

---

# Une approche microstructurale pour le transfert du Plomb dans une bentonite consolidée et saturée

Xianfeng Liu<sup>1</sup>, Nadia Saiyouri\*<sup>2</sup>, Pierre Yves Hicher<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique - GeM, UMR CNRS 6183, Ecole Centrale de Nantes, 1 Rue de la Noë BP 92101, Nantes cedex 3, France  
\* e-mail: [nadia.saiyouri@ec-nantes.fr](mailto:nadia.saiyouri@ec-nantes.fr)

---

*RÉSUMÉ.* L'objectif de cet article est de principalement présenter le transfert d'une solution de nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) à la concentration de 100 mmol/l dans la bentonite de Wyoming consolidée et leur impact sur la microstructure de cette argile. Un essai à la colonne de lessivage a été réalisé sur un échantillon consolidé et saturé avec l'eau déminéralisée sans saturer complètement l'échantillon en  $Pb^{2+}$ . Cet essai nous permet d'avoir une variation de la fixation des métaux lourds sur la bentonite en fonction de la profondeur de percolation, provenant une variation verticale de la microstructure de l'échantillon. La variation de microstructure a été bien mise en évidence par des analyses microstructurales sur les échantillons découpés après la percolation (MEB et Porosimétrie au mercure).

*ABSTRACT.* This paper aims to investigate the transport of a nitrate lead solution at a concentration of 100 mmol/l in a consolidated Wyoming bentonite and its impact on the clay microstructure. A column test was conducted on a consolidated specimen saturated by deionized water without completely saturating the clay specimen with  $Pb^{2+}$ . The test allows us to construct the variation of  $Pb^{2+}$  retention on the bentonite with the permeation depth, as a consequence, the vertical variation of the clay microstructure in the specimen. This microstructural variation was probed by carrying out different microstructural analyses (SEM and MIP) on the vertically sliced specimens after the permeation.

*MOTS-CLÉS :* Bentonite de Wyoming, microstructure, perméabilité, plomb

*KEYWORDS :* Wyoming bentonite, microstructure, permeability, lead

---

## 1. Introduction

Le stockage des déchets dans l'environnement pose un problème important pour les ingénieurs de géoenvironnement lié à la pollution éventuelle de l'eau souterraine par des contaminants toxiques, notamment des métaux lourds. En raison de leur importante capacité de rétention et de leur faible conductivité hydraulique, les argiles sont largement utilisées comme matériaux barrières dans les ouvrages de stockage de déchets pour assurer l'étanchéité à long terme. La performance des argiles barrières peut se dégrader durant leur fonctionnement à cause de l'interaction avec des polluants. Cette interaction se produit essentiellement du fait des propriétés d'échange cationique des argiles. En conséquence, beaucoup d'études ont été effectuées sur l'influence des composants inorganiques sur les propriétés hydromécaniques et physico-chimiques de ces argiles barrières (Shackelford *et al.*, 2000 ; Egloffstein, 2001; Jo, 2003 ; Jozja, 2003 ; Souli, 2006 etc.). La modification de ces propriétés macroscopiques liés à la perméabilité est principalement générée par celle de microstructure d'argiles. Pour cela, certain études ont été réalisées sur la modification de microstructure provoquée par la percolation en solutions métalliques à l'aide des analyses microstructurales (Gnanapragasam *et al.*, 1995 ; Egloffstein, 2001; Jozja, 2003 ; Guyonnet *et al.*, 2005 ;Yong *et al.*, 2003 ; Souli, 2006 etc.)

Au vu de la synthèse bibliographique, on remarque qu'il n'y a quasiment pas d'études complètes qui ont été réalisées à la fois sur les propriétés de fixation des métaux lourds par les argiles et aussi sur les effets de cette fixation sur le transport des argiles. En particulier, peu de travaux ont été réalisés sur la modification de la microstructure des argiles provoquée par la percolation en solutions métalliques. A partir de ces remarques, l'objectif de ce travail est de préciser les effets des métaux lourds ( $Pb^{2+}$ ) sur la perméabilité et la microstructure des argiles de barrières dans des conditions défavorables (de forte concentration en métaux lourds et de faible densité sèche d'argile).

## 2. Caractérisation de la bentonite de Wyoming

La bentonite sodique du Wyoming est couramment utilisée dans la constitution d'une géomembrane, du fait qu'elle possède une forte capacité de rétention des polluants et une très faible perméabilité. Nous avons précisé les caractéristiques physico-chimiques de cette argile à l'état de poudre en utilisant différentes méthodes physico-chimiques comme la Diffraction aux Rayons X, l'analyse thermique, la BET, MEB avec EDS, etc. Les caractéristiques physicochimiques de cette argile est présentes dans le tableau 1.

