



HAL
open science

Influence du plomb sur la perméabilité d'une argile carbonatée

Hanène Souli, Jean-Marie Fleureau

► **To cite this version:**

Hanène Souli, Jean-Marie Fleureau. Influence du plomb sur la perméabilité d'une argile carbonatée. Journées Nationales de Géotechnique et Géologie de l'Ingénieur JNGG'08, Jun 2008, Nantes, France. pp.611-618. hal-04615863

HAL Id: hal-04615863

<https://hal.science/hal-04615863>

Submitted on 18 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INFLUENCE DU PLOMB SUR LA PERMEABILITE D'UNE ARGILE CARBONATEE

THE EFFECT OF LEAD ON THE PERMEABILITY OF A CALCAREOUS CLAY

Hanène SOULI¹, Jean-Marie FLEUREAU²,
1 et 2 : Ecole Centrale Paris & CNRS UMR8579, Laboratoire de mécanique des Sols, Structures et Matériaux, Grande voie des vignes, 92290 Châtenay-Malabry, France.

RÉSUMÉ – La perméabilité d'une argile carbonatée saturée à l'eau est égale à $7,1 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$. En présence du plomb à 0.01 et 1 M, elle passe respectivement à $2,4 \cdot 10^{-11}$ et $8,8 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$. La porosimétrie au mercure montre que la présence de plomb se traduit par une réorganisation de la distribution des pores. Les résultats de l'extraction sélective séquentielle montrent que, pour la concentration 0.01 M, le plomb précipite sous forme de $\text{Pb}(\text{CO})_3$ et de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ alors que, pour la concentration 1 M, le pH acide des échantillons favorise la dissolution du carbonate.

ABSTRACT – In the presence of water, the permeability of a carbonated clay is equal to $7.1 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$. In the presence of lead at the concentrations of 0.01 and 1 M, it becomes equal to $2.4 \cdot 10^{-11}$ and $8.8 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$. Mercury Intrusion porosimetry shows that in the presence of lead, a reorganization of the pores distribution occurs. Sequential specific extraction shows that, for the concentration 0.01 M, lead precipitates with carbonate as $\text{Pb}(\text{CO})_3$ and hydroxides as $\text{Pb}(\text{OH})_2$ whereas, for the concentration 1 M, the acidic pH of the samples leads to the carbonate dissolution.

1. Introduction

L'utilisation d'une argile comme barrière anti-pollution dépend fortement de l'évolution de ses propriétés mécaniques et hydrauliques lorsqu'elle se trouve en présence de polluants.

Des études réalisées par (Shackelford et al., 2000, Julien et al., 2002 et Jozja et al., 2003) ont montré que la perméabilité des argiles, notamment des smectites, augmentait quand la concentration des métaux lourds augmentait. (Jozja et al., 2003) ont prouvé, au moyen d'observations en microscopie électronique à balayage (MEB) que l'augmentation de la concentration en plomb se traduisait par la formation de fissures qui favorisaient l'écoulement de l'eau. En utilisant la diffraction des rayons X, les auteurs ont montré que l'augmentation de la concentration du plomb conduisait à une division des particules.

Les argiles étudiées dans la littérature sont assez souvent formées d'une seule phase minérale, et les études ne tiennent pas compte de la présence de phases non gonflantes dans les sols. Pourtant, ces phases peuvent être à l'origine de phénomènes chimiques susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques et hydrauliques de ces sols.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du plomb sur la perméabilité d'une smectite compactée, à forte teneur en carbonate, au contact de l'eau et de solutions de plomb de concentrations 0,01 et 1 M.

Afin d'interpréter les résultats, des mesures de porosimétrie au mercure ont été effectuées pour étudier l'évolution de la taille des pores en présence du plomb. Des essais d'extraction séquentielle sélective ont permis de mesurer la quantité de plomb fixée sur chaque constituant du sol et de préciser les différents mécanismes susceptibles de modifier l'organisation du sol et de changer ses propriétés hydrauliques.

