jc}) \quad (3)$$

$a_i$  est l'activité en solution de  $i$ ,  $z_i$  sa charge élémentaire. La première expression résulte de celle du potentiel électrochimique de  $i$  dans  $c$ ,  $B_{ic}$  est une constante. Dans la deuxième expression,  $Q_{ic}$  est l'excès en ion  $i$  dû à son adsorption dans la couche  $c$ ,  $\sum_j Q_{jc}$  est la somme des ces quantités relatives à tous les ions,  $N_c$  est le nombre total de sites pouvant être occupés, si bien que le dénominateur représente le nombre de sites vacants. On reconnaît un début du formalisme de LANGMUIR qui permet le calcul des quantités adsorbées, et donc celui des *densités de charge*. Les autres équations propres du modèle "4 couches" sont :

$\sigma_s = K_1 \cdot (\psi_s - \psi_a)$  ;  $\sigma_s + \sigma_a = K_2 \cdot (\psi_a - \psi_i)$  ;  $\sigma_d = K_3 \cdot (\psi_d - \psi_i)$  ;  $\sigma_s + \sigma_a + \sigma_i + \sigma_d = 0$  ; et l'équation (2d).

Les équations de LANGMUIR du type (3) devraient être équivalentes à des lois d'action de masse du type (1). En effet, en considérant l'espèce  $H^+$  et la couche  $s$  par exemple, on peut rapidement montrer que (3) est équivalente à l'équation (1a). Cependant, cette équivalence est réduite au cas où seuls les ions de l'eau sont considérés. En effet,  $>SOH_2^+$  n'est *pas différencié dans le modèle selon qu'il est lié ou non* à un autre ion dans une couche différente de  $s$ . Ceci est d'autant plus vrai que, comme le soulignent BARROW et BOWDEN (1987), les nombres de sites dans chaque couche ne sont pas forcément identiques. Aussi [ $>SOH_2^+$ ] n'a-t-il pas la même signification que dans les modèles précédents. La localisation d'un ion dans l'une ou l'autre couche, sans liaison moléculaire précise, fait disparaître la notion d'espèce au sens de la thermodynamique chimique (SPOSITO, 1984).

BARROW (1987) détaille le formalisme et cite de nombreuses applications. Ce modèle est en fait très souple, le nombre de couches et de paramètres pouvant varier (BOWDEN *et al.*, 1977 ; POSNER et BARROW, 1982).

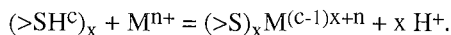
## 6. Autres modèles

a. *Réactions chimiques entre espèces en solution et sites de surface (ignorant les phénomènes électriques) :*

On peut ici classer le modèle relativement simple et ancien de LANGMUIR, déjà évoqué. Plusieurs autres peuvent en être dérivés en considérant la surface non homogène. Nous renvoyons à la revue de KINNIBURGH (1986). Ils peuvent reproduire fidèlement des données d'adsorption, comme le montre un grand nombre de publications, mais la signification de certains aspects (multi-Langmuir, paramètres d'hétérogénéité) est problématique. Surtout, ne considérant que l'adsorbant et l'adsorbé, ils ignorent la variable pH.



Aussi faut-il noter dans le cadre du présent travail les approches exprimant la compétition entre protons et cations métalliques pour le "ligand-surface". La réaction de  $M^{n+}$  avec  $x$  sites protonés de charge  $c$  peut s'écrire :



Lorsque  $x$  vaut 1, moyennant l'assimilation activité-concentration, on obtient facilement l'équation de compétition de LANGMUIR ; le traitement est plus complexe lorsque la stoechiométrie est différente (SPOSITO, 1981). KURBATOV *et al.* (1951), BOURG (1982), KINNIBURGH *et al.* (1983) partent de la réaction ci-dessus et font intervenir des approximations et des hypothèses supplémentaires. Les "courbes de Kurbatov" privilégient les données aux taux de recouvrement faibles. KINNIBURGH *et al.* (1983) introduisent empiriquement l'hétérogénéité de la surface pour modéliser la fixation de cations par une ferrihydrite. BOURG et MOUVET (1984) retiennent  $x=1$  ou  $x=2$  dans l'étude de réactions en milieu aqueux naturel.

#### b. Modèles privilégiant l'hétérogénéité des surfaces minérales :

BENJAMIN et LECKIE (1981) notent des variations des "constantes" apparentes de stabilité des complexes de Cd, Cu, Pb, Zn, avec la surface de la ferrihydrite, pouvant aller jusqu'à 2 ordres de grandeur. Cela ne peut être expliqué par les phénomènes de potentiels électriques, ni par des effets latéraux, aux faibles taux de recouvrement considérés. Ces auteurs trouvent donc plus réaliste d'ajuster plusieurs constantes d'équilibre selon le domaine de concentrations que d'ajuster les différents paramètres du CCM, ou des modèles à 3 ou 4 couches. DZOMBAK et MOREL (1990) étendent l'application du DLM en considérant 2 types de sites, toujours par rapport à des données de fixation de cations par les hydroxydes ferriques.

Cependant, VAN RIEMSDIJK *et al.* (1986 ; 1987) s'inspirant du modèle de KINNIBURGH *et al.* (1983) trouvent que la surface de l'hématite ou de la ferrihydrite peut être considérée homogène vis-à-vis de la fixation de Cd.

