

## IDENTIFICATION DE L'ORIGINE DE LA BENTONITE DES GSB : L'OUTIL ISOTOPIQUE

### IDENTIFICATION OF THE ORIGIN OF GCB BENTONITES : THE ISOTOPIC TOOL

Dominique GUYONNET, Catherine FLEHOC, Boris CHEVRIER  
BRGM, Orléans, France

**RÉSUMÉ** – Les utilisateurs de géosynthétiques bentonitiques (GSB) ont besoin d'essais rapides et peu coûteux permettant de distinguer entre de la bentonite sodique naturelle et de la bentonite calcique activée au sodium. Cet article présente les résultats d'une étude réalisée « en aveugle » sur quatre GSB, à partir des isotopes stables du carbone et de l'oxygène. Les résultats, combinés avec les mesures de teneurs en carbonates des matériaux, permettent de clarifier les origines des bentonites et mettre en évidence leur caractère naturel ou activé.

**Mots-clés** : GSB, bentonite, isotopes, activation.

**ABSTRACT** – Users of geosynthetic clay barriers (GCBs) need rapid and cheap tests that allow a distinction between natural sodium bentonite and sodium-activated calcium bentonite. This paper presents the results of a "blind test" performed on four GCBs and based on the analysis of oxygen and carbon stable isotopes. Results, combined with measurements of carbonate content, provide a means to clarify the origin of the bentonites and highlight their natural or activated character.

**Keywords**: GCB, bentonite, isotopes, activation.

### 1. Introduction

La bentonite est le nom commercial désignant une famille de matériaux argileux constitués majoritairement de montmorillonite (de l'ordre de 80% ou plus) accompagnée de minéraux accessoires comme le quartz, les feldspaths, la calcite ou le gypse. La montmorillonite est un phyllosilicate 2 :1 constitué d'une couche octaédrique  $C-O_4OH_2$  entourée de deux couches tétraédriques  $SiO_4$ , où C est un cation échangeable. Les cations échangeables viennent compenser des déficits de charge positive liés à des substitutions atomiques ( $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  par exemple) au sein des octaèdres et tétraèdres. Selon Landis et von Maubeuge (2004), une bentonite dont plus de 50% de la capacité d'échange cationique (CEC ; exprimée en milli-équivalents par 100 g d'argile) est occupée par des ions sodium (Na), est appelée une bentonite sodique, tandis que lorsque plus de 50% de la CEC est occupée par des ions calcium, on parle alors de bentonite calcique. Les bentonites recherchées pour remplir une fonction d'étanchéité en confinement des déchets sont souvent des bentonites sodiques. Ceci est lié au caractère fortement « hydratatable » de l'ion sodium qui, en présence d'eau, s'entoure de molécules d'eau et fait gonfler la bentonite, créant ainsi une structure analogue à un gel, de très faible perméabilité à l'eau. C'est cette propriété qui est exploitée dans les géosynthétiques bentonitiques (GSB) à base de bentonite sodique pour créer des structures d'étanchéité.

Les gisements de bentonite sodique naturelle sont rares car d'un point de vue thermodynamique, la bentonite calcique est beaucoup plus stable que la bentonite sodique. Les principaux gisements sont situés dans le Wyoming aux Etats-Unis mais il en existe également dans d'autres parties du monde (Inde, Iran, ...). Pour pallier cette rareté, les fabricants de bentonite mélangent de la bentonite calcique avec des cendres volcaniques de composition générale  $NaHCO_3$  afin de provoquer le remplacement du calcium par du sodium sur les sites d'échange. Cette opération industrielle donne une famille de produits dont l'appellation française n'est pas encore bien établie. En effet, certains parlent de bentonite calcique activée, d'autres de bentonite sodique activée, d'autres encore de bentonite calcique activée au sodium. A noter que cette dernière appellation est une traduction rigoureuse de l'appellation anglo-saxonne « sodium-activated calcium bentonite » qui présente l'avantage d'évoquer le matériau d'origine ainsi que le procédé industriel d'activation.

