

## Caractérisation physico-chimique et comportement hydro-mécanique d'une argile échangée avec l'ammonium dans le contexte des sites de stockage.

GAUTIER Mathieu<sup>a,b,\*</sup>, MULLER Fabrice<sup>a</sup>, LE FORESTIER Lydie<sup>a</sup>, BENY Jean-Michel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS/INSU, Université d'Orléans-Université de Tours, 1A rue de la Férellerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, Université de Lyon, INSA-Lyon, Bâtiment Sadi Carnot, 9 rue de la Physique, 69621 Villeurbanne Cedex, France

\* Correspondance : mathieu.gautier@insa-lyon.fr

### Résumé

En 2007, près de 38 millions de tonnes de déchets d'origine ménagère ont été collectés par les collectivités en France (ADEME, 2009). Malgré l'essor constant du recyclage et du compostage, 31% de ces déchets municipaux traités ont été envoyés dans des installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND) cette même année. A l'échelle européenne, ce pourcentage augmente considérablement.

Dans ces sites de stockage, la percolation de l'eau à travers les déchets produit une grande quantité de lixiviats chargés en polluants de diverses natures. L'étanchéité en fond de site est notamment assurée par une couche argileuse (barrière passive). Son rôle est notamment de limiter la pollution des sols et des nappes phréatiques.

Les argiles utilisées en fond de site de stockage sont principalement des smectites qui possèdent une forte capacité de rétention. Dans les analyses de lixiviats, de nombreux auteurs ont mis en évidence une très grande quantité d'ammonium susceptible de s'échanger avec le sodium ou le calcium initialement présent la barrière argileuse. Si ces dernières ont largement été décrites dans la littérature, les argiles ammoniées sont beaucoup moins connues. Le travail présenté ici s'est donc intéressé à la caractérisation complète d'une argile totalement échangée avec des cations ammonium. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre et appréhender le comportement d'une argile ammoniée dans le contexte de la mise en décharge des déchets. En raison du poids des déchets, la barrière d'argile en fond de site subit des pressions élevées. Le deuxième objectif est de comprendre les phénomènes microscopiques et macroscopiques liées au comportement hydromécanique des matériaux argileux. Des cellules oedométriques équipées d'un système d'injection sous pression contrôlée ont été utilisées.

Des différences significatives sur les capacités d'hydratation de l'argile ammoniée et sur la perméabilité de cette dernière ont été mises en évidence au cours de ce travail. L'ensemble des résultats présentés souligne l'importance du suivi des sites de stockage sur le long terme, notamment pour prévenir des pollutions des nappes phréatiques.

Mots-clés : argile, ammonium, déchets, stockage, perméabilité

### 1. Introduction

Les méthodes de traitement des déchets diffèrent sensiblement entre les états membres de l'Union européenne mais les installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND) sont tout de même le principal mode d'élimination des déchets (ADEME, 2009).

En 2007 selon EUROSTAT, l'Office statistique des communautés européennes, dans les 27 états membres, 42 % des déchets municipaux traités ont été mis en décharge, 20 % incinérés, 22 % recyclés et 17 % compostés.



Les lixiviats produits par la percolation de l'eau à travers les déchets peuvent provoquer de graves pollutions si l'étanchéité en fond de site n'est pas respectée. La couche d'argile, appelée barrière passive, doit notamment répondre à ces exigences d'étanchéité. Les smectites sont les argiles les plus communément utilisées, notamment en raison de leur capacité d'expansion propice à la rétention d'eau et de molécules polluantes. Naturellement, le sodium et le calcium sont les cations interfoliaires les plus couramment rencontrés dans les argiles.