HIEMSTRA *et al.* (1989) ont développé un modèle de surface à plusieurs types de sites (MUSIC) qui ouvre de nouvelles voies. A partir de données d'adsorption et cristallographiques, ils trouvent que la gibbsite possède 2 types de sites de surface donnant 5 états fondamentaux :  $>AlOH$ ,  $>AlOH_2$ ,  $>Al_2O$ ,  $>Al_2OH$ ,  $>Al_2OH_2$  ; la goéthite possède 3 types de sites donnant 7 états fondamentaux, etc. Le MUSIC s'apparente au modèle de STERN ou au TLM, mais avec une surface non homogène.

D'autres auteurs insistent sur l'hétérogénéité des surfaces en particulier de systèmes naturels (BUFFLE *et al.*, 1990 ; BARROW, 1989).

#### c. Surfaces à 2 états fondamentaux :

Van RIEMSDIJK *et al.* (1986-1987), BOLT et Van RIEMSDIJK (1987), HIEMSTRA *et al.* (1989), s'éloignent sur un autre point des premiers modèles cités : ils considèrent que les sites à 2 états fondamentaux, soit  $>SOH^{-1/2}$  et  $>SOH_2^{+1/2}$ , sont théoriquement plus justifiés et peuvent satisfaire à l'expérience. L'introduction de ce type de sites ne pose pas de problème dans le formalisme du I (WESTALL, 1987).

#### d. Adsorption-précipitation :

DZOMBAK et MOREL (1986), comme BENJAMIN et LECKIE (1981), notent que les phénomènes de fixation de cations par les hydroxydes s'éloignent de la description

de LANGMUIR non seulement par suite de l'hétérogénéité, mais aussi du fait de l'absence d'un maximum bien défini des quantités fixées. Les premiers ont appliqué aux données expérimentales des seconds le modèle de FARLEY *et al.* (1985) d'adsorption-précipitation. Ce phénomène serait un continuum, depuis l'adsorption jusqu'à la précipitation du soluté pur, en passant par la formation d'une solution solide adsorbant-adsorbant.

#### e. Surface poreuse :

Pour expliquer la capacité élevée observée pour de nombreux oxydes, leur surface a été supposée poreuse. Elle devient une phase tridimensionnelle, séparée de la solution par une *membrane*, régie par des équilibres de DONNAN, selon plusieurs modèles (LYKLEMA, 1968 ; PERRAM *et al.*, 1974 ; MARINSKI, 1987 ; OSHIMA et KONDO, 1988).

### III. DISCUSSION

#### 1. Adsorption phénomène bidimensionnel ?

Bien que MARINSKI (1987) insiste sur le caractère universel de l'approche "surface poreuse", elle convient mieux aux polyélectrolytes organiques. LYKLEMA (1983) ne cite les équilibres de DONNAN qu'à propos de l'adsorption *négative* (répulsion des ions du voisinage de surfaces chargées). SMIT *et al.* (1978) montrent que pour l'adsorption sur un gel de silice, un modèle considérant des réactions de coordination à la surface est plus approprié que celui de DONNAN. L'interface solide minéral-solution aqueuse se limite à quelques couches atomiques.

Considérons maintenant l'approche adsorption-précipitation de FARLEY *et al.* (1985). WERSIN *et al.* (1989) l'ont appliquée aux réactions interfaciales de carbonates solutions-solides. DZOMBAK et MOREL (1990) jugent le phénomène important pour la fixation de cations par des précipités ferriques, surtout à partir d'un certain taux de recouvrement.

Adsorption et précipitation sont des phénomènes différents, mais parfois difficiles à distinguer expérimentalement (COREY, 1981 ; SPOSITO, 1984). Les phénomènes d'adsorption sont essentiels pour comprendre les réactions aux interfaces minéraux-solutions naturelles, en particulier pour des temps de séjour relativement courts. Nous préférons donc les considérer indépendamment de ceux de précipitation, en-deçà de certains seuils de concentration. Ces seuils sont fixés par les produits de solubilité des phases avec lesquelles les solutions peuvent être en équilibre. Le problème est certainement déplacé, il devient celui de la détermination de ces phases (SPOSITO, 1981).

#### 2. Homogénéité de la surface

L'hypothèse d'homogénéité de la surface est souvent peu satisfaisante. La prise en compte de 2 ou plusieurs types de sites (DZOMBAK et MOREL, 1990 ; BUFFLE *et al.*, 1990) répond en partie à la difficulté mais demande davantage de données expérimentales. Le MUSIC va dans ce sens ; il s'applique bien aux systèmes purs de laboratoire. Mais en vue d'applications à des systèmes naturels, à l'intérieur de certains

intervalles de concentrations et de pH, un type de surface, un type de site, peuvent jouer un rôle primordial vis-à-vis de l'adsorption de solutés. Nous considérons donc la surface comme homogène dans les dernières parties de cette discussion.