L'enjeu d'une distinction entre la bentonite sodique naturelle et la bentonite calcique activée au sodium tient à des différences de performances de ces matériaux. En effet, comme il est montré dans Guyonnet et al. (2005, 2003), l'activation par mélange avec du carbonate de sodium entraîne la

formation de carbonate de calcium qui reste dans le matériau. Ce carbonate de calcium peut, par dissolution, fournir des ions calcium qui peuvent retourner sur la CEC de la bentonite et la « désactiver » en quelque sorte, processus pouvant entraîner une augmentation de la perméabilité du matériau. C'est une des raisons pour lesquelles le guide MEDD (2002) recommande que pour le renforcement des barrières passives des casiers de stockage des déchets, les GSB à base de bentonite naturellement sodique soient préférés aux GSB à base de bentonite activée au sodium.

Or la distinction entre la bentonite sodique naturelle et la bentonite calcique activée au sodium n'est pas chose aisée dans la mesure où les caractéristiques minéralogiques des différents matériaux sont très similaires. Depuis quelques années, certains chercheurs ont exploré l'utilisation des isotopes stables du carbone ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) et de l'oxygène ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) pour identifier la fraction carbonatée de la bentonite. Cet article présente l'expérience des auteurs dans l'application de cet outil isotopique pour l'identification de l'origine de la bentonite de plusieurs GSB utilisés sur le marché français du stockage des déchets.

## 2. L'outil isotopique

La montmorillonite de la bentonite se forme par altération de roches pyroclastiques ou de laves volcaniques (voir par exemple Decher et al., 1996) par des circulations d'eau à des températures typiquement de l'ordre de 100°C ou plus. Suivant l'origine de cette eau (marine ou non), suivant sa température, et le mode de précipitation du carbonate (à l'équilibre ou non), la composition isotopique du carbone et de l'oxygène de  $\text{CaCO}_3$  présent en tant que minéral accessoire dans la bentonite va varier. La signature isotopique du  $\text{CaCO}_3$  (donnée par les rapports  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) reflètera aussi le processus d'activation, dans le cas où de la bentonite calcique est mélangée avec des cendres volcaniques (de composition générale  $\text{NaHCO}_3$ ) afin de provoquer l'échange Na-Ca.

L'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène peut fournir des informations sur l'origine de la bentonite. Une telle approche a été menée par Landis et von Maubeuge (2004). Les données de la figure 1 sont extraites de leur article et ont été complétés par des données isotopiques de Decher et al. (1996) obtenues à partir de bentonites calciques grecques. Les rapports isotopiques  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sont exprimés par rapport à un standard international « PDB » (Pee Dee Belemnite, une belemnite fossile du Crétacé prélevée dans la formation Pee Dee en Caroline du Nord). On a :

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{échantillon}} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{standard}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{standard}}} \cdot 1000 \quad (1)$$

et :

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{échantillon}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standard}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standard}}} \cdot 1000 \quad (2)$$

Dans la figure 1, lorsqu'on se déplace vers des valeurs positives, on va vers des échantillons plus enrichis en isotope lourd ( $^{13}\text{C}$  ou  $^{18}\text{O}$ ) par rapport à l'isotope le plus léger ( $^{12}\text{C}$  ou  $^{16}\text{O}$ ). On note que les bentonites sodiques naturelles du Wyoming se caractérisent essentiellement par leur  $\delta^{13}\text{C}$  inférieurs à -10 ‰. La cendre volcanique  $\text{NaHCO}_3$  du Wyoming, s'en différencie par des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  plus élevées (>-5‰) mais leurs compositions isotopiques en oxygène sont analogues (-15‰ à -10‰). La bentonite activée indienne reflète une composition isotopique typique de carbonate marin ( $\delta^{13}\text{C}$  -5 à 0‰ et  $\delta^{18}\text{O}$  > -10‰). La bentonite activée chinoise semble se placer dans une position intermédiaire entre les bentonites du Wyoming et Indienne activée. La bentonite activée grecque a une composition isotopique en carbone proche d'un carbonate marin mais les  $\delta^{18}\text{O}$  sont plus proches de ceux observés pour les bentonites du Wyoming Elle diffère peu de la composition isotopique de la bentonite calcique grecque (Decher et al., 1996). Cela implique que les isotopes stables du carbone et de l'oxygène ne permettent pas de distinguer entre une bentonite calcique naturelle grecque et une bentonite calcique grecque activée au sodium. Cette distinction nécessitera d'autres indicateurs, tels que la minéralogie ou l'analyse des cations échangeables. Par contre, la figure 1 suggère qu'il devrait être relativement aisé, à l'aide de l'analyse isotopique, de distinguer entre de la bentonite sodique naturelle du Wyoming et des bentonites activées indienne ou grecque. La bentonite activée chinoise, par contre, pourrait se confondre avec la bentonite du Wyoming. Mais dans ce cas, la teneur en carbonate de calcium (voir plus bas) devrait permettre de les distinguer.

