

## Comment une pollution par le plomb influence-t-elle les propriétés d'une argile ?

Hanène Souli<sup>1,\*</sup>, Zhongsen Li<sup>2,\*</sup>, Jean-Marie Fleureau<sup>3</sup>

(1) Université de Lyon, Ecole Nationale d'Ingénieurs de saint Etienne, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, CNRS UMR 5513, 58 rue Jean Parot, 42023 Saint Etienne Cedex

(2) School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat - Sen University, 510275, Guangzhou, China

(3) Ecole Centrale Paris, Laboratoire de Mécanique (Sols, Structures et Matériaux) Grande voie des vignes, 92295 Châtenay-Malabry, France

**Auteurs correspondants :** milivah@yahoo.fr; hanene.souli@enise.fr; li-zs@msn.com

### 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 analyses montrent que, pour la concentration 0,01 M, le plomb précipite sous forme de précipités de carbonate alors que, pour la concentration 1 M, le pH acide des échantillons favorise la dissolution du carbonate.

**MOTS-CLÉS :** argile, propriétés mécaniques, analyses structurales

### ABSTRACT

In presence of water, the permeability of a carbonated clay is equal to  $7.1 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ . In presence of lead at concentrations equal to 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. Chemical analysis show that, for the concentration 0.01 M, lead precipitates with carbonate whereas, for the concentration 1 M, the acidic pH of the samples leads to the carbonate dissolution.

**KEYWORDS:** clay, mechanical properties, structural analysis

## Comment une pollution par le plomb influence-t-elle les propriétés d'une argile ?

Hanène Souli, Zhongsen Li, Jean-Marie Fleureau

### Introduction

Le but de ce travail est de présenter l'évolution des propriétés d'une argile carbonatée en présence de plomb à différentes concentrations. 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. Les sols sont assez souvent formés d'une seule phase minérale, les différentes phases présentes dans le sol 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 mesures chimiques ont permis de préciser les espèces chimiques présentes dans le sol.

### 1. Matériau et méthodes expérimentales

Les essais ont été réalisés sur des échantillons d'argile formés d'argile et de carbonate (35 %).

Les diffractogrammes de rayons X sont enregistrés dans un intervalle d'angle de 2 à 70°. La mesure du taux de carbonate est effectuée en utilisant le protocole décrit dans la norme NF P 94-048.

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/cm<sup>3</sup>. 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. La mesure des volumes entrant et sortant ainsi que celle des pressions est assurée par trois contrôleurs de pression-volume. Les mesures de perméabilité sont effectuées en

régime permanent sous l'effet d'un gradient de pression maintenu constant 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.

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 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 µm. La quantité de plomb fixée sur les différents composants par complexation, les concentrations sont mesurées par spectrophotomètre d'absorption atomique.

### 2. Résultats expérimentaux

#### 2.1 Évolution de la perméabilité

La figure 1 présente l'évolution des volumes de solution entrant dans l'échantillon et sortant, sous un gradient de pression de 100 kPa.

Les valeurs de perméabilité sont calculées en utilisant la loi de Darcy. 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 (0,01 M) 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  $8,8 \cdot 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$ .

#### 2.2 Mesures des indices des vides et porosimétrie au mercure

Les indices des vides sont mesurés après les essais de perméabilité. Pour l'échantillon saturé, l'indice des vides 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 en fonction de la taille des pores pour les échantillons saturés à l'eau et au plomb aux