2. Matériau et méthodes expérimentales

Les essais ont été réalisés sur des échantillons d'argile prélevés dans la région de Gafsa au Sud-Ouest de la Tunisie.

Les diffractogrammes de rayons X sont enregistrés dans un intervalle d'angle de 2 à 70° avec un pas de 0,02°. Les essais sont réalisés en utilisant un diffractomètre Siemens de type D5000 comportant un générateur de rayons X alimenté sous une tension de 35 kV et une intensité de 30 mA, muni d'un tube de rayons X dont la cathode est le cuivre ($\lambda_{Cu(K\alpha)} = 0,15418$ nm).

La mesure du taux de carbonate est effectuée en utilisant le protocole décrit dans la norme NF P 94-048. La valeur de pH est mesurée selon la norme NF ISO 10390.

Les mesures de perméabilité sont réalisées sur des échantillons de sol compactés à l'Optimum Proctor Normal (OPN), correspondant pour cet échantillon à une teneur en eau de 28,5%, une densité sèche de 1,54 g/cm³ et un degré de saturation initial de 89%. Les échantillons sont compactés dans des moules de 40 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur. La hauteur initiale de l'échantillon est de 15 mm. Avant de mesurer leur perméabilité, les échantillons sont humidifiés sous contrainte nulle dans les œdomètres par de l'eau distillée ou par une solution de nitrate de plomb de concentration 0,01 ou 1 M, préparée à partir de nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ (98%). Après la stabilisation, les échantillons sont mis dans des cellules triaxiales et enveloppés dans des membranes de latex. La mesure des volumes entrants et sortant ainsi que celle des pressions est assurée par trois contrôleurs de pression-volume GDS. Les échantillons sont saturés en imposant aux deux extrémités une pressions égale à 600 kPa. La contrainte de confinement est fixée durant l'essai à 800 kPa.

Les mesures de perméabilité sont effectuées en régime permanent, dans lequel il s'agit de mesurer les volume entrant et sortant des échantillons sous l'effet d'un gradient de pression maintenu constant, les essais sont réalisés sous un gradient de pression égale à 100 kPa. L'équilibre est atteint quand le volume d'eau entrant est égal au volume d'eau sortant. Le tracé des courbes des volumes entrants et sortants en fonction du temps permettent de déduire le débit et ainsi, de déduire la perméabilité en utilisant la loi de Darcy (1)

$$k = \frac{Qh\gamma_w}{S\Delta u} \quad (1)$$

où Q est le débit volumique (m³/s), γ_w le poids volumique de l'eau (kN/m³), Δu la différence de pression entre les deux extrémités (kPa), S la Section (m²) et h la hauteur (m) de l'échantillon. Chaque essai réalisé sur 3 échantillons identiques, la précision de la mesure est de l'ordre de 12%.

Les essais de porosimétrie au mercure nécessitent que les échantillons soient lyophilisés. La technique de lyophilisation consiste à plonger les échantillons dans de l'azote liquide de façon à provoquer une congélation rapide sans formation de

cristaux de glace qui perturberaient l'organisation de l'argile (Tessier et Berrier, 1979). La lyophilisation se fait par la suite à une température suffisamment basse, maintenue à -40°C . Dans le cadre de notre travail, des échantillons de 1 cm^3 ont été utilisés et une durée de lyophilisation de 24 heures a été adoptée. Le lyophilisateur utilisé est de type Christ @loc-1m.

Pour les mesures de porosimétrie, les échantillons sont placés dans un pénétromètre en verre comportant un capillaire calibré dont la partie externe est métallisée. Des valeurs incrémentales de pression variant de $0,0035\text{ MPa}$ jusqu'à la pression maximale de l'appareil (210 MPa) sont imposées à l'échantillon, ce qui permet d'étudier des tailles de pores variant de 350 jusqu'à $0,0036\text{ }\mu\text{m}$. L'appareil utilisé est un porosimètre Micromeritics Auto pore IV.