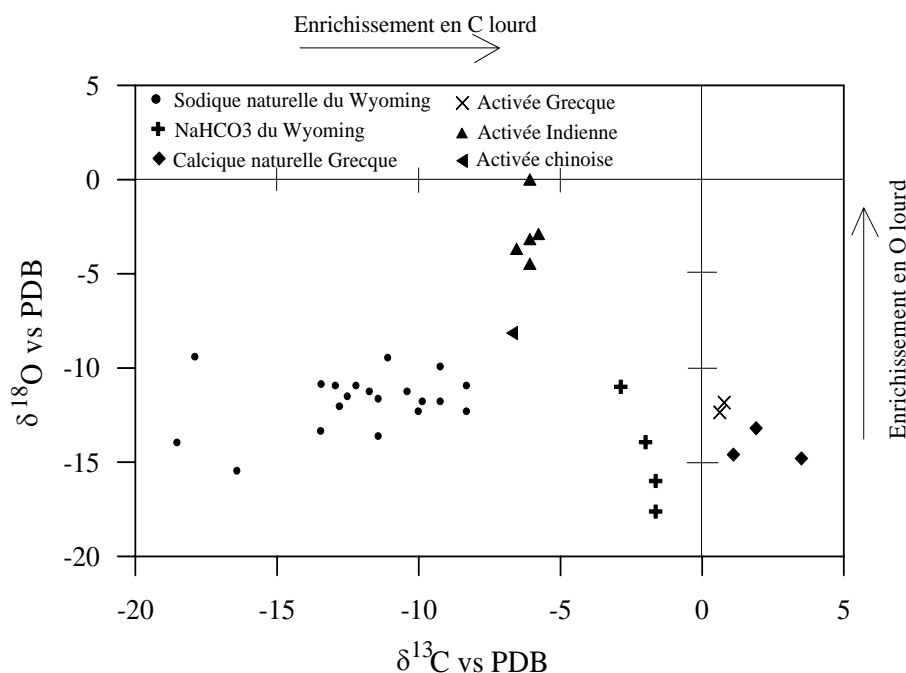


Figure 1. Rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène pour des bentonites de diverses origines (d'après Landis et von Maubeuge, 2004 et Decher et al, 1996)

### 3. Matériels et méthodes

Quatre échantillons (notés A, B, C et D) de bentonite utilisée dans des GSB commercialisés en France, ont été fournis au BRGM par un fournisseur de GSB, le BRGM ignorant totalement l'origine de ces matériaux. Pour obtenir des informations sur l'origine de ces bentonites, le BRGM a appliqué le même protocole de conditionnement et d'analyse isotopique que celui décrit dans Landis et von Maubeuge (2004).

Les échantillons ont été séchés à 110°C pendant 48 heures puis conservés dans un dessiccateur jusqu'au moment de procéder à l'attaque acide. Les quantités d'échantillons utilisées pour la réaction ont été définies d'après les résultats de la calcidolométrie (ISO 10693). Les résultats de cette mesure, ainsi que les quantités de matériaux utilisées pour l'analyse isotopique sont présentés dans le tableau I.