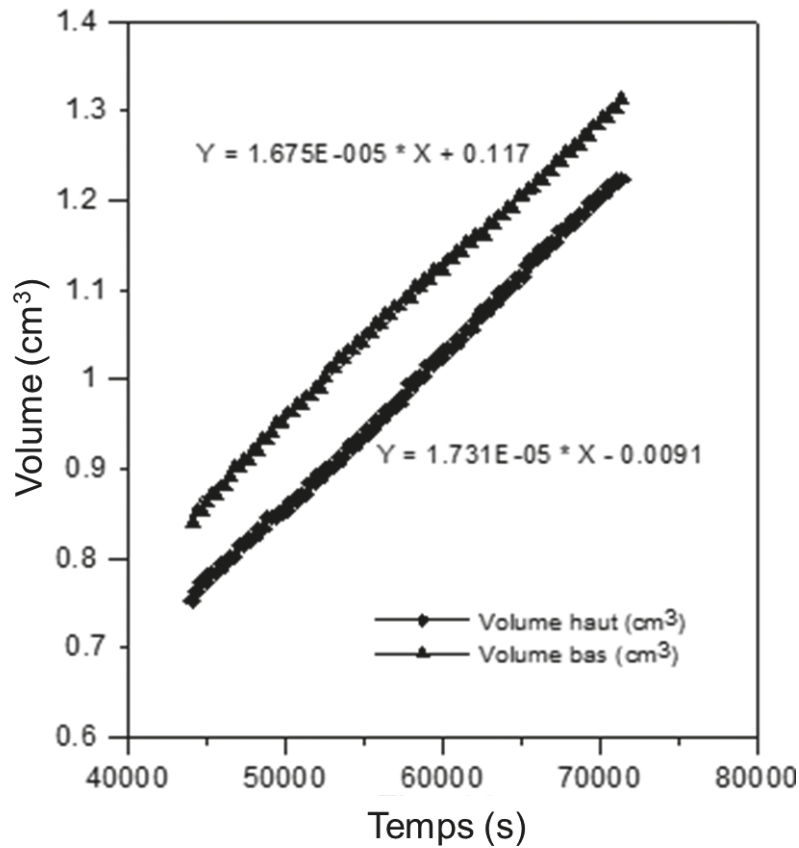


Figure 1. Mesure de perméabilité en régime permanent de l'argile saturée au plomb (0.01 M).

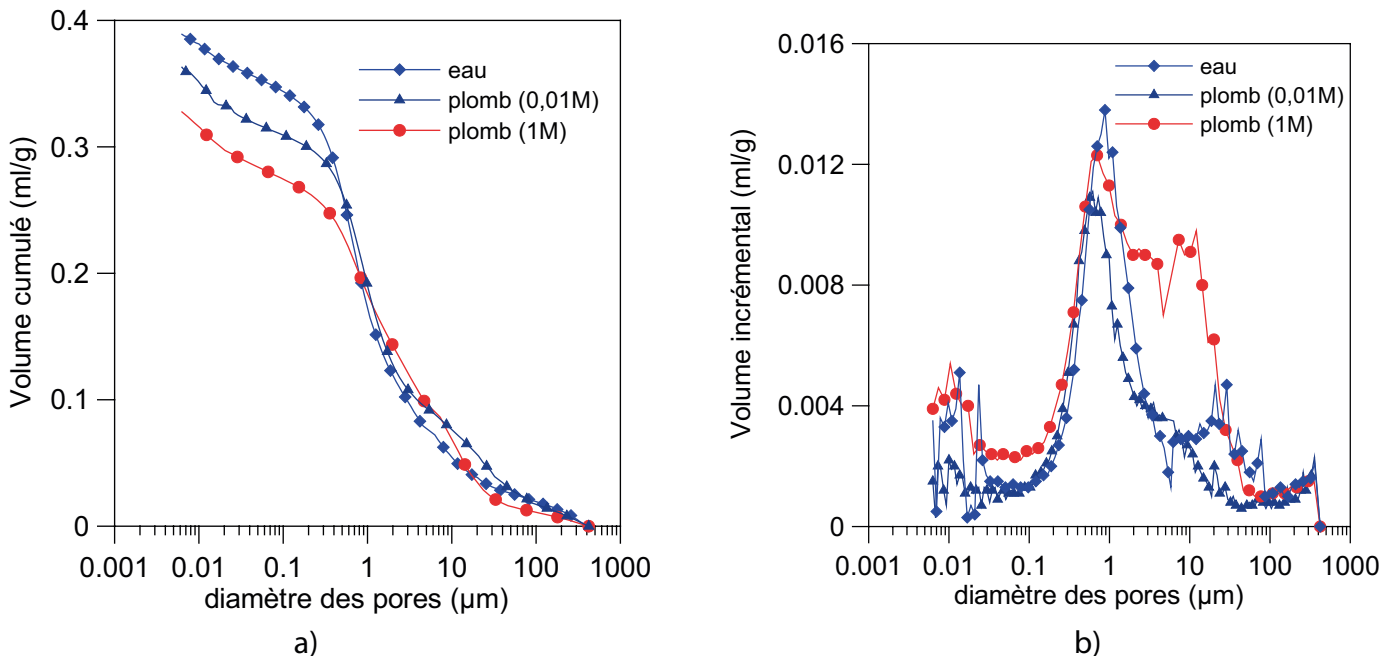


Figure 2. Variation des volumes cumulés (2a, à gauche) et incrémentaux (2b, à droite) des échantillons saturés à l'eau et au plomb (0,01 et 1 M) en fonction de la taille des pores.

concentrations 0,01 et 1 M est présentée dans la figure 2a. Celle relative à l'évolution des volumes incrémentaux en fonction de la taille des pores pour les mêmes échantillons est présentée dans la figure 2b.

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 n'influence pas les valeurs des volumes cumulés. Les volumes cumulés pour les échantillons saturés par les solutions de concentration 0,01 et 1 M sont égaux à 0,358 et 0,329 ml/g, respectivement.