**Tableau 1** *Caractéristiques physicochimiques de la bentonite de Wyoming*

Caractéristiques physicochimiques	Bentonite de Wyoming	Obtenu par
Gravité spécifique	2,65	
pH	9,5	
Composants minéraux (%)	montmorillonite (68), quartz, feldspath, calcite, mica	Diffraction aux Rayon-X Analyse thermique
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	21,44	Adsorption de liquid N <sub>2</sub> (BET)
CEC (cmol+/kg)	77,60	Méthode de Cobaltihexamine(NF X 31-130)
C.E.C (Na+)	51,6	Méthode de Metson (NF X 31-108) (cmol+/kg)
C.E.C (K+)	1,26	
C.E.C (Ca <sup>2+</sup> )	27,1	
Limite de liquidité (%)	589	Limites d'Atterberg (NF P 94-051)
Limite de plasticité (%)	128	
SiO <sub>2</sub> (mass %)	35	MEB avec EDS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass %)	18	

### 3. Méthode expérimentale

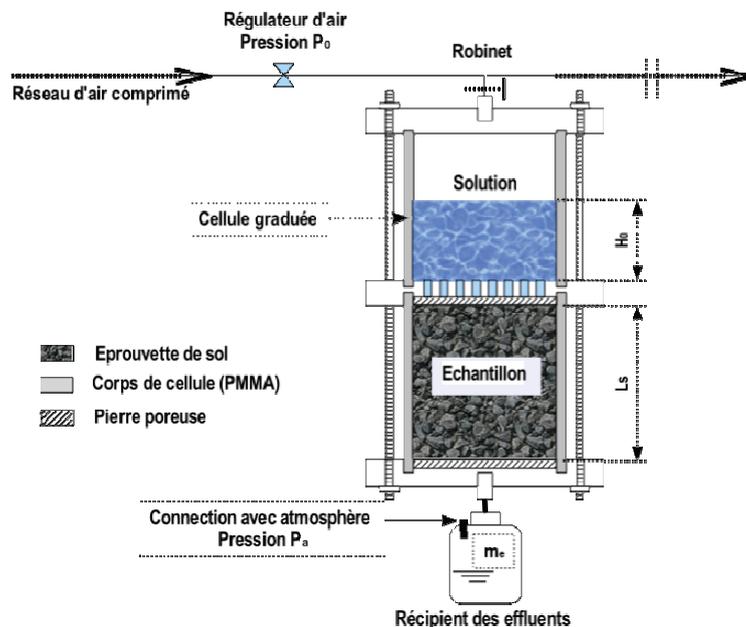
La méthode expérimentale est divisée en deux parties : la percolation et l'analyse de la microstructure. Dans le cas de la percolation, il s'agit de suivre les propriétés physico-chimiques (pH, conductivité électrique, concentration en métaux, concentration en cations échangés) des effluents, et la conductivité hydraulique des échantillons tout au long de la percolation. L'analyse de la concentration en métaux dans l'eau interstitielle et l'analyse de la microstructure (MEB et Porosimètre au Mercure) sont effectuées sur les échantillons découpés en cinq tranches.

#### 3.1. Essai à la colonne de lessivage

L'essai à la colonne de lessivage a été effectué à l'aide d'un dispositif de percolation basé sur des cellules similaires à celle des perméamètres à paroi rigide (Figure 1). Deux échantillons de la bentonite ont été préparés avec de l'eau déminéralisée dans une cellule de consolidation en appliquant une pression de 551

kPa. L'un de ces échantillons a été mis en place dans le dispositif de percolation et l'autre est considéré celui de référence. Ces échantillons ont une hauteur de 50 mm et un diamètre de 52 mm.

La procédure expérimentale sera détaillée en trois parties : (i) la préparation de l'échantillon, (ii) la phase de percolation en eau déminéralisée, (iii) la phase de percolation en solution des métaux. Au cours de la percolation, les effluents ont été récupérés dans des petits flacons (40 ml). La masse, le pH et la conductivité électrique des échantillons d'effluents ont été mesurés. Ensuite, ces échantillons ont été acidifiés pour l'analyse des concentrations en métaux lourds (Pb) et en cations échangés ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Ces analyses ont été effectuées au laboratoire en utilisant un spectrophotomètre à absorption atomique (Shimadzu AA-6300) et un appareil de chromatographie ionique (Metrohm), respectivement.