Les essais d'extraction séquentielle ont été réalisés en utilisant le protocole décrit par (Yong et Phadungchewit, 1993, Yanful et al., 1988, Tessier et al., 1979 et Gupta et Chen, 1975). Pour les essais d'extraction séquentielle sélective, 1 g de sol est utilisé. La procédure est la suivante:

(1) Extraction des cations échangeables : 8 ml de nitrate de potassium (KNO_3) sont ajoutés à l'échantillon, le pH est ajusté à 7 en utilisant l'acide nitrique. Les échantillons sont agités de façon continue durant 1 h à 20°C .

(2) Extraction des cations fixés sur les carbonates : 8 ml d'acétate de sodium (NaOAc) de concentration 1M sont ajoutés à l'échantillon. Le pH est ajusté à 5 en utilisant de l'acide acétique (HOAc) et les suspensions sont agitées durant 5 heures.

(3) Extraction des cations fixés sur les oxydes et les hydroxydes : 20 ml d'hydrochlorure d'hydroxylamine (NH_2OH , HCl , $0,04\text{M}$) dans 25% (v/v) d'acide acétique (HOAc) sont ajoutés à l'échantillon. Les suspensions sont agitées pendant 6 heures à 96°C .

Entre les différentes étapes, la séparation de la phase solide et de la phase liquide est obtenue par centrifugation. Le surnageant après chaque centrifugation est récupéré et analysé au moyen d'un spectromètre ICP MLE Perkin Elmer 5000. La partie solide est lavée avec de l'eau distillée et centrifugée ; au terme de cette deuxième centrifugation, le surnageant est jeté.

3 Résultats expérimentaux

3.1 Caractérisations Géotechnique et physico-chimique de l'argile

L'argile étudiée a été prélevée dans le bassin de Gafsa dans le Sud Tunisien. Ses caractéristiques géotechniques, indiquées dans le Tableau I, permettent de la classer comme une argile plastique à fort potentiel de gonflement, Souli, 2006.

Du point de vue physico-chimique, le diffractogramme de rayons X (Figure 1) présente un pic à $1,5\text{ nm}$, propre aux smectites calciques (Brindley et Brown, 1980). Les pics localisés à $0,303$, $0,289$, $0,208$ et $0,186\text{ nm}$ sont caractéristiques du carbonate, ceux à $0,340$, $0,227$, $0,191$ et $0,159\text{ nm}$ sont caractéristiques du quartz. Le taux de carbonate est estimé à 22% .

Le pH de l'échantillon en présence d'eau est égal à $7,5$. En présence du plomb à une concentration $0,01\text{M}$, l'échantillon présente un pH de 6 . Pour la concentration de plomb de 1M la valeur du pH est de $3,2$.

Tableau I. Caractéristiques géotechniques de l'argile Tunisienne

Granulométrie			Plasticité			Compactage Proctor Normal (OPN)	
< 80 μm %	< 2 μm %	d_{50} μm	W_L %	W_P %	I_P %	W %	γ_d kN/m^3
90	50	-	60	30	30	28,5	15

3.2 Mesures de perméabilité

A titre d'exemple, l'évolution des volumes de solution entrant dans l'échantillon et en sortant, sous un gradient de pression de 100 kPa, est présentée sur la figure 2. Les valeurs de perméabilité sont calculées en utilisant la loi de Darcy (paragraphe 2). La perméabilité de l'argile saturée à l'eau est égale à $7,1 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$. La saturation des échantillons par la solution de plomb faiblement concentrée (0,01M) se traduit par une légère diminution de la valeur de la perméabilité jusqu'à $2,4 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$. Pour les échantillons saturés avec la solution à forte concentration (1 M), la perméabilité re-augmente et s'établit à $8,8 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$.