### 3. Les différentes couches : la couche diffuse

Les limites de validité de la théorie de GOUY-CHAPMAN ont été largement discutées et revues (HEALY et WHITE, 1978 ; SPOSITO, 1984 ; PARSONS, 1990). Rappelons ici que l'introduction d'au moins un paramètre capacité répond à la difficulté de concilier forte charge et potentiel électrocinétique relativement faible des oxydes. DZOMBAK et MOREL (1990) proposent d'ajuster la position du plan de potentiel Z plutôt que d'introduire une capacité ; HEALY et WHITE (1978) ont montré que cet ajustement est incompatible avec les résultats électrocinétiques.

Mais au-delà du plan externe, le traitement de GOUY-CHAPMAN en général, l'équation (2d) en particulier, s'accorde avec des traitements plus justes *dans le cas* où la force ionique est contrôlée par un sel 1:1 et est inférieure à 0,1 M (revues citées ; LEVINE *et al.*, 1967). Dans les autres cas, il serait préférable de ne retenir que des adsorptions spécifiques.

### 4. Les autres couches

La réalité et la définition des autres couches posent problème. Selon l'approche thermodynamique, les différents potentiels ne sont pas définis ; selon l'approche microscopique, il faudrait tenir compte des interactions à courte distance (LEVINE et SMITH, 1971). Nous voyons simplement ci-dessous que les différences dans la structure moléculaire des systèmes adsorbat-adsorbant *existent*, et que la définition des variables  $\psi_s$ ,  $\psi_i$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_i$ ... schématisent cette réalité.

a. Avec les anions, des exemples d'échanges de ligands sont bien établis selon diverses méthodes physiques (HAYES *et al.*, 1987 ; PARFITT *et al.*, 1976). STERN et GRAHAME considèrent que les anions surtout se fixent directement sur la surface positive (non solvatés). Il existe enfin des complexes de sphère externes (d'après les auteurs du TLM,  $>SOH_2+L-P)^{-P+1}$  présente une sphère d'hydratation de l'anion, en incluant une part du site de surface). Ces différentes structures correspondent à des comportements différents quand la force ionique varie (effet de compétition ou non). HAYES *et al.* (1988) modélisent ces comportements pour les ions sélénate et sélénite en les plaçant respectivement dans les couches i et s.

b. Les concepts paraissent moins clairs avec les cations. Le complexe  $>SO^{\cdot-}M^{n+})^{n-1}$  du TLM est appelé externe dans toute la littérature. Mais DAVIS et KENT (1990) notent enfin  $>SO^{\cdot-}(H_2O)Na^+$ . ATKINSON *et al.* (1967) retiennent 0,5 Å comme distance entre "charge de surface et contre-ion solvaté"! Cependant, des complexes spécifiques surface-cations sont mis en évidence par des méthodes physiques (MOTSHI, 1987 ; CHISHOLM-BRAUSE *et al.*, 1990). L'influence de la force ionique sur l'adsorption de cations peut être différente de la simple compétition. HAYES et LECKIE (1987) retrouvent ces faits en plaçant les ions Pb et Cd dans la couche s et non dans i.

c. BOWDEN *et al.*, (1980) distinguent les ions déterminant le potentiel primaires (ppdi, par exemple  $H^+$ ) et secondaires (spdi, par exemple  $PO_4^{3-}$ ), en les localisant dans les couches s et a respectivement ; cette distinction n'est évidente ni conceptuellement, ni expérimentalement (BREEUWSMA et LYKLEMA, 1971). BOLT et VAN RIEMSDIJK (1987) enfin relèvent que l'épaisseur totale des différentes couches ne dépasse pas quelques Å.

En résumé, les différences de structure moléculaire des espèces adsorbées conduisent à des comportements différents. Certains modèles rendent compte convenablement de ces faits grâce à la schématisation des différentes couches.

## 5. Les capacités

Cette notion vient de l'électrochimie : les électrodes montrent une relation entre la différence de potentiel et la charge se développant au niveau de leur double couche (GRAHAME, 1947). Dans le cas de suspensions, l'hypothèse d'une relation linéaire est raisonnable, en raison des différences de potentiel limitées, et en l'absence de plus d'information accessible.

Il est plus intéressant de noter ici que ces paramètres capacités intègrent l'influence des potentiels de surface sur les ions adsorbés, et d'autres types d'interactions (SCHINDLER et STUMM, 1987). En effet, les termes  $\exp(-zF\psi/RT)$  dans les équations d'équilibre tendent à diminuer la fixation d'ions de même signe que  $\psi$ , et  $\psi$  est relié à la charge, donc à la quantité adsorbée, via la relation qui définit la capacité. Donc ces relations représentent le frein au développement des espèces de surface chargées, mais intègrent après ajustement aux données expérimentales des freins de nature non électrostatique. Ces freins sont les répulsions adsorbat-adsorbat, ou l'hétérogénéité des sites qui se traduit par une diminution d'affinité adsorbant-adsorbat lorsque le taux de recouvrement croît. Il apparaît donc que les modèles ne permettent pas d'intégrer de la même façon des interactions ou variation d'interactions en fonction du taux de recouvrement dans le cas d'*espèces de surface neutres*.