**Figure 1.** Dispositif de l'essai à la colonne de lessivage

La conductivité hydraulique (K) peut être approximativement déterminée à partir de la mesure de la perméabilité à charge variable. La formule modifiée s'écrit :

$$k = \frac{2,3 \times L_s}{\Delta t} \times \text{Log} \frac{P_0 / \gamma_w + H_0 + L_s}{P_0 / \gamma_w + L_s + H_0 - m_e / (\rho_w A)}$$

[1] où k : conductivité hydraulique d'un échantillon ; m<sub>e</sub> : masse d'un effluent pour une durée de percolation Δt ; L<sub>s</sub> : hauteur d'un échantillon ; A : section d'un

échantillon ;  $P_0$  : pression appliquée à l'entrée ;  $H_0$  : hauteur de la solution dans le réservoir ;  $\gamma_w$  : densité de la solution ;  $\rho_w$  : masse volumique de la solution.

### **3.2. Analyse microstructurale**

Les analyses microstructurales ont été effectuées sur deux échantillons avec et sans avoir été soumis à la percolation en solution de plomb ( $Pb^{2+}$ ) en employant deux différentes techniques : l'observation au Microscopie électronique à balayage et l'analyse de porosimétrie par intrusion de mercure.

#### **3.2.1. Observations au Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au EMEB ont été réalisées sur un MEB environnemental de type Carl Zeiss EVO®. Les échantillons lyophilisés ont été délicatement fracturés de façon à avoir des surfaces non déstructurées. Ces surfaces ont été ensuite métallisées à l'or. La tension et la distance de travail étaient respectivement de 20 kV et 10 mm. Une pression de vide de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa a été appliquée. Afin d'améliorer la qualité de l'image, la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction-EBSD) a aussi été utilisée. Des informations plus détaillées seront indiquées sur les photos de EMEB.

#### **3.2.2. Porosimétrie par intrusion de mercure**

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique qui permet, contrairement à la microscopie électronique à balayage (description de la surface des échantillons essentiellement), d'apporter des informations quantitatives sur la microstructure d'un fragment de sol lyophilisé. Elle donne typiquement la courbe d'intrusion : volume de mercure pénétré en fonction de la pression imposée. Les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisées avec un porosimètre Micromeritics (AutoPore 9500). Les échantillons lyophilisés ont été placés dans un pénétromètre en verre de volume  $5 \text{ cm}^3$ . Après la réalisation du vide, le mercure a été injecté dans les échantillons avec deux phases séquentielles : de basse pression et de haute pression (maximum 200 MPa). Ces pressions d'injection permettent de décrire des tailles de pores variant de  $0,003 \text{ }\mu\text{m}$  à  $360 \text{ }\mu\text{m}$ .

## **4. Résultats expérimentaux et discussion**

Pour comparer les résultats aux conditions différentes sans intégrer l'effet du temps sur la propriété d'adsorption des métaux sur les argiles [YON 92], on peut tracer la courbe des paramètres en fonction du nombre de volume des pores d'une éprouvette d'écoulement (T). Le nombre de volume des pores pour les sols saturés est défini comme étant le rapport entre le volume cumulé d'écoulement à travers un échantillon et le volume total des pores dans l'échantillon. Cette définition s'établit en supposant que l'écoulement du liquide poral est effectif pour tous les pores dans un échantillon saturé. Il est déterminé par la formule suivante :

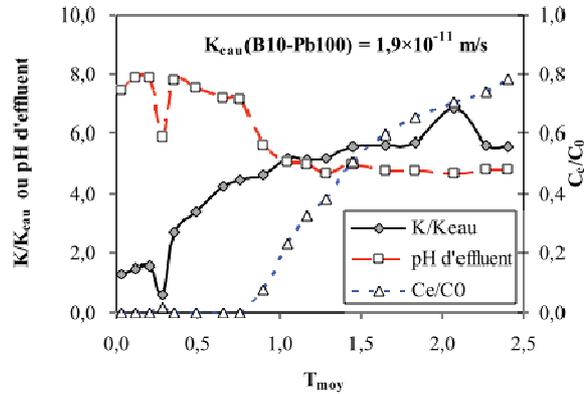
$$T = NVP^i = \frac{\sum_{i=1}^m V_e^i}{V_v} \quad (1 \leq i \leq m) \quad [2]$$

où  $T$ ,  $NVP^i$ : nombre de volume des pores correspondant au  $i^{\text{ième}}$  échantillon d'effluent;  $V_e^i$ : volume du  $i^{\text{ième}}$  échantillon d'effluent;  $V_v$ : volume total des pores dans un échantillon;  $m$ : nombre total des échantillons d'effluent.

