



HAL
open science

Impacts multi-échelles d'un échange (Mg, Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite.

Nevila Jozja, Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons, Fabrice Muller, Carole Burgevin

► To cite this version:

Nevila Jozja, Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons, Fabrice Muller, et al.. Impacts multi-échelles d'un échange (Mg, Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite.. Comptes Rendus Géoscience, 2003, 335, pp.729-736. 10.1016/S1631-0713(03)00129-9 . hal-00069451

HAL Id: hal-00069451

<https://insu.hal.science/hal-00069451>

Submitted on 6 Jun 2012

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.



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 335 (2003) 729–736



Géomatériaux (Minéralogie)

Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite

Nevila Jozja *, Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons,
Fabrice Muller, Carole Burgevin

Institut des sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6313, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

Reçu le 9 décembre 2002 ; accepté le 21 juillet 2003

Présenté par Georges Pédro

Résumé

L'article présente d'abord l'évolution structurale d'une bentonite mise en suspension dans des solutions de concentrations variées en nitrate de plomb. L'augmentation de perméabilité de la même bentonite compactée, lors la percolation d'une solution de nitrate de plomb, est ensuite décrite. En s'appuyant sur l'analyse des solutions, la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à balayage, on présente les modifications structurales expliquant cette augmentation de perméabilité, de l'échelle nanométrique (diminution de taille des particules d'argile) à l'échelle micrométrique (microfissuration des agrégats particuliers). *Pour citer cet article : N. Jozja et al., C. R. Geoscience 335 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Multiscale impacts of a (Mg,Ca)–Pb exchange on the permeability increase of a bentonite. The article addresses the structural effects of solutions of lead nitrate on a suspended or compacted bentonite. A permeability increase is observed on compacted clay. Investigating the composition of output solution, using X-Rays Diffusion at Small Angles and Scanning Electron Microscopy, this permeability increase is explained from structural variations at nanometric (reduction of particle size) and micrometric scales (microfissuration of aggregates). *To cite this article: N. Jozja et al., C. R. Geoscience 335 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : bentonite ; échange d'ions ; perméabilité ; Pb²⁺

Keywords : bentonite; ion exchange; permeability; Pb²⁺

Abridged English version

Hydration and swelling are important properties of clay minerals with respect to their part played in land-fill sites [15]. At water saturation, the permeability

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : njozja@yahoo.com (N. Jozja),
charles-henri.pons@univ-orleans.fr (C.-H. Pons).

of bentonites falls in the range 10^{-11} – 10^{-12} m s^{-1} [1,3,9,18,19]. Changes in hydraulic conductivity can be related qualitatively to changes in the thickness of the diffuse double layer surrounding clay particles. Amongst factors causing an increase in hydraulic conductivity, one may quote a high electrolyte concentration and predominance of multivalent cations [8,17]. These conclusions apply to both the nanometre and the macroscopic scale, while modifications induced at intermediate scales (e.g., size of an aggregate of particles) are rarely dealt with. It is the ambition of the present article to demonstrate the existence of a link between permeability increase and structural variations at different scales when a bentonite sample is permeated by a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution and hence submitted to ionic exchange of compensating cations by lead.

1. Bentonite characterization

Bentonite samples have been collected at Prrenjas, Albania [11]. They derive from supergene alteration of ultra-basic rocks [12]. Clay fraction has been purified from coarsest impurities after a set of suspensions and sedimentations. The results of bulk chemical analysis, X-Ray Diffraction (XRD) data, Transmission Electron Microscopy (TEM) data, specific surface determinations are collected in Table 1. An additional chemical analysis performed after replacement of exchangeable cations by Na^+ revealed that K^+ is not exchangeable. From the above data, the following conclusions are derived:

- the lack of d_{001} at 1.0 nm in spite of the presence of non-exchangeable K^+ is an argument for the swelling phase of the bentonite ($d_{001} = 1.72$ nm after treatment by ethylene-glycol, 1.52 nm before treatment) being 90% smectite interlayered with 10% illite [3,13];
- in addition to the former phase, TEM reveals the presence of about 10 to 12% of other phyllosilicates (chlorite, kaolinite, antigorite, halloysite) whose presence explains the following results: $d_{001} = 1.4$ nm (chlorite); $d_{001} = 0.73$ nm (other phases);
- exchangeable cations are dominantly Mg^{2+} (80%) and Ca^{2+} (20%);

- regarding its bulk chemical composition, the studied bentonite may be defined as a Fe-bearing montmorillonite.