L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), principalement produit par la dégradation des protéines, constitue un cation majeur présent dans les lixiviats. De nombreux auteurs ont ainsi souligné la forte concentration en ammonium dans le lixiviat (Belevi et Baccini, 1989 ; Christensen, 2001 ; Öman et Junestedt, 2008). Koenig et Liu (1997) reportent même des concentrations record de 8400 mg/L dans des lixiviats de centres de stockage de Hong Kong. De plus, cette concentration reste élevée pendant des décennies. Pendant la phase acide, les concentrations de la plupart des ions majeurs sont maximales et elles chutent ensuite pendant la phase de méthanogénèse. Au contraire, la concentration en ammonium déjà élevée n'a pas tendance à diminuer avec le vieillissement de la décharge. Notamment pour ces raisons, Kjeldsen (2002) l'a décrit comme le plus durable des polluants majeurs sur le long terme parmi les composés inorganiques majeurs. Des études ont ainsi estimé que l'émission d'azote sous plusieurs formes dans les lixiviats durerait de nombreuses années après la fermeture du site. Leikam (1996) estime par exemple entre 120 et 450 ans les rejets d'azote au sein du lixiviat, Kruse (1994) à 815 ans et Kruempelbech et Ehrig (1999) à des centaines d'années. Öman et Junestedt (2008) ont de plus noté que malgré la présence occasionnelle d'autres composés nitrés dans les lixiviats (nitrate, nitrite ou composé organique nitrogéné), la plus grande fraction de l'azote présent est sous forme d'ammonium. Selon la nature du centre de stockage, Trabelsi et al. (2000) ont montré qu'entre 70 et 85% de l'azote total dans les lixiviats est sous forme d'ammonium.

L'ammonium peut interagir avec les argiles par échange d'ions et, de ce fait, avoir une influence sur leur texture et leur perméabilité (Gaucher et al., 2006). D'après Mc Bride (1994), un échange naturel avec les cations monovalents présents dans l'espace interfoliaire est très facilement possible. De plus, Guyonnnet et al. (2005) ont mis en évidence que la préhydratation de l'argile avec un fluide semble favoriser l'accès des  $\text{NH}_4^+$  dans les sites d'échange pendant le contact avec les lixiviats. Le fond du site de stockage étant un milieu saturé, l'échange sera donc facilité. Pivato et Raga (2006) ont de plus montré que l'adsorption d'ammonium dans les bentonites, compactées ou non, est grande et conseille l'utilisation de ce matériau dans le fond des sites de stockage pour limiter la pollution par l'ammonium.

Notre étude s'est portée sur le cation  $\text{NH}_4^+$  et plus particulièrement sur une argile totalement échangée avec l'ammonium. L'objectif du travail est de mieux comprendre et appréhender les comportements de cette argile modèle en contexte de stockage. En effet un échange cationique naturel peut être envisagé entre les cations originellement présents dans la barrière argileuse (majoritairement le calcium, le sodium et le potassium) et l'ammonium.

De plus, la barrière argileuse en fond de site est soumise à de grandes pressions en raison du poids des déchets principalement. L'objectif de ce travail est, dans un second temps, de comprendre les phénomènes microscopiques et macroscopiques liés au comportement hydro-mécanique des matériaux argileux. Dans cette optique, des cellules oedométriques munies d'un système d'injection sous pression contrôlée ont été utilisées. En effet, cet équipement spécifique permet de simuler le fonctionnement hydro-mécanique des sites de stockage et notamment de nous renseigner sur les propriétés de perméabilité des argiles modifiées.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Matériels

Les montmorillonites sont, après les illites, les argiles les plus répandues à la surface du globe et constitue la majeure partie des argiles des barrières de stockage présentes en fond de site. L'étude porte sur la montmorillonite du Wyoming SWy-2, qui est considérée comme une argile de référence.

L'argile étudiée contient cependant des minéraux accessoires et pour simplifier le système, une purification a été effectuée en triant la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Enfin comme évoqué précédemment et notamment pour diminuer le nombre de paramètres d'étude, l'argile a été échangée avec l'ammonium pour la rendre homoionique. La procédure d'échange est entièrement décrite dans les travaux de Gautier et al. (2009).

Conscient de la diversité des cations présents dans les lixiviats et de la compétition qu'il va exister entre ces différentes espèces, il est évident que l'échange total avec les cations ammonium ne pourra pas être atteint dans les conditions naturelles. Cependant, pour mieux comprendre les mécanismes, il est préférable d'étudier dans un premier temps une argile totalement échangée  $\text{NH}_4^+$ .

### 2.2 Méthodes

La diffraction de rayons X (DRX) est utilisée pour caractériser les argiles obtenues. Le montage de DRX utilisé est un diffractomètre Thermo Electron ARL XTRA équipé d'un détecteur solide Si(Li) refroidi par effet Peltier. Un générateur d'humidité VTI RH 200 couplé à une chambre à atmosphère contrôlée Anton Paar HTK 1200R permet d'obtenir des conditions environnementales variables et définies. La température de l'échantillon et le degré d'humidité relative sont ainsi contrôlés.