Les capacités contenant tout ce qui a été indiqué ci-dessus, une même valeur a peu de chance de s'appliquer quel que soit l'adsorbat. La capacité constante du CCM dépend de la force ionique. Mais en outre, pour un adsorbat (par exemple  $H^+$ ) et un électrolyte donnés, la capacité semble différente selon le signe de la surface. En effet, un changement de pente des courbes de titrage est souvent observé au voisinage du point de charge nulle (HOHL et STUMM, 1976 ; SCHINDLER, 1981 ; SPOSITO, 1984). Ce changement de pente peut avoir pour origine des stabilités différentes des complexes de surface avec les ions de l'électrolyte (DAVIS *et al.*, 1978). Une différence de densité de sites donnant les états  $>SOH_2^+$  et  $>SO^-$  serait une autre interprétation, mais ce dernier point de vue nous ramène à la distinction de deux types de sites.

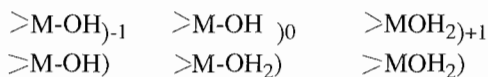
Concernant les capacités, on peut relever une formule couramment reprise, dite des capacités en série :  $(K_{totale})^{-1} = (K_1)^{-1} + (K_2)^{-1} + \dots$ . Cette formule est généralement fautive. GRAHAME l'a introduite en précisant qu'elle ne s'appliquait qu'au cas où la couche compacte portait une charge nulle. On la voit cependant souvent reprise dans des articles ou ouvrages sans aucune restriction. Le fait est que cette formule se démontre facilement en électrostatique en remarquant que la partie conductrice au milieu de 2 condensateurs en série est isolée, donc de charge globale nulle. Mais

l'interface solide-solution est traversée par les charges à chaque modification de son équilibre et ne devrait pas être considérée comme une série de simples condensateurs. De même, les expressions où figure la constante diélectrique d'une monocouche d'ions posent question.

Les lois de l'électrostatique sont établies pour des milieux continus et ne peuvent être évoquées que qualitativement pour l'étude de l'interface solide-solution.

## 6. Les sites et les espèces de surface et leur densité

La surface étant supposée homogène, il faut préciser les états fondamentaux des sites et leur densité. Les surfaces d'oxydes ou hydroxydes, ou de bords d'argiles, en suspension aqueuse, sont recouvertes d'hydroxyles ou de molécules d'eau chimisorbés. les groupements les plus réactifs sont mononucléaires, c'est-à-dire liés à un seul cation du solide (SCHINDLER, 1981 ; BOLT et VAN RIEMSDIJK, 1987). L'écriture des 3 états fondamentaux peut difficilement être assimilée à  $=M-O^-$ ,  $=M-OH$ ,  $=M-OH_2^+$  ; le site élémentaire hydroxyle mononucléaire prend plus vraisemblablement 2 états de charge -d et -d+1, avec  $d \sim 1/2$ . Mais le modèle de surface à un type de site à 1 pK ne rend pas compte généralement des données de titrage. Le modèle à 2 pK est plus aisément applicable et peut s'interpréter selon le schéma (BOWDEN *et al.*, 1977 ; HEALY et WHITE, 1978 ; SCHINDLER, 1981 ; WESTALL, 1987) :



Ceci équivaut à l'écriture employée dans le II des points de vue de bilans de protons et de charges ; mais la différence apparaît du point de vue de la densité. En effet, si la détermination en est effectuée indépendamment, sur une surface de charge nulle (par exemple par échange isotopique), il faut diviser la valeur obtenue par 3 pour avoir la densité de sites titrables, selon le modèle à 2 pK.

JAMES et PARKS (1982) énumèrent les techniques de détermination des densités de sites et donnent un tableau de résultats obtenus pour des oxydes ou hydroxydes courants. Les valeurs sont plus élevées selon les techniques d'échange isotopique, ou les calculs cristallographiques, que d'après les données de titrages. DAVIS *et al.* (1978) préfèrent retenir les premières valeurs, tout en indiquant que le TLM est peu sensible à ce paramètre. Au contraire, les utilisateurs du CCM choisissent souvent les valeurs obtenues par titrage. WESTALL et HOHL (1980) trouvent que, par rapport aux données de titrages de  $\gamma-Al_2O_3$ , quel que soit le modèle, la densité de sites déduite de la cristallographie apparaît trop élevée ; il n'en est pas de même avec  $TiO_2$ . La méthode de détermination de cette densité semble souvent matière d'appréciation ; HUANG et STUMM (1973) proposent une méthode objective mais inhérente au DLM. DAVIS et KENT (1990) proposent d'adopter une valeur de  $3,84 \mu mol/m^2$  pour toutes les tentatives d'ajustement de constantes de stabilité dans le cadre des modèles de complexation de surface, pour pouvoir comparer les valeurs de constantes entre elles.

Considérons maintenant les espèces de surface incluant un adsorbat, soit le ligand  $L^{2-}$ :  $>SL)^-$  et  $>SOH_2L)^-$  ne peuvent être distinguées dans le CCM, car elles ne diffèrent que par une molécule d'eau, mais elles peuvent l'être dans le TLM, selon la localisation de L dans la couche s ou i.