2. Impact of the (Mg,Ca)–Pb exchange at the particle scale

Exchange experiments involving 250 mg of purified bentonite and 100 ml of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solutions with concentrations ranging from 10^{-5} M to 10^{-1} M have been performed [2]. Exchanged clay samples have been air-dried. With concentrations up to 10^{-3} M, the apparent d (001) (Fig. 1) correspond to two water layers associated to compensating cations. At higher lead concentrations, there is a variable inter-layering of two and a single water layer, without reaching one layer [4, 14]. In parallel, shape and intensity variations observed on XRD patterns with variable concentrations (Fig. 2) indicate significant restructuring at the particle scale. Widening and intensity losses of (001) reflections observed at concentrations higher than 10^{-3} M are partly related to an order loss in the stacking of the smectite layers, probably resulting from the apparition of the inter-layering of two and one water layers. An additional cause is a decrease of the number of smectite layers by clay particle [4,5,14] indicating that exchange of Mg and Ca by Pb resulted in the fragmentation of particles.

3. Impact of the (Mg,Ca)–Pb exchange on the permeability of compacted bentonite

Percolations through compacted purified bentonite have been run within an oedometer [10] using a solution of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. The first step was the consolidation of air-dried clay under a pressure of 0.5 MPa. During the second step, bentonite was prehydrated and saturated with deionised water under a pressure of 0.3 MPa. Finally, a 10^{-2} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution was percolated under a pressure of 0.3 MPa until total exchange of Mg and Ca by Pb. Output solutions from the oedometer have been regularly analysed for these three elements using Atomic Absorption Spectrometry. Permeability k (m s^{-1}) was calculated from the Darcy law, using the expression elaborated for a saturated medium: $k = Q/iS$ [16] with Q = measured volume flow ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), S the area of the section of the oedometer (m^2) and i the hydraulic gradient. In

order to correlate permeability variations with structural variations at the scale of particle aggregates, two samples run in the oedometer have been selected respectively after simple hydration and after saturation by Pb^{2+} . Both samples have been investigated using X-rays Diffusion at Small Angles [14] and Scanning Electron Microscopy, using the technique of cryo-fracturing [6,7,18].

Mg^{2+} , Ca^{2+} and Pb^{2+} concentrations determined in the output solutions are displayed in Fig. 3. One may firstly notice the good ionic balance with the sum of the three concentrations equal to 20 mequiv l^{-1} after about 180 h. During the hydration stage (0–80 h), limited amounts of Mg^{2+} and Ca^{2+} are leached out. A rapid increase of both is then observed, after introduction of Pb^{2+} . When Pb^{2+} appears in the output after about 450 h, an increase of permeability is noticed from 1.89×10^{-11} to $7.26 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ when Mg^{2+} and Ca^{2+} have been totally exchanged (Fig. 4).

Small angle X-rays diffusion data are collected in Table 2. This approach indicates that the net effect of ionic exchange with Pb^{2+} is a decrease of the disorder parameter because of a dislocation of particles leading to the smaller particles better ordered.

At a microscopic scale, observations using the Cryo-SEM technique (Fig. 5) reveal in the exchanged sample the formation of inter-connected microcracks easing solution flows.