Pour simuler les conditions d'infiltration représentatives des conditions in situ de stockage des déchets et obtenir la perméabilité des différents matériaux argileux, les essais réalisés s'effectuent avec une cellule oedométrique (Jullien et Lecomte, 2000) (figure 1). L'infiltration est réalisée avec une pression d'injection constante. La mesure du volume d'eau entrant dans le matériau est effectuée jusqu'à l'obtention d'un gradient hydraulique constant. La perméabilité à saturation est obtenue à partir de la loi de Darcy (Pothier et al., 2003).

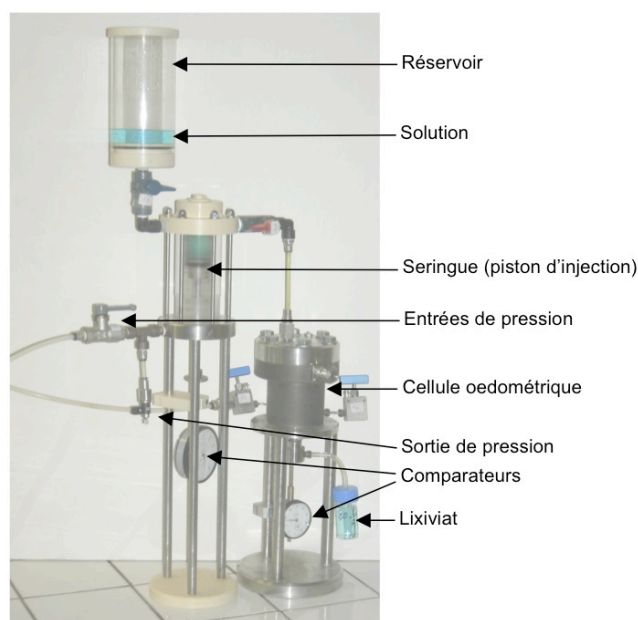


Figure 4 : Cellule d'imbibition à seringue

## 3. Résultats et discussion

Nous avons comparé la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile échangée avec l'ammonium SWy-2( $\text{NH}_4$ ) avec la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile initiale SWy-2.

### 3.1 Caractérisation physico-chimique de l'argile ammoniée

Le tableau 1 présente les formules structurales obtenues à partir des analyses LECO pour déterminer les quantités d'azote dans l'argile et des analyses ICP pour les concentrations des autres éléments. Le calcul des formules structurales est décrit par Gautier (2008).

Tableau 1 : Formules structurales des argiles étudiées

	Formule structurale
SWy-2<2µm	$(Ca_{0.13}Na_{0.34}K_{0.03})(Si_{7.98}Al_{0.02})(Al_{3.04}Fe^{(III)}_{0.41}Mg_{0.49}Ti_{0.01})O_{20}(OH)_4$ .
SWy-2(NH <sub>4</sub> )	$((NH_4)_{0.49}Ca_{0.02}Na_{0.04}K_{0.03})(Si_{7.97}Al_{0.03})(Al_{3.08}Fe^{(III)}_{0.41}Mg_{0.47}Ti_{0.01})O_{20}(OH)_4$ .

Le diffractogramme des rayons X (figure 2) de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 a déjà été étudié dans la littérature, notamment par Chipera et Bish (2001). Ils ont attribué plus de 95% du matériau à la phase smectite. La principale impureté est le quartz mis en évidence dans nos spectres par une raie significative à 0,334 nm (figure 2-a). Ce quartz est aussi présent dans l'argile échangée avec l'ammonium (figure 2-b).

Nos diffractogrammes ont été obtenus à 30,0±0,5°C et 50±2 % d'humidité. La distance basale de l'argile de départ est mesurable par la réflexion 001 qui est située à 1,45 nm, correspondant à des feuillets bi-hydratés. La distance basale de l'argile après échange ammonium est plus faible, de 1,19 nm correspondant à des feuillets mono-hydratés. Comme l'a montré Faisandier (1997) avec le potassium, la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapés (distance à 1 nm) est donc à envisager.