Le cas des cations a souvent donné lieu à une discussion sur les mécanismes d'adsorption, pour savoir si l'augmentation de la fixation avec le pH procédait d'une facilité accrue du cation, soit  $M^{2+}$ , à s'hydroxyler au voisinage de la surface et d'une grande affinité de cette surface pour  $MOH^+$ , ou si le cation libre se fixait simplement sur les sites négatifs augmentant avec le pH. Les deux mécanismes pourraient aboutir respectivement aux espèces  $>SOH-MOH)^+$  et  $>SO-M)^+$ . Encore une fois, le TLM et non le CCM peut distinguer ces deux espèces. DAVIS *et al.* (1978), DAVIS et LECKIE (1978), ont trouvé que les cations adsorbés dans couche de STERN étaient préférentiellement hydroxylés, en reprenant les données de HOHL et STUMM (1976), et en les interprétant différemment. SCHINDLER et STUMM (1987), relèvent que l'adéquation d'un modèle pour décrire les équilibres d'adsorption n'apporte pas la preuve d'un mécanisme réactionnel.

Le cas des espèces bidendates ou pontées pose de nouveau le problème de la densité de sites. DAVIS et LECKIE (1980) choisissent un coefficient 3 pour l'espèce sélénate adsorbé dans l'équation de conservation des sites, mais un exposant 1 pour  $[>SOH]$  dans l'équation d'équilibre. Les mêmes auteurs (1978) suivent une approche analogue avec certains cations. Ils conservent pour les données de titrages *et* d'adsorption la même densité de sites relativement élevée. Par contre, GOLDBERG et SPOSITO (1984), GOLDBERG (1986), utilisant le CCM, ajustent la densité de sites, à des valeurs en rapport avec le maximum de fixation observé pour chaque adsorbat. Ces deux arrangements font disparaître des espèces  $>SOH$  (ou  $>SOH_2^+..$ ) au moment de la modélisation des expériences d'adsorption de certains solutés alors qu'elles devraient *encore influencer* les équilibres, et les potentiels. Dans un modèle chimique, invoquer des espèces multisites est un moyen cohérent pour limiter les quantités fixées d'un soluté, à condition de conserver les mêmes coefficients pour les équations de bilans et d'équilibres. Ces espèces sont en fait rarement probables pour des raisons de conformations.

Le même problème se pose différemment avec le modèle à 4 couches. Il devient : *quel* ion, dans le cas où il existe plusieurs valences, se fixe dans *quelle* couche, avec *quelle* densité ?

Les espèces ternaires, c'est-à-dire surface-métal-ligand ou surface-ligand-métal, sont de plus en plus souvent considérées comme importantes pour la compréhension des systèmes qui contiennent au moins deux adsorbats (BENJAMIN et LECKIE, 1982 ; SCHINDLER et STUMM, 1987 ; SIGG, 1987 ; MICERA et DALLOCHIO, 1988).

## 7. Coefficients d'activité et états standards

La loi de POISSON-BOLTZMANN (à la base du formalisme de GOUY et CHAPMAN) et les lois d'action de masse ont permis d'introduire les équations des modèles détaillés en II-1-4 ; en particulier le terme exponentiel de la formule (1a) a été introduit comme un facteur de BOLTZMANN modifiant la concentration de l'ion en solution au voisinage des sites de surface, avec lesquels il réagit (STUMM *et al.*, 1970 ; YATES *et al.*, 1974 ; CHAN *et al.*, 1975) :  $[H^+]_s = [H^+].\exp(-F.\psi_s/RT)$  (4).

Cependant, la discussion ci-dessus sur les coefficients des espèces bidendates montre qu'il faut à un certain moment rechercher d'autres bases.

On peut distinguer essentiellement deux voies plus rigoureuses de construction des modèles. La première procède d'abord strictement de la thermodynamique, qui établit l'équation d'équilibre d'une réaction chimique à partir de la conservation de l'énergie libre, combinaison des potentiels chimiques. Le potentiel chimique d'une substance A est lié à son activité (A), et à sa concentration [A] et son coefficient d'activité  $f_A$  (l'exposant 0 indique l'état standard) :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \cdot \ln(A) = \mu_A^0 + RT \cdot \ln([A]) + RT \cdot \ln(f_A) \quad (5)$$

Les potentiels chimiques standards étant constants, il reste à établir une expression des coefficients d'activité, à partir de la connaissance (extra-thermodynamique) des interactions moléculaires, et du choix des états de référence. Une approche selon la mécanique statistique, et privilégiant le rôle des interactions à longue distance, aboutit à une expression du rapport des coefficients d'activité pour les espèces de surface en  $\exp(F(\sigma))$  où  $\sigma$  est la densité de charge de surface (HEALY et WHITE, 1978) ; cette expression peut enfin être identifiée aux termes exponentiels rencontrés dans les CCM ou TLM selon les hypothèses finales simplificatrices (SPOSITO, 1983 ; 1984).