4. Conclusion

The data presented in this article lead to the following points:

- the exchange of Mg^{2+} and Ca^{2+} by Pb^{2+} decreases the hydration of smectitic layers and breaks clay particles both in suspended and compacted form;
- at the scale of particles aggregates, the exchange results in the formation of microcracks;
- finally, the effect of ionic exchange on permeability increase is not direct (e.g., through modification of swelling), but requires modifications at the scales of particles and aggregates of particles. Accordingly, the impact of ionic exchange by Pb^{2+} on the permeability of the bentonite is ‘multi-scale’.

1. Introduction

Parmi les propriétés essentielles qui font que les matériaux argileux sont souvent utilisés pour les barrières de stockage de surface ou en site profond [15], on peut citer leur aptitude à s’hydrater, à gonfler, à échanger leur cation compensateur de charge et à former un réseau de particules délimitant une porosité généralement peu connectée [1,3,9,18,19]. Ce comportement vis-à-vis de l’eau leur confère la propriété d’avoir, à saturation, une perméabilité faible (10^{-12} à $10^{-11} \text{ m s}^{-1}$), indispensable à leur utilisation comme barrières.

Des études ont montré qu’il existe une corrélation entre perméabilité et valence du cation compensateur de charge [8,17]. Ainsi, des variations de la perméabilité peuvent être reliées à des variations d’épaisseur de la double couche diffuse. À cet égard, parmi les facteurs amenant une augmentation de conductivité hydraulique, on peut citer la prédominance des cations multivalents [8,17]. Cependant, les études ont peu relié de façon quantitative les variations de la perméabilité avec les modifications induites par l’échange cationique à l’échelle de la structure des particules (échelle du nanomètre) et à l’échelle de l’association entre particules (échelle du micromètre).

Le but de ce travail est de montrer qu’il existe un lien étroit entre l’évolution de la perméabilité d’une bentonite au cours de la percolation d’une solution de nitrate de plomb et les évolutions de structure, tant au niveau des particules, que de l’association entre ces particules.

2. Caractérisation de la bentonite

Le matériau utilisé provient de la région de Prrenjas, Albanie [11]. Il s’est formé par pédogenèse aux dépens d’une roche mère ultrabasique [12] avant transport et sédimentation à l’Holocène. La bentonite a été étudiée après séparation des impuretés les plus grossières par mise en suspension et sédimentation.

La bentonite a été caractérisée à l’aide des méthodes classiques, telles que l’analyse chimique des oxydes, la diffraction des rayons X (DRX) en réflexion, avec ou sans gonflement à l’éthylène glycol, la mesure de la surface spécifique et de la capacité d’échange cationique (CEC), la microscopie électro-

Tableau 1

Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Prrenjas après élimination des impuretés les plus grosses par suspension–sédimentation

Table 1

Physicochemical properties of the Prrenjas bentonite after separation of the coarsest impurities by suspension/sedimentation

Analyse chimique (%)													
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	Total
46,33	9,95	14,23	0,43	0,19	9,08	0,50	0,18	0,83	0,45	0,03	1,04	16,73	99,97
Rayons X													
Distances d_{001}				17,2 Å	15,2 Å	14 Å	10 Å	7,3 Å					
Air <i>dry</i>				–	intense	très faible	–	faible					
Éthylène glycol				intense	–	très faible	–	faible					
CEC				0,87 mequiv g ⁻¹			surface spécifique		537 m ² g ⁻¹				
Complexe cobalthexamine							éthylène glycol						
MET: présence de kaolinite, chlorite, antigorite, halloysite													
Formule structurale (approximative, calculée à partir de l'argile échangée sodique):													
[Si _{7,38} Al _{0,60}] [Al _{0,89} Fe ³⁺ _{2,52} Fe ²⁺ _{0,11} Mg _{0,48}] O ₂₂ Na ⁺ _{0,84} K ⁺ _{0,17} Ca ²⁺ _{0,018} Mg ²⁺ _{0,074}													
↓													
Potassium non échangeable													

nique à transmission (MET). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Une analyse chimique supplémentaire effectuée après échange des cations compensateurs par le sodium a montré que le potassium n'était pas échangeable.