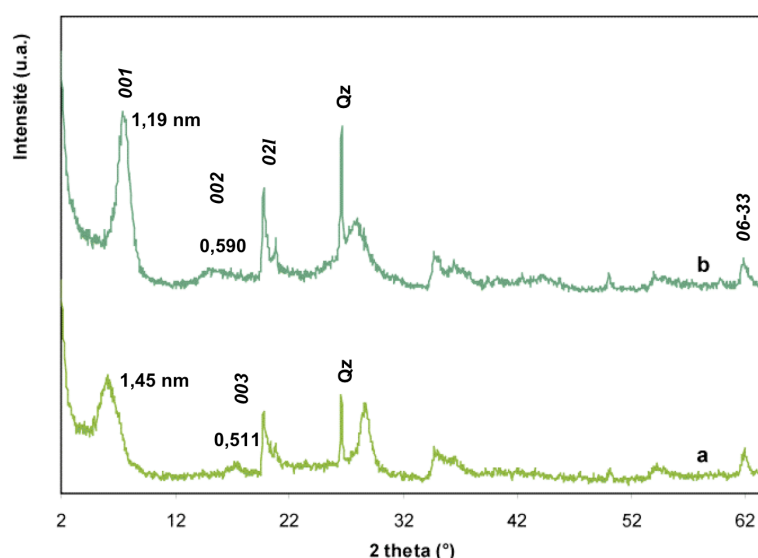


Figure 5 : Diffractogrammes des rayons X de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 (a) et de cette même argile échangée avec l'ammonium (b)

### 3.2 Evolution du gonflement interfoliaire avec l'hydratation

La figure 3 décrit l'évolution de la distance interfoliaire  $d_{001}$  avec l'hydratation relative. L'argile ammoniée est comparée à la fraction inférieure à 2 µm de l'argile SWy-2 échangée avec le sodium. Un échange avec le sodium a été réalisé afin d'obtenir une argile contenant uniquement des ions sodium.

La courbe d'hydratation de l'argile sodique est caractérisée par trois domaines où  $d_{001}$  est relativement constante. A l'état totalement deshydraté, correspondant à 0% d'humidité relative, la distance basale est très proche de 1,0 nm pour les deux argiles. D'une manière globale, la distance basale augmente dès le début de l'hydratation pour atteindre un état « monocouche » autour de 1,2 nm, qui correspond à des feuillets monohydratés. L'hydratation progressive des cations permet l'ouverture des feuillets. L'hydratation aux très faibles valeurs d'humidité relative semble facilitée avec l'argile ammoniée par rapport à une argile sodique, indiquant une fermeture incomplète des feuillets à l'état deshydraté.

Entre 60 et 70% d'humidité, la distance basale de l'argile sodique augmente fortement et atteint des valeurs voisines de 1,51-1,55 nm correspondant à des feuillets bi-hydratés (état « bicouches »). Par contre, la distance basale de l'argile ammoniée reste elle relativement constante autour de 1,20 nm. Elle évolue de 1,18 à 1,26 nm, mais reste caractéristique de feuillets à une couche d'eau.