Tableau I. Teneurs en carbonates des échantillons et masses d'échantillon utilisées pour l'analyse isotopique

Echantillon	Teneur en carbonates (%)	Quantité d'échantillon (mg)
A	1,7	500
B	5,1	200
C	12,0	150
D	12,0	150

Les échantillons pesés sont versés au fond de tubes de réaction munis d'un doigt de gant contenant de l'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 100% anhydre (préparé suivant la méthode de McCrea, 1950). L'ensemble est mis à dégazer 24 heures. Les tubes fermés sont ensuite mis à l'étuve à 50°C le temps de réchauffer l'acide. L'attaque se fait en inclinant le tube de sorte que l'acide entre en contact avec l'échantillon. Les tubes sont remis dans l'étuve à 50°C pour la nuit.

Après l'attaque, le CO<sub>2</sub> des carbonates est extrait et purifié sous vide par cryogénie, avant d'être analysé par spectrométrie de masse en phase gazeuse (Finnigan MAT delta S). Les rapports isotopiques <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, exprimés respectivement sous forme δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O, sont déterminés par rapport à un gaz référence CO<sub>2</sub> provenant d'un carbonate dont la signature isotopique est δ<sup>13</sup>C = 2.05‰.

vs PDB,  $\delta^{18}\text{O} = -1.98 \text{ ‰ vs PDB}$ . Le gaz  $\text{CO}_2$  référence est issu du carbonate standard après une attaque acide à  $25^\circ\text{C}$ . Pour obtenir la composition isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite des bentonites, il faut tenir compte, pour l'oxygène, de la valeur du coefficient de fractionnement  $\alpha$  ( $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3$ ) à  $50^\circ\text{C}$ . Le paramètre  $\alpha$  est calculé suivant la relation établie par Swart *et al.* (1991) :

$$\alpha = 1,003943 + 560 \cdot (1/T^2) \quad (3)$$

avec T en  $^\circ\text{K}$ ,  $\alpha(\text{calcite}, 50^\circ\text{C}) = 1,00931$

#### 4. Résultats

Les résultats des analyses (Tableau II) ont été reportés dans la figure 2 (les symboles A, B etc. représentent les valeurs obtenues pour les différents échantillons de bentonite analysés).

Tableau II. Rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des échantillons de bentonite

Echantillon	$\delta^{13}\text{C}_{\text{‰ vs PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰ vs PDB}}$
A	-11,4	-8,0
B	-8,4	-2,5
C	-4,5	-8,2
D	-0,3	-9,4

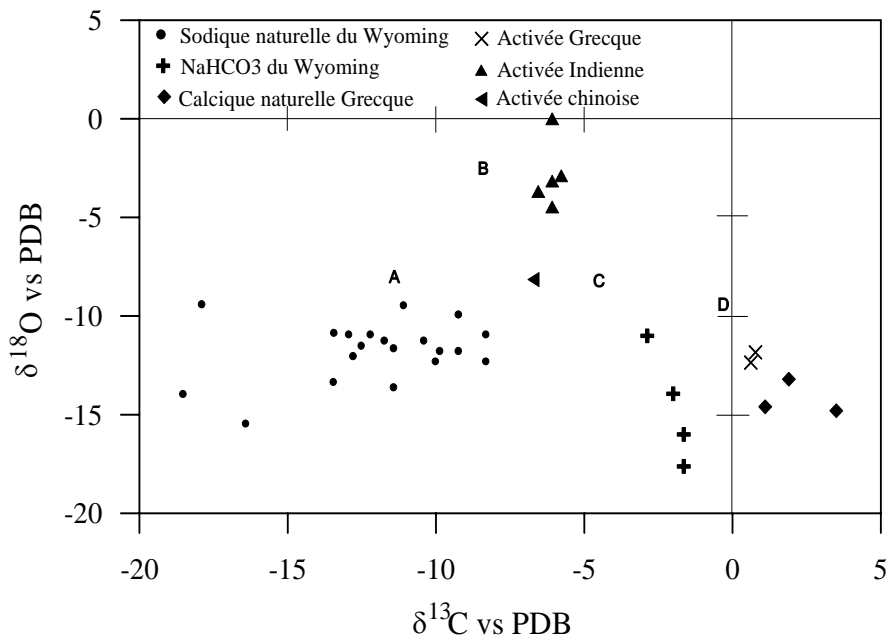


Figure 2. Rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène pour plusieurs bentonites dont les 4 échantillons analysés pour cette étude