L'ensemble des résultats nous a amenés aux conclusions suivantes :

- l'absence de distances à 1,0 nm malgré la présence de potassium non échangeable permet de dire que la phase gonflante ($d_{001} = 1,72$ nm à l'éthylène glycol et 1,52 nm à l'humidité ambiante) est un interstratifié 10% illite/90% smectite [3,13];
- outre la phase gonflante, il existe des phases ségréguées (MET) en proportion non négligeable (10 à 12%); ceci nous a permis d'attribuer la raie à 1,4 nm, observée sur le diagramme de RX, à la présence de chlorite et la raie à 0,73 nm à la présence de kaolinite, antigorite et halloysite;
- les cations compensateurs échangeables sont majoritairement le magnésium et le calcium (respectivement environ 80% et 20%);
- par sa composition chimique, la bentonite se rapproche d'une montmorillonite ferrifère.

3. Impact de l'échange (en suspension) Mg,Ca–Pb à l'échelle de la particule

Des échanges (Mg,Ca)–Pb ont été réalisés en mettant en contact 250 mg de bentonite avec 100 ml de solution de Pb(NO₃)₂ pour des concentrations allant de 10⁻⁵ à 10⁻¹ mol l⁻¹. Le pH des solutions correspondantes varie entre 5,7 et 3,8. L'argile échangée a ensuite été séchée à l'air [2].

L'évolution de la distance apparente d_{001} entre les feuillets (Fig. 1) montre que, pour des concentrations en Pb²⁺ inférieures à 10⁻³ mol l⁻¹, la phase gonflante reste dans un état correspondant en moyenne à deux couches d'eau interfoliaire. En revanche, pour des concentrations en Pb²⁺ supérieures à 10⁻³ mol l⁻¹, cette phase passe à des états correspondant à une interstratification deux couches/une couche d'eau interfoliaire, sans atteindre l'état une couche [4,14]. Ceci est certainement dû à la présence de la phase d'illite interstratifiée liée au potassium non échangeable (Tableau 1).

L'évolution en forme et en intensité de la réflexion 001 en fonction de la concentration montre que le passage de l'état deux couches d'eau en moyenne à l'état interstratifié deux couches/une couche s'accompagne,

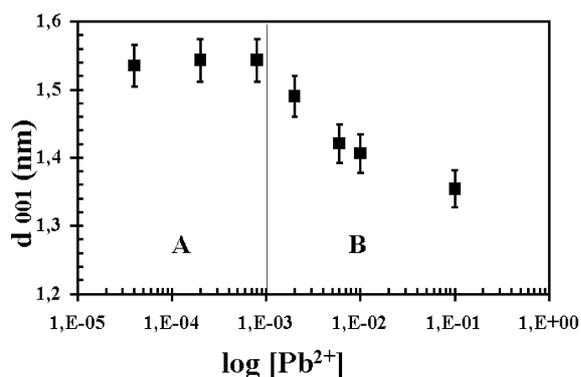


Fig. 1. Évolution de d_{001} de la distance basale en fonction des concentrations en Pb^{2+} choisies pour l'échange ionique.

Fig. 1. Evolution of d_{001} for the basal distance versus increasing Pb^{2+} concentrations used for ionic exchange.

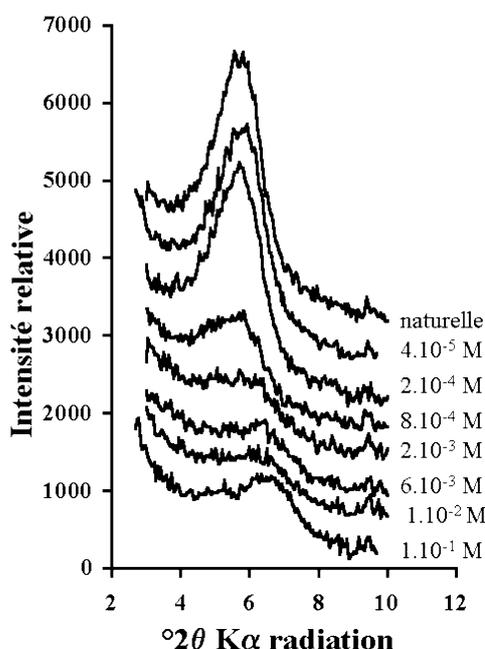


Fig. 2. Variation de la forme et de l'intensité de la réflexion 001 selon la concentration en Pb^{2+} utilisée pour l'échange ionique.