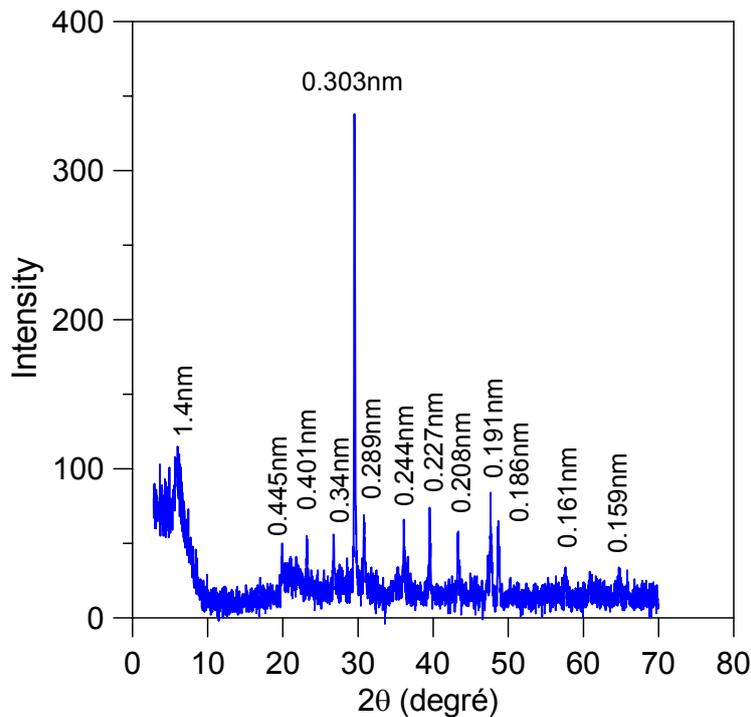


Figure 1. Diffractogramme de rayons X de l'argile Tunisienne brute (OTb)

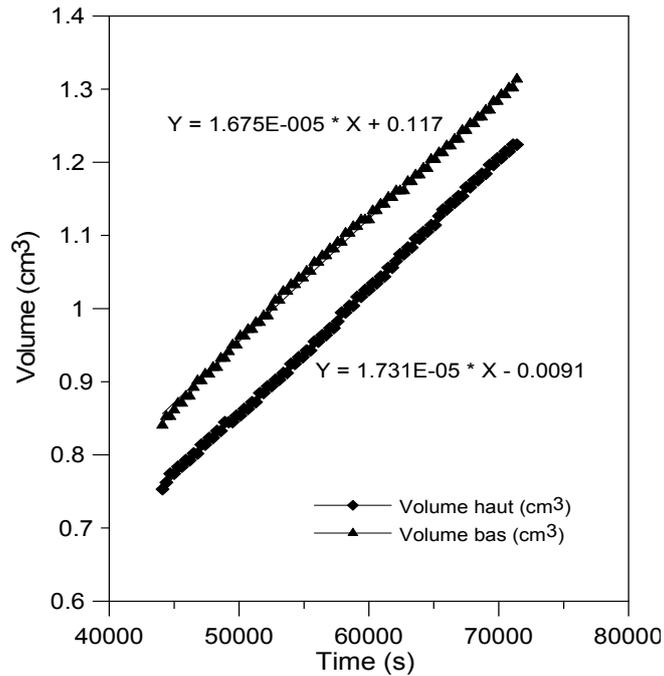


Figure 2. Mesure de perméabilité en régime permanent de l'argile Tunisienne saturée au plomb (0.01M)

3.3 Mesures des indices des vides et porosimétrie au mercure

Après la mesure de perméabilité, l'Indice des vides de l'échantillon saturé à l'eau est de 1,26. Les échantillons saturés au plomb présentent des indices des vides de 1,13 et 1,30 respectivement pour les concentrations 0,01 et 1 M.

L'évolution des volumes cumulés et des volumes incrémentaux en fonction de la taille des pores, pour les échantillons saturés à l'eau et au plomb, aux concentrations de 0,01 et 1M, est présentée sur les figures 3 a et 3 b.