L'échantillon A a une composition isotopique le rapprochant d'une bentonite sodique naturelle du Wyoming. Par ailleurs, sa teneur faible en carbonates tend à confirmer son caractère naturellement sodique. L'échantillon B tombe dans la région des bentonites activées indiennes. Sa teneur en carbonates n'est pas très forte mais plus importante que celle de l'échantillon A. Les échantillons C et D ont des teneurs en carbonates élevées, ce qui indique un processus d'activation. L'échantillon D est très enrichi en  $^{13}\text{C}$  et appauvri en  $^{18}\text{O}$ , ce qui suggère une bentonite activée grecque. L'échantillon C a une position intermédiaire ce qui rend le diagnostic difficile. Par contre, sa valeur  $\delta^{13}\text{C}$  et sa teneur élevée en carbonates indique, avec un bon degré de confiance, qu'il s'agit d'une bentonite activée (éventuellement chinoise).

Ces différents éléments ont été transmis au fournisseur des échantillons, qui en connaissait les différentes origines et qui a pu confirmer les interprétations fournies.

## 5. Conclusions

D'après les résultats des analyses effectuées « en aveugle », en appliquant la méthodologie présentée notamment dans Landis et von Maubeuge (2004), il apparaît que les isotopes stables du carbone et de l'oxygène peuvent fournir d'utiles indications sur l'origine de la bentonite utilisée dans les GSB. Bien qu'il ne sera pas possible d'identifier l'origine dans tous les cas de figure avec ce seul type d'analyse, en combinant ces résultats avec ceux de la calcidolométrie (proportion de carbonates de calcium) et éventuellement avec d'autres essais à définir (pH sur éluat par exemple), il semble possible de distinguer entre de la bentonite sodique naturelle et de la bentonite calcique activée au sodium avec un degré de confiance satisfaisant.

## 6. Références bibliographiques

- Decher A., Bechtel A., Echle W., Friedrich G., Hoernes S. (1996) Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece). *Chemical Geology*, 129, 101-113.
- Guyonnet D., Gaucher E., Gaboriau H., Pons C.-H., Clinard C., Norotte V., Didier G. (2005) Geosynthetic clay liner interaction with leachate : correlation between permeability, microstructure, and surface chemistry. *Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, 131(6), 740-749.
- Guyonnet D., Clinard Ch., Didier G., Duquennoi Ch., Gaboriau H., Gaucher E., Hébé I., Norotte V., Pons C.-H., Touze-Foltz N. (2003) A multiple-scale investigation of GCL interaction with landfill leachate. SARDINIA-2003, *Ninth International Waste Management and Landfill Symposium (Th. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann Eds.)*. S. Margherita di Pula, Cagliari (Italy).
- ISO 10693 (1995) Qualité du sol. Détermination de la teneur en carbonates : méthode volumétrique. *Normalisation ISO, Juin 1995*.
- Landis C.R., von Maubeuge K. (2004) Activated and natural sodium bentonites and their markets. *Mining engineering november 2004* ; 17-22.
- McCrea J.M. (1950) – On the isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849-857.
- MEDD (2002) Guide de recommandations, à l'usage des tiers experts, pour l'évaluation de l'équivalence en étanchéité de site de stockage de déchets. *Guide édité par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Paris, France*.
- Swart P.K. Burns S.J., Leder J.J. (1991) Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as the function of temperature and technique. *Chem. Geol.* 86, 89-96.