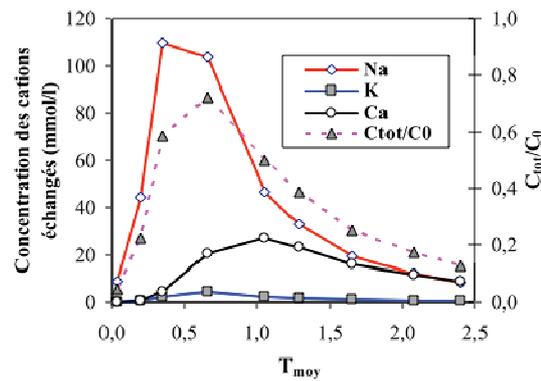
#### 4.1. Propriétés macroscopiques du transport du plomb dans la bentonite

Les évolutions du pH des effluents, du rapport de perméabilité ( $K/K_{\text{eau}}$ ) et du rapport de concentration en cations métalliques dans les effluents ( $C_e/C_0$ ) de l'échantillon sont présentées sur la figure 2. Ces évolutions montrent que durant la percolation, le pH des effluents diminue et la perméabilité de l'échantillon augmente progressivement tout au début. Au-delà du nombre de volume de pores d'environ 1,0, le pH des effluents se stabilise autour de 5,0, et le rapport de perméabilité ( $K/K_{\text{eau}}$ ) tend à se stabiliser à une valeur d'environ 6,0. En même temps, la concentration en cations métalliques augmente progressivement jusqu'à un rapport de concentration ( $C_e/C_0$ ) d'environ 0,8.

Afin d'étudier l'effet de l'échange cationique sur la fixation des métaux lourds sur la bentonite, nous avons suivi les évolutions des concentrations de cations échangés dans les effluents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) durant la percolation (Figure 3). Ces évolutions montrent que les concentrations des trois cations échangés évoluent d'une manière similaire. En début de percolation, elles augmentent rapidement jusqu'à une valeur maximale. Ensuite, elles diminuent progressivement jusqu'à une faible valeur à la fin de la percolation. La concentration maximale est la plus élevée pour le sodium, moyenne pour le calcium et la plus faible pour le potassium. L'ordre de ces concentrations en cations échangés correspond à celui obtenu pour la capacité d'échange cationique de la bentonite ( $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ ). On remarque aussi que l'échange cationique se fait essentiellement au début de percolation. En conséquence, la variation du pH des effluents et de la perméabilité de l'échantillon commence à se stabiliser à partir du nombre de volume de pores d'environ 1,0.

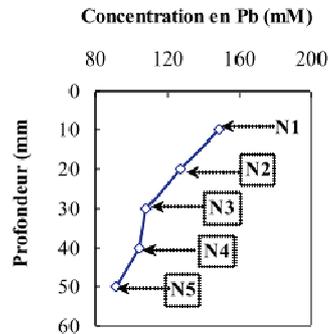


**Figure 2.** Evolution du pH des effluents, du rapport  $K/K_{eau}$  et du rapport  $C_e/C_0$  durant la percolation



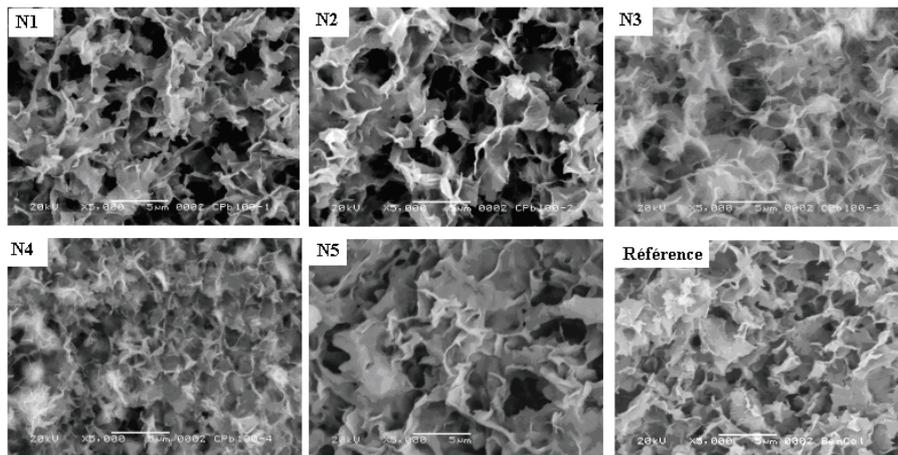
**Figure 3.** Evolution des concentrations en cations échangés et du rapport  $C_{tot}/C_0$  dans l'effluent durant la percolation