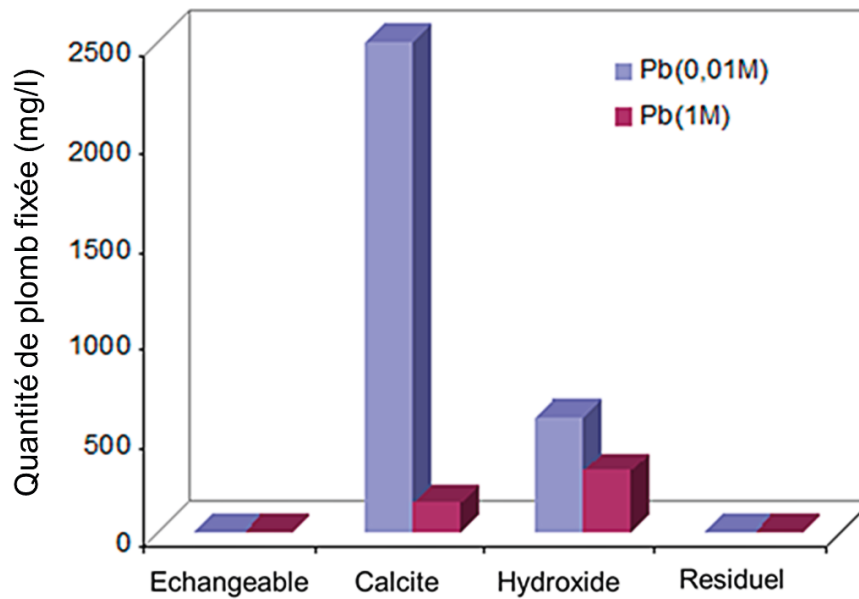


Figure 3. Quantités du plomb fixées sur les constituants du sol.

Tableau 2. Évolution de la contribution des pores inter-agrégats et inter particulaires dans le volume poreux des échantillons saturés à l'eau et au plomb (0,01 et 1 M).

| Perméant       | Volume poreux total (ml/g) | Volume des pores inter-agrégats ( $\phi > 1,5 \mu\text{m}$ ) (ml/g) | Volume des pores inter particulaires ( $\phi < 1,5 \mu\text{m}$ ) (ml/g) |
|----------------|----------------------------|---|--|
| Eau            | 0.363                      | 0.147   | 0.216  |
| plomb (0.01 M) | 0.358                      | 0.118   | 0.24   |
| plomb (1 M)    | 0.329                      | 0.160   | 0.169  |

L'interprétation des résultats est effectuée en distinguant les pores inter-agrégats ( $\phi > 1,5 \mu\text{m}$ ) et les pores inter particulaires ( $\phi < 1,5 \mu\text{m}$ ) (tableau 1).

Les résultats montrent que la contribution des pores inter-agrégats et inter particulaires 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 inter particulaire

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 inter particulaires diminue (tableau 2).

Sur la figure 2b, 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  $\mu\text{m}$

et une seconde à 1  $\mu\text{m}$ . Pour l'échantillon saturé au plomb à la concentration 0,01 M, les pores inter-agrégats se réduisent. À la concentration 1 M, la distribution des pores change et il apparaît des pores connectés centrés autour de 10  $\mu\text{m}$  (figure 2b).

### 2.3 Mesures chimiques

Les résultats des mesures chimiques sont présentés dans la figure 3.

Ces mesures ont montré que les quantités de cations échangeables et résiduels sont très faibles 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 montrent qu'une grande quantité de plomb précipite avec les carbonates et avec les oxydes/hydroxydes. En effet, pour cette concentration de plomb, la valeur du pH des échantillons est de 6, ce qui favorise la formation de  $\text{PbCO}_3$ . Pour la concentration de 1 M, les résultats montrent que les métaux sont adsorbés

principalement sur les hydroxydes. L'adsorption sur le carbonate diminue sensiblement, ceci est favorisé par les faibles valeurs de pH (égal à 3). Ceci favorise la dissolution des carbonates et, par conséquent, l'augmentation de la porosité des échantillons.

## Conclusion

Les essais montrent que la saturation des échantillons d'argile par des solutions de plomb se traduit par une faible variation de leurs perméabilités par rapport à celle de l'échantillon saturé à l'eau.

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. En présence de plomb à une concentration de 0,01 M, la valeur de pH diminue légèrement à 6 ( $pH_{initial}$  étant 7). Les échantillons saturés par la solution de concentration 1 M présentent un pH très acide, égal à 3. D'un autre côté, les résultats des mesures chimiques montrent pour la concentration 0,01 M la formation de précipités de carbonate et sous forme d'hydroxyde qui sont 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.

## Références bibliographiques

- 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 Géoscience*, 335(9), p. 729-736. [https://doi.org/10.1016/S1631-0713\(03\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(03)00129-9)
- 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(2-3), p. 143-153. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00084-9)
- Shackelford C.D., 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(2-4), p. 133-161. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(99\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(99)00024-2)