La seconde approche (BOWDEN *et al.*, 1977 ; HAYES et LECKIE, 1987) part du potentiel électrochimique d'une espèce de charge  $z_A$ , en solution ou adsorbée :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \cdot \ln([A]) + RT \cdot \ln(f_A) + z_A \cdot F \cdot \psi \quad (6)$$

Les coefficients  $f_A$  expriment alors les interactions moléculaires, hormis l'interaction électrostatique de l'espèce avec le potentiel électrique moyen  $\psi$  résultant de la disposition de toutes les espèces. Ce potentiel s'appliquant en un lieu de la suspension, la formule de départ présente déjà un aspect non thermodynamique (SPOSITO, 1981). Ecrire la conservation de l'énergie libre fait alors apparaître les lois du type (1a) avec en plus un rapport de coefficients  $f$  :

$$[>SOH_2^+] = B_+ \cdot \exp(-F\psi_s/RT) \cdot [>SOH] \cdot [H^+] \cdot f_H \cdot f_{SOH} / f_{SOH_2} \quad (1-a')$$

Les coefficients pour les espèces en solution trouvent une expression qui dépend du choix de l'état de référence. Le rapport des coefficients des espèces de surface est supposé constant et le modèle est établi. Comme le soulignent DZOMBAK et MOREL (1990), ce dernier point n'est véritablement discuté que par CHAN *et al.* (1975). Ceux-ci ont utilisé les formules (5) et (4), mais ont justifié la constance du rapport des coefficients d'activité (hors interaction électrostatique avec le potentiel moyen) de par exemple  $>SOH_2^+$  et  $>SOH$ , par des considérations de chimie physique : ces deux espèces sont de nature chimique très voisine, présentant *a priori* des polarisabilités et des susceptibilités aux forces de dispersion variant de façon semblable. On peut remarquer que cette similitude est moins évidente si l'on considère  $>SOH$  et  $>SL$ , où L est un ligand de poids moléculaire 100 par exemple. Ceci nous ramène au problème des interactions à courte distance, évoqué lors de la discussion sur la signification des capacités, et central dans les travaux de LEVINE et SMITH (1971) notamment.

Concernant les états standards des espèces de surface, la condition de potentiel ou de charge nuls est implicitement ou explicitement adoptée par tous les auteurs. Par contre la concentration normale peut varier (taux de recouvrement de 1 par exemple). HAYES

et LECKIE (1987) définissent des états standards identiques pour une substance dans 2 états, adsorbé et soluble : potentiel de surface nul, concentration équivalente à 1 mol/l en solution, pas d'interactions ioniques. Le TLM retient l'état de référence de dilution infinie. L'état de référence avec le CCM demande de fixer la concentration en un électrolyte de fond.

## CONCLUSION

La modélisation des phénomènes d'adsorption de solutés sur les surfaces minérales a beaucoup progressé au cours des deux dernières décennies. Les premières tentatives de normalisation (concernant la densité de sites : DAVIS et KENT, 1990) sont encore loin de ce qui est établi pour la chimie des solutions aqueuses, notamment en ce qui concerne les états standards et de référence. Les modèles de complexation de surface aident à la compréhension et à la prédiction des phénomènes d'adsorption sur des surfaces à charge variable, rendant compte de l'influence du pH, de la force ionique, des phénomènes électrocinétiques. Pour ce faire, la subdivision de l'interface en couches, introduisant le ou les paramètres capacités et les différents potentiels, est nécessaire ; elle correspond à différentes structures de complexes adsorbant-adsorbat. Il serait arbitraire de multiplier par trop le nombre de ces couches alors qu'elles sont censées découper une tranche d'épaisseur de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Il est par contre assez réaliste de prendre en compte plusieurs types de sites lorsque l'on dispose de données dans un domaine de concentrations, de pH etc, relativement étendu, ou d'autres informations concernant un système bien caractérisé. Enfin, la prise en compte d'interactions différentes de celles de nature électrostatique ou des affinités chimiques entre solutés et sites de surface, semble nécessaire, en particulier dans les cas de systèmes adsorbant-ligand à taux de recouvrement élevé.

**REMERCIEMENTS :** L'auteur remercie Isabelle LAMY pour son aide pendant l'accomplissement de cette synthèse.

Reçu pour publication : Janvier 1991

Accepté pour publication : Août 1991

## BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON M.A., RUBIN A.J., 1981 - Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. *Ann. Arbor Science*, Ann Arbor, 357 p.
- ATKINSON R.J., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1967 - Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* **71**, 550-558.
- BARROW N.J., 1987 - Reactions with variable-charge soils. Martinus Nijhoff Pub., Dordrecht (Pays-Bas), 191 p.
- BARROW N.J., 1989 - Testing a mechanistic model. X. The effect of pH and electrolyte concentration on borate sorption by a soil. *J. Soil Sci.* **40**, 427-435.