Le volume cumulé final de l'échantillon saturé à l'eau est de 0,363 ml/g. La saturation des échantillons par des solutions de plomb se traduit par une faible diminution du volume poreux qui passe à 0,358 et 0,329 ml/g, respectivement pour les concentrations 0,01 et 1 M.

Pour interpréter les résultats, on distingue deux types de pores : les pores inter-agrégats dont le diamètre est supérieur à 1,5 μm et les pores interparticulaires dont le diamètre est inférieur à 1,5 μm .

D'après ces résultats, la contribution des pores inter-agrégats et interparticulaires au volume total des pores varie en fonction de la concentration de plomb. Pour les échantillons saturés au plomb à la concentration 0,01 M, la contribution des pores inter-agrégats diminue par rapport à l'échantillon saturé à l'eau. En effet, le volume de ces pores passe de 0,147 ml/g pour l'échantillon saturé à l'eau à 0,118 ml/g pour l'échantillon saturé au plomb. Parallèlement, on observe une augmentation du volume des pores interparticulaire (Tableau II).

En ce qui concerne l'échantillon saturé au plomb à la concentration 1 M, le volume des pores inter-agrégat augmente et devient égal à 0,160 ml/g tandis que la contribution des pores interparticulaires diminue (Tableau II).

Sur la figure 3b, il apparaît que la taille des pores est influencée par la présence des polluants. L'échantillon saturé à l'eau présente deux tailles de pores, une

première autour de 20 μm et une seconde à 1 μm . Pour l'échantillon saturé au plomb à la concentration 0,01 M, les pores inter-agrégats se réduisent. A la concentration 1 M, la distribution des pores change et il apparaît des pores connectés centrés autour de 10 μm (Figure 3b).

Tableau II Évolution de la contribution des pores inter-agrégats et interparticulaires dans le volume poreux des échantillons saturés à l'eau et au plomb (0,01 et 1M)

Perméant	Volume poreux total (ml/g)	Volume des pores inter-agrégats (pores > 1,5 μm) (ml/g)	Volume des pores interparticulaires (pores < 1,5 μm) (ml/g)
Eau	0,363	0,147	0,216
plomb (0.01M)	0,358	0,118	0,24
plomb (1M)	0,329	0,160	0,169

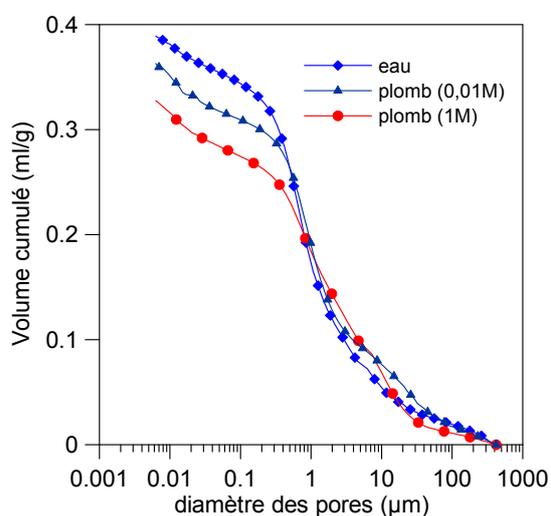


Figure 3a. Variation des volumes cumulés des échantillons saturés à l'eau et au plomb (0,01 et 1M) en fonction de la taille des pores