Fig. 2. Variations of shape and intensity of the 001 reflection at different Pb^{2+} concentrations used during ionic exchange.

au niveau des particules, d'un réarrangement structural important.

L'élargissement et la perte d'intensité de ces réflexions au-dessus de la concentration de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (Fig. 2) révèlent une perte d'ordre dans l'empilement

des feuillets, très certainement liée à l'interstratification deux couches d'eau/une couche d'eau, mais aussi à une diminution du nombre de feuillets par particules [4,5,14]. Physiquement, cela signifie qu'à partir de cette concentration, l'échange des cations interfoliaires par Pb^{2+} a pour effet de diviser les particules.

4. Impacts de l'échange (Mg,Ca)–Pb, lors de la percolation d'une solution de nitrate de plomb sur l'argile consolidée, aux différentes échelles

4.1. Protocole expérimental

Afin de se rapprocher de la réalité correspondant à un site de stockage de déchets, un essai de percolation d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ a été mené dans un oedomètre [10] sur la bentonite, après séparation des principales impuretés. Le pH de la solution est de 3,8. L'essai s'est déroulé en trois phases :

- consolidation de la poudre avec une pression de 0,5 MPa ;
- préhydratation et saturation à l'eau dé-ionisée, sous une pression constante de 0,3 MPa ;
- percolation d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-2} M à une pression constante de 0,3 MPa, jusqu'à échange total des cations interfoliaires Mg^{2+} et Ca^{2+} par Pb^{2+} . On notera que, pour mieux analyser l'impact de l'échange ionique, on a choisi une concentration élevée.

Les déterminations des concentrations en Mg^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+} ont été effectuées par spectrométrie d'absorption atomique sur les solutions prélevées à la sortie de l'oedomètre et en utilisant la courbe d'étalonnage obtenue à partir d'une solution standard (spectrophotomètre Hitachi Z-8100 à correction Zeeman).

La perméabilité k a été calculée en utilisant l'expression $k = Q/iS$ [16], basée sur la loi de Darcy et établie pour un milieu saturé, avec Q le débit volumique ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$), S la section de la cellule (m^2) et i le gradient hydraulique; k est alors exprimé en m s^{-1} .

En outre, pour tenter de relier les évolutions de la perméabilité aux modifications structurales à l'échelle des particules et des associations entre particules, un échantillon a été prélevé après consolidation et saturation à l'eau et un autre, après saturation à

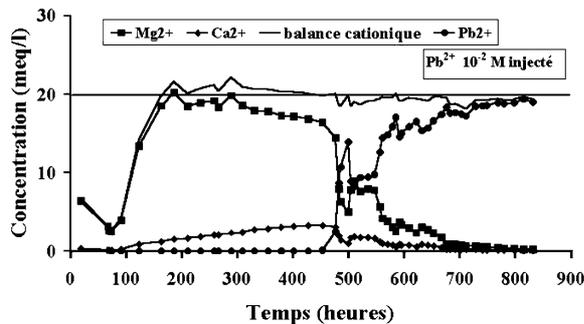


Fig. 3. Courbes de relargage de Mg^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+} et balance cationique lors de la percolation d'une solution 10^{-2} M de nitrate de plomb.

Fig. 3. Output values and cationic balance for Mg^{2+} , Ca^{2+} and Pb^{2+} during the percolation of a 10^{-2} M solution of lead nitrate.

l'eau, percolé par la solution de $Pb(NO_3)_2$ jusqu'à échange total. Ces deux échantillons ont été étudiés en diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX) [14] et au microscope électronique à balayage (MEB), par la technique de cryo-fracture [6,7,18].