Après la percolation, les concentrations en  $Pb^{2+}$  dans l'eau porale ont été déterminées. La variation de la concentration en plomb en fonction de la profondeur de l'échantillon est présentée sur la figure 4. Cette variation indique qu'il y a un gradient de concentration en plomb important dans l'eau porale. A partir de la variation de concentration en fonction de la profondeur, on peut conclure qu'il y a une variation correspondante de réaction entre le plomb et la bentonite en fonction de la profondeur. En conséquence, la microstructure de l'échantillon varie verticalement dans le sens de percolation. Par la suite, nous allons mettre en évidence cette variation de microstructure à l'aide des analyses microstructurales.



**Figure 4.** Evolution de la concentration en plomb de l'eau porale en fonction de la profondeur dans l'échantillon après percolation

#### 4.2 Observation au MEB des échantillons



**Figure 5.** Observations de la surface horizontale au MEB de l'échantillon

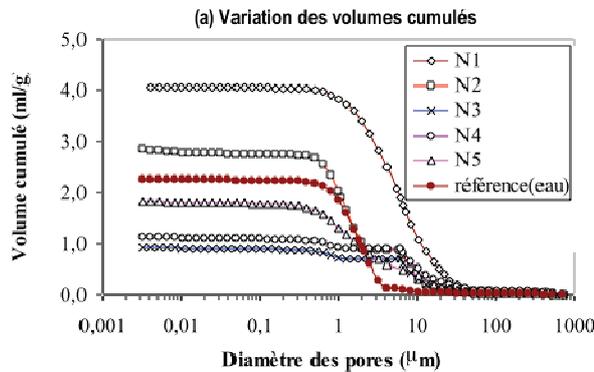
Les observations de la surface horizontale (perpendiculaire au sens de percolation) au MEB sur l'échantillon saturé à l'eau déminéralisée sans percolation et ceux (N1~N5) soumis à la percolation de solution de plomb à la concentration de 100 mM sont présentées sur la figure 5. Les notations N1 ~ N5 représentent cinq couches de l'échantillon de hauteur 1 cm en fonction de la profondeur. A partir de cette figure, on remarque que pour tous les échantillons (i) les organisations générales des particules sont isotropes; (ii) le mode d'association général des particules est bord-face; (iii) la forme des particules n'est pas évidente et présente une grande extension latérale. Ceci est conforme aux observations au MEB sur une bentonite verte normalement consolidée obtenues par H. Wahyudi [WAH 91]. Cependant, la comparaison de ces observations montre que la microstructure des échantillons N1 et N2 est significativement plus poreuse que celle obtenue pour les

échantillons N3, N4 et N5 et pour l'échantillon sans percolation. Il y a donc une variation de microstructure en fonction de la profondeur de l'échantillon durant la percolation de la solution métallique, correspondant à la variation de fixation des cations métalliques sur la bentonite.

#### 4.3 Porosimétrie par intrusion de mercure

Les volumes incrémentaux et cumulés de l'échantillon sans percolation et des échantillons N1-N5 soumis à la percolation de solution du Plomb à la concentration de 100 mM sont présentés sur la figure 6. On voit que les volumes cumulés sont significativement plus élevés pour les deux couches supérieures des échantillons N1 et N2 comparés à ceux des échantillons N3-N5 et à l'échantillon sans percolation. Ceci correspond bien à la microstructure observée au MEB présentée précédemment. Cependant, l'échantillon sans percolation est relativement plus poreux que les échantillons N3, N4, N5. Ceci peut être probablement dû à l'hétérogénéité de l'échantillon initial avant percolation.

La distribution des tailles montre qu'il n'existe qu'une seule famille de pores pour tous les échantillons. La taille moyenne de pores est située autour de 2,0  $\mu$ m pour l'échantillon sans percolation et 25  $\mu$ m pour les échantillons N1-N5. Ces tailles de pores sont généralement dans la gamme de la taille des pores inter-agrégats. Ceci révèle que les pores de l'échantillon sont élargis par la percolation de la solution de plomb.