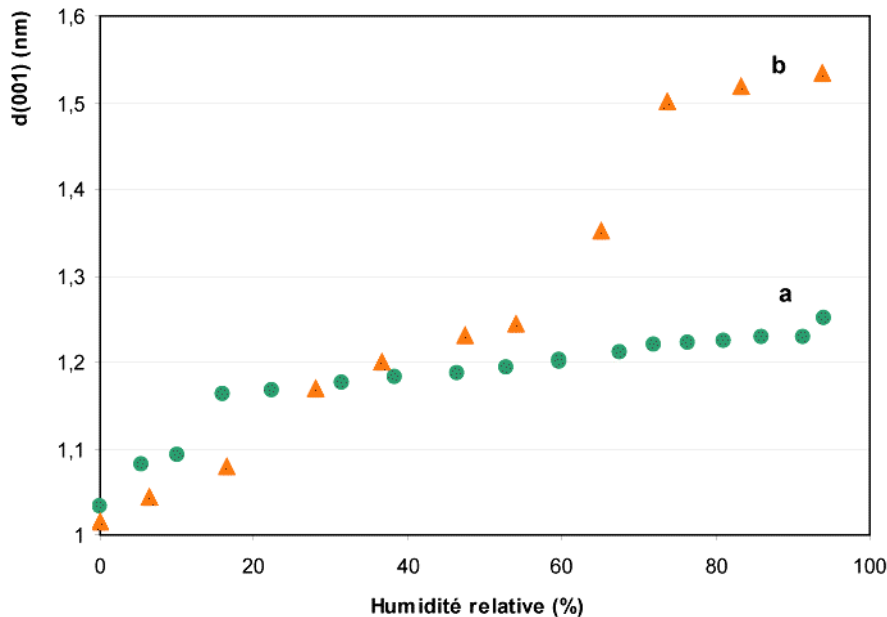


Figure 6 : Evolution de la distance interfoliaire 001 en fonction de l'hydratation relative de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2(NH4) (a) et SWy-2(Na) (b)

Dans le cas de l'argile ammoniée, ce faible déplacement de la distance basale est en adéquation avec les résultats de Pironon et al. (2003) qui ont observé qu'entre 30 et 75% d'humidité l'ouverture de l'espace interfoliaire vers des valeurs supérieures à celle correspondant à une couche était impossible. Cette faible hydratation interfoliaire s'explique notamment par la grande taille de l'ion ammonium qui lui confère un très faible pouvoir polarisant.

### 3.3 Comportement hydromécanique de l'argile ammoniée

Dans ce dernier paragraphe, nous allons étudier le comportement des barrières ouvragées en configuration de stockage par oedométrie. La perméabilité aux liquides est la propriété la plus importante d'une argile dans le contexte de son utilisation comme barrière d'étanchéité dans un site de stockage de surface (Jullien et al., 2002). Les argiles gonflantes compactées doivent en effet prouver leur efficacité en terme de rétention de polluants, mais également respecter la réglementation en matière de perméabilité. La loi française impose actuellement de respecter une valeur maximale de perméabilité de  $10^{-9}$  m/s en fond de site. La perméabilité est donc un paramètre conservatif permettant l'évaluation de la sûreté d'un stockage de surface.

L'objectif est d'étudier l'influence du cation ammonium sur la conductivité hydraulique à saturation en comparant l'infiltration à l'eau d'une montmorillonite standard composée majoritairement de cations sodium et calcium, avec cette même montmorillonite échangée avec les ions ammonium tels que supposé dans les sites de stockage. Nous avons utilisé les oedomètres de laboratoire décrits précédemment.

Le débit d'infiltration est constant (variation linéaire du volume infiltré dans le temps) au delà d'une centaine d'heures, indiquant que les régimes permanents mécanique et hydraulique sont atteints. En régime permanent, le volume entrant est proportionnel au temps, et grâce à l'équation de Darcy, la conductivité hydraulique peut être calculée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Formules structurales des argiles étudiées

	SWy-2<2 $\mu\text{m}$	SWy-2(NH <sub>4</sub> )	Rapport $K_{\text{standard}}/K_{\text{NH4+}}$
Perméabilité (m/s)	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$\approx 5$
R <sup>2</sup>	0.9986	0.9971	

Ainsi la perméabilité de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de l'argile SWy-2 a une valeur de  $3,0 \cdot 10^{-13}$  m/s contre  $1,4 \cdot 10^{-12}$  m/s pour l'argile SWy-2 ammoniée. L'argile échangée est donc presque cinq fois plus perméable que l'argile standard.

## Conclusion

Après traitement avec le chlorure d'ammonium, les cations de la smectite du Wyoming sont presque totalement échangés au profit des ions ammonium. La diffraction des rayons X a mis en évidence que l'hydratation de l'argile ammoniée obtenue est plus faible que celle de l'argile sodique et calcique de départ. La distance basale ( $d_{001}=1,19$  nm) montre un empilement hétérogène de feuillets hydratés (monocouche principalement) et de feuillets collapsés (distance à 1 nm).

Avec l'augmentation de l'hydratation, la distance basale reste constante autour d'une couche d'eau, ne montrant aucun gonflement significatif de l'argile. Cette faible hydratation interfoliaire s'explique par la grande taille de l'ion ammonium qui lui confère un très faible pouvoir polarisant. De la même manière que le potassium, l'ion ammonium possède donc une faible capacité d'hydratation.