4.2. Échange cations interfoliaires- Pb^{2+}

Nous avons déterminé les concentrations en Mg^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+} dans les solutions recueillies en sortie d'oedomètre (Fig. 3).

Au début de la saturation à l'eau pure, des teneurs de 6 mequiv l⁻¹ en Mg^{2+} et de 0,3 mequiv l⁻¹ en Ca^{2+} ont été trouvées dans la solution recueillie. Ces teneurs en Mg^{2+} et Ca^{2+} décroissent au cours de la saturation. Ceci peut être attribué à la présence de phases solubles dans l'argile ainsi, éventuellement, qu'à une légère attaque de la couche octaédrique. Peu après l'introduction de la solution de $Pb(NO_3)_2$, on observe une augmentation importante des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} dans les solutions recueillies. Le piégeage total du plomb est observé pendant environ 370 h après le début de la percolation. Au-delà de cette échéance, la concentration en plomb dans les percolats augmente progressivement au cours du temps pour atteindre pratiquement la concentration de la solution injectée au bout d'une durée de 800 h. Lors de la percolation, on a pu vérifier la balance en concentration ionique entre cations retenus et échangés (Fig. 3). La droite à 20 mequiv l⁻¹ correspond à la concentration en Pb^{2+} de la solution injectée.

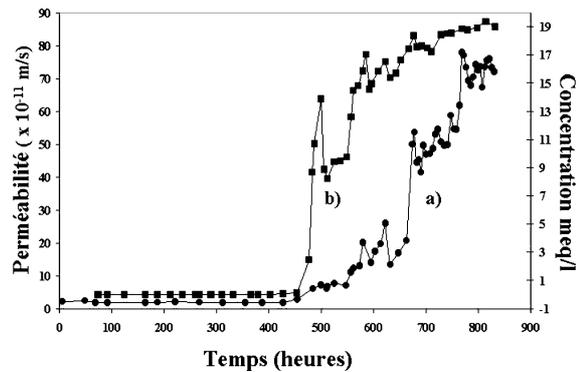


Fig. 4. Variations de perméabilité (a) de la concentration de Pb^{2+} en sortie (b) pendant la percolation par le nitrate de plomb 10^{-2} M.

Fig. 4. Permeability variations (a) and Pb^{2+} output concentrations (b) during percolation by a 10^{-2} M solution of lead nitrate.

4.3. Perméabilité et évolutions de la structure aux différentes échelles

Les variations de la perméabilité mesurée montrent bien qu'il existe une étroite corrélation entre échange cationique et perméabilité (Fig. 4). En particulier, il y a augmentation brutale de la perméabilité dès que le plomb commence à apparaître en sortie. La perméabilité retrouve une valeur constante lorsque la concentration en Pb^{2+} est pratiquement égale à la concentration initiale de la solution. Elle passe de $1,89 \times 10^{-11}$ à $7,26 \times 10^{-10}$ m s⁻¹, ce qui représente une augmentation d'un facteur 40.

Dans le Tableau 2, nous avons regroupé les résultats obtenus par analyse de la DPAX. Cette technique permet d'accéder principalement au nombre moyen M_{moyen} de feuillets constituant l'épaisseur des parois entre micro-pores, à la distance moyenne entre les feuillets d_{moyen} et à un paramètre de désordre caractérisant la répartition plus ou moins ordonnée des distances entre feuillets.

À cette échelle d'observation, les résultats obtenus montrent que le seul effet perceptible produit par l'échange cationique est la diminution du paramètre de désordre. Celle-ci peut être due à la dissociation des liaisons bord-bord des particules en créant de petites particules mieux ordonnées. En revanche, les résultats obtenus en observation au MEB par cryo-fracture (Fig. 5), montrent clairement l'apparition de fissures connectées, créant très certainement des chemins d'écoulement pour le fluide.