- BARROW N. J., BOWDEN J.W., 1987 - A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge surface. *J. Colloid Interface Sci.* **119**, 236-250.
- BENJAMIN M.M., LECKIE J.O., 1981. - Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 209-221.
- BENJAMIN M.M., LECKIE J.O., 1982 - Effects of complexation by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1050.
- BLESA M.A., MAROTO A.J.G., REGAZZONI A.E., 1984 - Boric acid adsorption on magnetite and zirconium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **99**, 32-40.
- BOLT G.H., 1979 - *Soil chemistry B. Physico-chemical Models*, Elsevier, Amsterdam, 479 p.
- BOLT G.H., Van RIEMSDIJK W.H., 1987 - Surface chemical processes in soil, in : *Aquatic Surface Chemistry*, STUMM W. ed., John Wiley & Sons, New York, 127-164.
- BOURG A.C.M., 1982 - Un modèle d'adsorption des métaux traces par les matières en suspension et les sédiments des systèmes aquatiques naturels. *C.R. Acad. Sci. Paris II*, **294**, 1091-1094.
- BOURG A.C.M., MOUVET C., 1984 - A heterogeneous complexation model of the adsorption of trace metals on natural particulate matter, In : *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*, Kramer C.J.M. & Duinker J.C. (eds), Martinus Nijhoff, La Hague, 267-278.
- BOWDEN J.W., NAGARAJAH S., BARROW N.J., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1980 - Describing the adsorption of phosphate, citrate, and selenite on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.* **18**, 49-60.
- BOWDEN J.W., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1977 - Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.* **15**, 121-136.
- BREEUWSMA A., LYKLEMA J., 1971 - Interfacial electrochemistry of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *Discuss. Faraday Soc.* **52**, 324-333.
- BUFFLÉ J., ALTMANN R.S., FILELLA M., TESSIER A., 1990 - Complexation by natural heterogeneous compounds : site occupation distribution functions, a normalized description of metal complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1535-1553.
- CHAN D., PERRAM J.W., WHITE L.R., 1975 - Regulation of surface potential at amphoteric surfaces during particle-particle interaction. *J. Chem. Soc. Faraday I* **71**, 1046-1057.
- CHARLET L., SPOSITO G., 1987 - Monovalent ion adsorption by an oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1155-1160.
- CHISHOLM-BRAUSE C.J., HAYES K.F., ROE A.L., BROWN G.E. Jr, PARKS G.A., LECKIE J.O., 1990 - Spectroscopic investigation of Pb (II) complexes at the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1897-1909.
- COREY R.B., 1981 - Adsorption versus precipitation, in : Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, ANDERSON M.A. & RUBIN A.J. (eds), *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, 161-182.
- DAVIS J.A., JAMES R.O., LECKIE J.O. 1978 - Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 1. *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 480-499.
- DAVIS J.A., KENT D.B., 1990 - Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, in : Mineral-water interface geochemistry, HOCELLA M.F. Jr, WHITE A.F. (eds), *Rev. Mineralogy* **23**, Miner. Soc. Am., Washington D.C., 177-260.

- DAVIS J.A., LECKIE J.O., 1978 - Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 90-107.
- DAVIS J.A., LECKIE J.O., 1980 - Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.* **74**, 32-43.
- DZOMBAK D.A., MOREL F.M.M., 1990 - *Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxide*, John Wiley & Sons, New-York, 393 p.
- DZOMBAK D.A., MOREL F.M.M., 1986 - Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios : equilibrium, kinetics, and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* **112**, 588-598.
- FARLEY K.J., DZOMBAK D.A., MOREL F.M.M., 1985 - A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 226-242.
- GOLDBERG S., 1985 - Chemical modeling of anion competition on goethite using the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 851-856.
- GOLDBERG S., 1986 - Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1154-1157.
- GOLDBERG S., SPOSITO G., 1984 - A chemical model for phosphate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 772-783.
- GRAHAME D.C., 1947 - The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* **41**, 441-501.
- HAWORTH A., 1989 - A review of the modelling of sorption from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **32**, 43-78.
- HAYES K.F., LECKIE J.O., 1987 - Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **115**, 564-572.
- HAYES K.F., PAPELIS C., LECKIE J.O., 1988 - Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 717-726.
- HAYES K.F., ROE A.L., BROWN G.E., HODGSON K.O., LECKIE J.O., PARKS G.A., 1987 - In situ X-ray absorption study of surface complexes : selenium oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH. *Science* **238**, 783-786.
- HEALY T.W., WHITE L.R., 1978 - Ionizable surface group models of aqueous interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **9**, 303-345.
- HIEMSTRA T., DE WIT J.C.M., VAN RIEMSDIJK W.H., 1989 - Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. II. Application to various important (hydr) oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **133**, 105-117.
- HOHELLA M.F. Jr., WHITE A.F., 1990 - Mineral-water interface geochemistry. *Rev. Mineralogy* **23**, Miner. Soc. Am., Washington D.C., 603 p.
- HOHL H., STUMM W., 1976 - Interaction of  $Pb^{2+}$  with hydrous  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 281-288.
- HUANG C.P., STUMM W., 1973 - Specific adsorption of cations on hydrous  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . *J. Colloid Interface Sci.* **43**, 409-420.
- JAMES R.O., 1981 - Surface ionization and complexation at the colloid/aqueous electrolyte interface, in : Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, ANDERSON M.A. & RUBIN A.J. (eds), *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, 219-261.
- JAMES R.O., PARKS G.A., 1982 - Characterization of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties. *Surface Colloid Sci.* **12**, 119-216.