Les essais de percolation en oedomètre au travers des argiles sélectionnées avaient pour objectif de déterminer les modifications éventuelles d'efficacité de confinement de la barrière ouvragée d'un site de stockage. Même si on reste dans des valeurs acceptables par la loi ( $10^{-9}$  m/s), la perméabilité augmente avec l'échange.

Si l'ammonium est bien retenu par la barrière argileuse, il augmente aussi la perméabilité de cette dernière. Il augmente donc l'intérêt du suivi des installations de stockage des déchets non dangereux pendant de nombreuses années, même après fermeture du site. Dans les perspectives, la concurrence avec les autres cations présents dans le lixiviat peut être envisagé en étudiant une argile composée de différents cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) comme cations interfoliaires. Ensuite, au vu des variations de perméabilité observées, il semble intéressant d'étudier la perméabilité d'une argile ammoniée polluée avec différentes molécules pour évaluer les modifications de conductivité hydraulique après pollution.

## Références

- ADEME (2007) Les déchets en chiffres. Editions ADEME, Angers.
- Belevi H. et P. Baccini, 1989, Long-term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research*, 7, 43-56.
- Chipera S. J. et D.L. Bish, 2001, Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49, 398-409.
- Christensen T. H., P. Kjeldsen, P. L. Bjerg, D. L. Jensen, J. B. Christensen, A. Baun, H.-J. Albrechtsen et G. Heron, 2001, Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, 16, 659-718.
- Faisandier K., 1997, Analyse multi-échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Gaucher E.C., D. Guyonnet et D. Cazaux, 2006, Confinement des déchets : les apports de la géochimie pour la compréhension des barrières argileuses. *Environnement et Techniques*, 256, 29-33.
- Gautier M., 2008, Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Gautier M., F. Muller, J.-M. Beny, L. Le Forestier, P. Alberic P. et P. Baillif, 2009, Interactions of ammonium smectite with low-molecular-weight carboxylic acids. *Clay Minerals*, 44, 207-219.
- Guyonnet D., E.C. Gaucher, H. Gaboriau, C.-H. Pons, C. Clinard, V. Norotte et G. Didier, 2005, Geosynthetic Clay Liner Interaction with Leachate : Correlation between Permeability, Microstructure, and Surface Chemistry. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131, 740-749.
- Jullien A. et P. Lecomte, 2000, Dispositif perméamétrique à injecteur à pression contrôlée séparée. Brevet Français N°00/07820.
- Jullien A., Ch. Proust, L. Le Forestier et P. Baillif, 2002, Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science*, 21, 143-153.

- Kjeldsen P., M. A. Barlaz, A. P. Rooker, A. Baun, A. Ledin et T.H. Christensen, 2002, Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate : A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32, 297-336.
- Koenig A. et L.H. Liu, 1997, Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate in sulphur packed bed reactor. *Proceedings Sardinia '95, 6th International Landfill Symposium*. Cagliari, Italy: CISA, 283-292.
- Kruempelbeck I. et H.-J. Ehrig, 1999, Long-term behaviour of municipal solid waste landfills in Germany. In: *Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*. Eds Christensen T.H. et al.. Cagliari, Italy, 4-8 October, I, 27-36.
- Kruse K., 1994, Langfristiges emissionsgeschehen von siedlungsabfaldeponien. In: *Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig*, Heft 54.
- Leikam K. et R. Stegmann, 1996, Stellenwert der mechanischbiologischen Restabfallvorbehandlung. *Abfallwirtschafts Journal*, 9, 39-44.
- McBride M.B., 1994, *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. 393 pp.
- Öman C. B. et C. Junestedt, 2008, Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. *Waste Management*, 28, 1876-1891.
- Pironon J., M. Pelletier, P. de Donato et R. Mosser-Ruck, 2003, Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cations. *Clay Minerals*, 38, 201-211.
- Pivato A. et A. Raga, 2006, Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Management*, 26, 123-132.
- Pothier C., 2001, *Etudes des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvragées de stockages de déchets*. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Trabelsi I., H. Horibe, N. Tanaka et T. Matsuto, 2000, Origin of low carbon/nitrogen ratios in leachate from old municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research*, 18, 224-234.

### **Remerciements**

Les auteurs voudraient remercier Patrick Baillif pour son aide précieuse lors des expériences d'oedométrie.