Tableau 2

Paramètres structuraux obtenus par diffusion de rayons X aux petits angles (DPAX) (voir texte). Entre parenthèses : incertitude sur le dernier chiffre

Table 2

Structural parameters obtained on X-ray diffraction at small angles (see text). In parentheses: uncertainty on the last figure

Solution de percolation	M_{moyen}	d_{moyen} (nm)	Désordre
Eau dé-ionisée	17(1)	2,22(2)	0,112(2)
Nitrate de plomb	15(1)	2,06(2)	0,072(2)

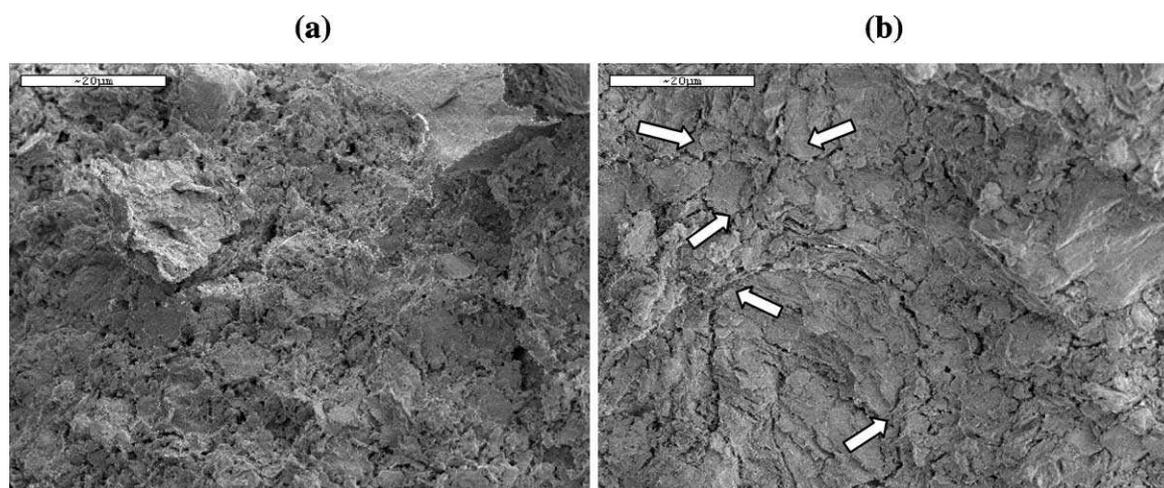


Fig. 5. Images obtenues au MEB par cryo-fracture (a) de la bentonite hydratée et (b) totalement échangée par Pb^{2+} , mettant en évidence l'apparition des microfissures connectées après percolation (voir flèches).

Fig. 5. SEM images after application of the cryo-fracture technique: (a) hydrated sample, (b) sample exchanged by Pb^{2+} , showing the interconnected microcracks after percolation (see arrows).

5. Conclusions

- La bentonite ayant servi aux expériences (gîte de Prrenjas, Albanie) est une smectite ferrifère à 10% d'illite interstratifiée. Les cations compensateurs sont Mg^{2+} (80%) et Ca^{2+} (20%).
- Les essais d'échange ionique sur particules en suspension dans des solutions de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentration croissante montrent le passage de deux couches d'eau interfoliaire à une interstratification deux couches/une couche. Le phénomène s'accompagne d'un élargissement et d'une chute d'intensité de la réflexion 001, témoignant d'un désordre croissant d'empilement des feuillets smectitiques et d'une réduction de la taille des particules.
- Les essais de percolation en oedomètre d'une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2} M au travers de la bento-

nite compactée montrent une augmentation forte de perméabilité, dès lors que du plomb apparaît dans la solution de sortie. Lorsque Mg^{2+} et Ca^{2+} ont été totalement échangés, la perméabilité est multipliée par un facteur 40.