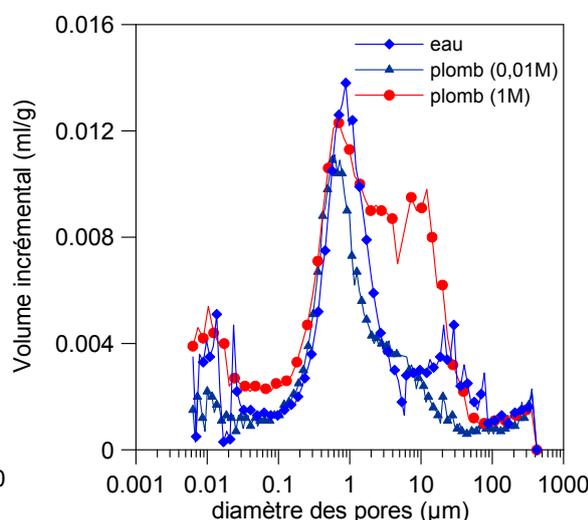


Figure 3b. Variation des volumes incrémentaux des échantillons saturés à l'eau et au plomb (0,01 et 1M) en fonction de la taille des pores

4 Essais d'extraction séquentielle sélective

Les résultats de l'extraction séquentielle sélective sont présentés sur la figure 4.

Les quantités de cations échangeables et résiduels sont très faible quelle que soit la concentration de la solution de saturation. En revanche, les quantités de plomb fixées sur la calcite et sur l'hydroxyde dépendent de la concentration de la solution de saturation.

Pour la concentration de 0.01 M, les résultats de l'extraction séquentielle sélective montrent qu'une grande quantité de plomb précipite avec les carbonates et avec les oxydes / hydroxydes. Ces résultats sont en accord avec ceux de plusieurs auteurs (Farrah et Pickering, 1976; Kitano et al., 1976 ; Zachara et al., 1988 ; Yong et al., 2001). En effet pour cette concentration le pH des échantillons est de 6, ce qui

favorise la formation de $PbCO_3$ (Puppala et al., 1997 ; Virkutyte et al., 2002) et aussi de $Pb(OH)_2$ (Echeverria et al., 2005 ; Wenming et al., 2001).

Pour la concentration de 1 M, les résultats de l'extraction sélective montrent que les métaux sont adsorbés principalement sur les hydroxydes. L'adsorption sur le carbonate diminue sensiblement. En effet, le pH pour cette concentration devient très acide, proche de 3. Cette faible valeur favorise la dissolution des carbonates et, par conséquent, l'augmentation de la porosité des échantillons.

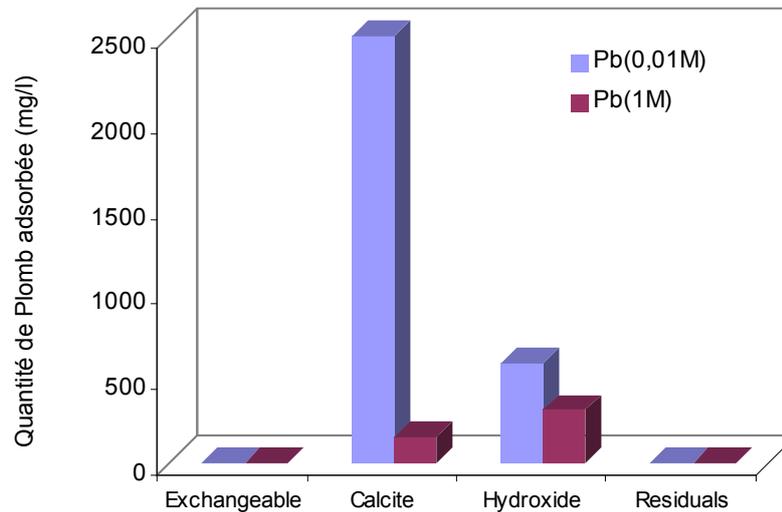


Figure 4 Quantités du plomb fixées sur les constituants du sol déterminées par l'extraction séquentielle sélective

5 Conclusions

Les essais montrent que la saturation des échantillons d'argile par des solutions de plomb se traduit par une faible diminution de la perméabilité, par rapport à l'échantillon à l'eau, pour l'échantillon saturé à la concentration 0,01 M et une augmentation pour l'échantillon saturé à la concentration 1 M.

Les résultats des essais de porosimétrie au mercure suggèrent une réorganisation du matériau. En effet, la contribution des pores inter-agrégats au volume poreux total est plus importante pour l'échantillon humidifié par la solution de plomb de concentration 1 M.