- JOHNSON R.E. Jr, 1984 - A thermodynamic description of the double-layer surrounding hydrous oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 540-554.
- KINNIBURGH D.G., 1986 - General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 895-904.
- KINNIBURGH D.G., BARKER J.A., WHITFIELD M., 1983 - A comparison of some simple adsorption isotherms for describing divalent adsorption by ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 370-384.
- KUMMERT R., STUMM W. 1980 - The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 373-385.
- KURBATOV M.H., GWENDOLYN B.W., KURBATOV J.D., 1951 - Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions. *J. Phys. Chem.* **55**, 1170-1182.
- LEVINE S., MINGINS J., BELL G.M., 1967 - The discrete-ion effect in ionic double-layer theory. *J. Electroanal. Chem.* **13**, 280-329.
- LEVINE S., SMITH A.L., 1971 - Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface. *Disc. Faraday Soc.* **52**, 290-301.
- LYKLEMA J., 1968 - The structure of the electrical double layer on porous surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **18**, 341-348.
- LYKLEMA J., 1983 - Adsorption of small ions, In : *Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface*, PARFITT G.D. & ROCHESTER C.H. (eds), Academic Press, London, 223-246.
- MARINSKI J.A., 1987 - A two-phase model for the interpretation of proton and metal ion interaction with charged polyelectrolyte gels and their linear analogs, In : *Aquatic Surface Chemistry*, STUMM W. ed. John Wiley & Sons, New-York, 49-81.
- MICERA G., DALLOCHIO R., 1988 - Metal complex formation on the surface of amorphous aluminium hydroxide. Part IV. *Colloid Surf.* **34**, 185-196.
- MOTSCHI H., 1987 - Aspects of the molecular structure in surface complexes ; spectroscopic investigations, In : *Aquatic Surface Chemistry*, STUMM W. ed., John Wiley & Sons, New-York.
- OHSHIMA H., KONDO T., 1988 - Comparison of three models on double layer interaction. *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 382-383.
- PARFITT R.L., RUSSEL J.D., FARMER V.C., 1976 - Confirmation of the surface structures of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and phosphated goethite by infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 1082-1087.
- PARSONS R., 1990 - Electrical double-layer : recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* **90**, 813-826.
- PERRAM J.W., HUNTER R.J., WRIGHT H.J.L., 1974 - The oxide-solution interface. *Aust. J. Chem.* **27**, 461-475.
- POSNER A.M., BARROW N.J., 1982 - Simplification of a model for ion adsorption on oxide surfaces. *J. Soil Sci.* **33**, 211-217.
- RAKOTONARIVO E., BOTTERO J.Y., THOMAS F., POIRIER J.E., CASES J.M., 1988 - Electrochemical modeling of freshly precipitated aluminum hydroxide-electrolyte interface. *Colloids and Surfaces* **33**, 191-207.
- SCHINDLER P.W., FÜRST B., DICK R., WOLF P.U., 1976 - Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe 3+, Cu 2+, Cd 2+ and Pb 2+. *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 469-475.
- SCHINDLER P.W., 1981 - Surface complexes at oxide-water interfaces in : *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, ANDERSON M.A. & RUBIN A.J. (eds) *Ann Arbor Science*, 1-49.

- SCHINDLER P.W., STUMM W., 1987 - The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, in : *Aquatic Surface Chemistry*, STUMM W. ed., John Wiley & Sons, New-York, 83-110.
- SIGG L., 1987 - Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes, In : *Aquatic Surface Chemistry*, STUMM W. ed., JOHN WILEY & SONS, 319-349.
- SIGG L., STUMM W., 1981 - The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surface. *Colloids Surf.* **2**, 101-117.
- SMIT W., HOLTEN C.L.M., STEIN H.N., DE GOEIJ J.J.M., THEELEN H.M.J., 1978 - A radiotracer determination of the adsorption of sodium ion in the compact part of the double layer of vitreous silica. *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 120-128.
- SPOSITO G., 1981 - *The Thermodynamics of Soil Solutions*, Oxford University Press, New-York, 223 p.
- SPOSITO G., 1983 - On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* **91**, 329-340.
- SPOSITO G., 1984 - *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New-York, 234 p.
- SPOSITO G., De WIT J.C.M., NEAL R.H., 1988 - Selenite adsorption on alluvial soils : III Chemical modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 947-950.
- STERN O., 1924 - Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrolytische Chemie* **30**, 508-516.
- STUMM W., 1987 - *Aquatic surface chemistry*. John Wiley & Sons, New-York, 520 p.
- STUMM W., HUANG C.P., JENKINS S.R., 1970 - Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chem. Acta* **42**, 223-245.
- STUMM W., HOLH H., DALANG F., 1976 - Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces. *Croatica Chem. Acta* **48**, 491-504.
- STUMM W., KUMMERT R., SIGG L., 1980 - A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide surfaces. *Croatica Chem. Acta.* **53**, 291-312.
- VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., KOOPAL L.K., BLAKMEER J., 1986 - Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces : adsorption models. *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 219-228.
- VAN RIEMSDIJK W.H., De WIT J.C.M., KOOPAL L.K., BOLT G.H., 1987 - Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces : adsorption models. *J. Colloid Interface Sci.* **116**, 511-522.
- WERSIN P., CHARLET L., KHARTEIN R., STUMM W., 1989 - From adsorption to precipitation : sorption of manganese (2+) on solid iron (II) carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2786-96.
- WESTALL J.C., 1987 - Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. In : *Aquatic Surface Chemistry*. STUMM W. ed., John Wiley & Sons, New-York, 3-32.
- WESTALL J., HOHL H., 1980 - A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **12**, 265-294.
- YATES D.E., LEVINE S., HEALY T.W., 1974 - Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Soc. Faraday I* **70**, 1807-1818.
- YATES D.E., HEALY T.W., 1975 - Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 222-228.
- ZACHARRA J.M., AINSWORTH C.C., COWAN C.E., RESH C.T., 1989 - Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 418-428.