Le couplage entre l'échange des cations compensateurs par Pb^{2+} et la perméabilité est lié à une restructuration du matériau à différentes échelles : les données de la DPAX suggèrent une diminution du paramètre de désordre. L'observation au MEB par cryo-fracture révèle, dans la bentonite compactée, l'apparition de chemins d'écoulement créés, à l'échelle microscopique, par la formation de microfissures connectées. L'impact de l'échange ionique par le plomb sur la perméabilité de la bentonite étudiée résulte donc de l'existence de mécanismes « multi-échelles » et pas seulement de processus à l'échelle de la double couche ionique.

Références

- [1] C.Y. Andreoli, M. Robert, C.H. Pons, First steps of smectite–illite transformation with humectation and desiccation cycles, *Appl. Clay Sci.* (1989) 423–425.
- [2] M. Auboiroux, Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications, thèse, université d'Orléans, France, 1998.
- [3] H. Ben Rhaïem, D. Tessier, C.H. Pons, A. Ben Haj Amara, Evolution of the microstructure of Interstratified Ca-saturated Clays during Dehydration. SAXS and HRTEM analysis, *Clay Miner.* 33 (1998) 619–628.
- [4] H. Ben Rhaïem, D. Tessier, C.H. Pons, Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation–humectation, Part I, Cas des montmorillonites calciques, *Clay Miner.* 21 (1986) 9–29.
- [5] H. Ben Rhaïem, D. Tessier, A. Ben Haj Amara, C.H. Pons, Microstructure of three highly hydrated mixed-layered Ca-exchanged clays, in: *Proc. Intern. Clay. Conf. Ottawa*, 1999, pp. 435–442.
- [6] C. Défarge, Apports du cryo-microscope électronique à balayage haute résolution à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Exemple des sédiments microbiens actuels, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA* 324 (1997) 553–561.
- [7] C. Défarge, O. Malam Issa, J. Trichet, Apports du cryo-microscope électronique à balayage à émission de champ à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Application aux croûtes microbiotiques des sols, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA* 328 (1999) 591–597.
- [8] T.A. Egloffstein, Natural bentonites: influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs, *Geotext. Geomembr.* 19 (7) (2001) 427–444.
- [9] H. Gaboriau, Interstratifiés smectite–kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie, thèse, université d'Orléans, France, 1991.
- [10] A. Jullien, C. Proust, L. Le Forestier, P. Baillif, Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of Ca smectite soaked by Cu solutions, *Appl. Clay Sci.* 21 (3–4) (2002) 143–153.
- [11] K. Manika, Pétrologie du massif ophiolitique de Shebenik (Albanie), thèse, université Paris-Sud (Paris-11), Orsay, France, 1994, 239 p. + annexe.
- [12] E. Monogotto, Weathering alteration of ultrabasic rock under a subtropical climate. Mineralogical and geochemical evolution of some ultrabasic massifs of Rio Grande Do Sul-Brazil, thèse, UFRGS, Porto Alegre, Brésil, 1982.
- [13] D.M. More, R.C. Reynolds, X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, Oxford, New York, 1989.
- [14] C.-H. Pons, F. Rouddeaux, D. Tchoubar, Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Étude du système eau–montmorillonite–Na en fonction de la température, *Clay Miner.* 16 (1981) 23–42.
- [15] C. Pothier, Études des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvragées de stockages de déchets, thèse, université d'Orléans, France, 2001.
- [16] F. Schlosser, Éléments de mécanique des sols, École nationale des ponts et chaussées, Paris, 1984.
- [17] C.D. Shackelford, C.H. Benson, T. Katsumi, T.B. Edil, L. Lin, Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids, *Geotext. Geomembr.* 18 (2–4) (2000) 133–161.
- [18] D. Tessier, Étude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation, thèse, université Paris-7, France, Publ. INRA, 1984.
- [19] O. Touret, C.H. Pons, D. Tessier, Y. Tardy, Étude de la répartition de l'eau dans les argiles magnésiennes à saturation, *Clay Miner.* 25 (1990) 217–223.