Le pH des échantillons en présence d'eau est de 7,5. En présence de plomb à une concentration de 0,01 M, la valeur de pH diminue légèrement à 6. Les échantillons saturés par la solution de concentration 1M présentent un pH très acide, égal à 3.

D'un autre côté, les résultats de l'extraction séquentielle sélective montrent pour la concentration 0,01 M la formation de précipités de carbonate de plomb $PbCO_3$ et de $Pb(OH)_2$. La formation de ces précipités est à l'origine de la réorganisation de l'espace poreux des échantillons et de la réduction des pores inter-agrégats.

Pour les échantillons saturés par la solution de concentration 1 M, c'est plutôt le phénomène de dissolution du carbonate qui est favorisé par la réduction du pH; ce phénomène se traduit par l'élargissement des pores inter-agrégats et ainsi par l'augmentation de la porosité et de la perméabilité des échantillons.

5. Références bibliographiques

- Brown G., Brindley G.W. (1980) X-ray procedures for clay mineral identification. pp. 305–360 in: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G.W. Brindley and G. Brown, editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Echeverría J.C., Zarranz I., Estella, J., Garrido, J.J. (2005) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science*, 30, 103-115.
- Farrah H., Pickering W.F. (1976) The sorption of zinc species by clay minerals. *Australian Journal of Chemistry*, 29, 1649-1656.
- Jozja N., Baillif P., Touray J.-C., Pons C.-H., Muller F., Burgevin C. (2003) Impacts «multi-échelle» d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géosciences*, 335, 729–736.
- Jullien A., Proust Ch., Le Forestier L., Baillif P. (2002) Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked Cu Solutions . *Applied Clay Science*, 21, 143-153.
- Gupta S.K., Chen K.Y. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental letters*, 10, 129-158.
- Kitano Y., Kanamori N., Yoshioka S. (1976) Adsorption of zinc and copper on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journal*, 10, 175-179.
- Puppala S., Alshawabkeh A.N., Acar Y.B., Gale R. (1997) Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soils, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 55, 203-220.
- Shackelford C.D., Craig H., Benson C.H., Hatsumi T., Edil T.B., Lin L. (2000) Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Geotextiles and Geomembranes*, 18, 133-161.
- Souli H (2006) Etudes hydromécanique et physico-chimique de deux argiles en présence de cations métalliques, Thèse Ecole centrale Paris.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bison, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-850.
- Tessier D. et Berrier J. (1979) Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols , observations de sols humides soumis à différents pF, *Science du sol - Bulletin de l'A.F.E.S.*, 1, 67-82.
- Virkutyte, J., Sillanpaa, M., Latostenmaa, P. (2002) Electrokinetic soil remediation : critical overview. *The Science of the total Environment*, 289, 97-121.
- Wenming D., Zhijun G., Jinzhou D., Liying Z., Zuyi T. (2001) Sorption characteristics of Zn(II) by calcareous soil-radiotracer study. *Applied Radiation and Isotopes*, 54, 371-375.
- Williams, A.B., Donaldson, G.W. (1980) Developments related to building on expansive soils in South Africa : 1973-1980. *Proc. 4th Int. Conf. on Expansive Soils*, Denver, Vol. 2, 834-844.
- Yanful E.K., Quigley R.M., Nesbitt H.W. (1988) Heavy metals migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada - 2: metal partitioning and geotechnical implications. *Applied Geochemistry*, 3, 623-629.
- Yong RN., Phadungchewit Y. (1993) pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 30, 821-833.
- Yong RN., Yaacob W.Z.W., Bentley S.P., Harris C., Tan, B.K. (2001) Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests. *Engineering Geology*, 60, 307-322.
- Zachara J.M., Kittrick J.A., Harsh J.B. (1988) The mechanism of Zn adsorption on calcite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 52, 2281-2291