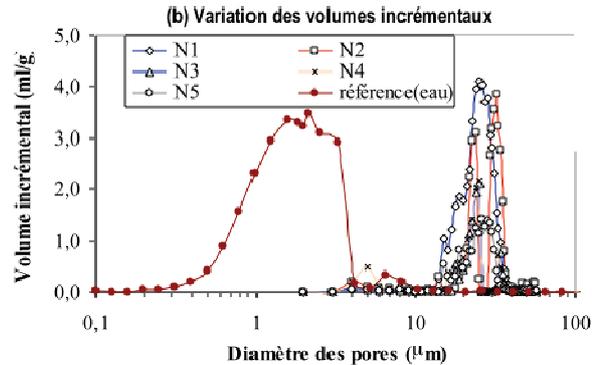


Figure 6. Comparaison de la distribution des tailles de pores de l'échantillon (N1-N5)

## 5. Conclusion

A partir des résultats des tests de percolation sur le transfert de la solution de nitrate de plomb à une forte concentration dans la bentonite de Wyoming, nous avons pu montrer que celui-ci est un processus dynamique et assez complexe. Au début de la percolation des solutions métalliques, les cations  $\text{Pb}^{2+}$  sont principalement fixés sur les argiles du fait de l'échange cationique et leur précipitation. En conséquence, le pH des effluents reste relativement constant, et les concentrations en cations échangés augmentent rapidement. A partir d'un moment dépendant principalement de la capacité de rétention des métaux lourds sur les argiles et de la vitesse d'écoulement, le pH des effluents commence à diminuer graduellement. En même temps, les concentrations en cations métalliques commencent à augmenter. En revanche, les concentrations en cations échangés diminuent graduellement. Par ailleurs, la modification de la microstructure des argiles provoquée par l'interaction métal/argile se fait de manière progressive. En conséquence, la perméabilité des argiles croît graduellement.

On a remarqué qu'au cours de la percolation, la concentration en cations métalliques retenus diminue en fonction de la profondeur du transport de ces cations. Par conséquent, il y a un gradient de réaction entre les métaux et la bentonite selon le profil du transport. Ceci provoque une évolution de la microstructure de la bentonite dans l'espace. La modification de la microstructure est essentiellement due à l'élargissement des pores inter-agrégats. La variation du volume et de la taille des pores intra-agrégats ne paraît pas significative.

## 6. Références

- AFNOR Standard, Reconnaissance et essais de sols : Détermination des limites d'Atterberg, NF P 94-051, Paris, 1985.
- AFNOR Standard, Qualité des sols : Méthodes chimiques, détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractives, NF X 31-130, Paris, 1999.
- AFNOR Standard, Qualité des sols : détermination des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  extractibles par l'acetate d'ammonium. Méthode par agitation, NF X 31-108, Paris, 2002.
- D. Guyonnet et al., « Geosynthetic Clay Liner Interaction with Leachate: Correlation between Permeability, Microstructure, and Surface Chemistry », *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 131, n° 6, 2005, p.740-749.
- H. Wahyudi, Etude des propriétés mécaniques des matériaux argileux en relation avec leur organisation à différentes échelles, Thèse de doctorat à l'Ecole Centrale Paris, 1991, pp.56-110
- H. Souli, Etudes hydromécanique et physico-chimique de deux argiles en présence de cations métalliques, Thèse de l'Ecole Centrale de Nantes, 2006.
- H. Jo, Cation exchange and hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners (GCLs) permeated with inorganic salt solutions. Thèse de doctorat, Université de Wisconsin—Madison, Wis, 2003.
- N. Gnanapragasam, Barbara-Ann G. Lewis, and Richard J. Finno, « Microstructural Changes in Sand-Bentonite Soils when Exposed to Aniline », *Journal of Geotechnical Engineering*, vol. 121, no. 2, 1995, p. 119-125.
- N. Jozja, Etude de matériaux argileux Albanais caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de Plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat à l'Université d'Orléans, 2003.
- R. N. Yong and Catherine N. Mulligan, « The impact of clay microstructural features on the natural attenuation of contaminants », *Applied Clay Science*, vol. 23, no. 1-4, 2003, p. 179-186.
- C.D. Shackelford, Benson, C.H., Katsumi, T., Edil, T.B., Lin, L., « Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with nonstandard liquids », *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 18, 2000, p. 133–161.
- T.A. Egloffstein, « Natural bentonites--influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs », *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 19, no. 7, 2001, p. 427-444.