

BRGM

L'ENTREPRISE AU SERVICE DE LA TERRE

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
SRETIE - Comité Sols et Déchets Solides
14, boulevard du Général-Leclerc
92524 NEUILLY-SUR-SEINE

document public

**étude expérimentale
de la modification de perméabilité
de matériaux argileux
au contact d'effluents de décharges**

**rapport de fin de contrat
convention n° 85175**

**M. Barrès
G. Brossier
A. Lallemand-Barrès
M. Sauter**

**mai 1992
R 34 957**

**BRGM
SERVICES SOL ET SOUS-SOL
Département Environnement et Risques
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38.64.34.34**

RESUME

Dans le cadre d'un programme de recherches sur la mise en décharge de déchets industriels et ménagers, le BRGM a effectué, avec l'aide du Comité Sols et Déchets Solides du Ministère de l'Environnement, une étude expérimentale in situ de la modification de perméabilité de matériaux argileux au contact d'effluents de décharges ou de solutions chimiques diverses.

En complément aux études réalisées en laboratoire (par l'ENSMP et l'INRA de Versailles) sur le comportement d'argiles au contact de solutions diverses et d'effluents caractéristiques de décharges, le BRGM a testé in situ l'évolution de la perméabilité d'un substratum argileux sur 5 parcelles expérimentales aménagées et soumises aux mêmes solutions et à un jus de décharge.

A l'issue de 13 mois d'exposition à ces solutions, le matériau argileux testé par des mesures répétées de perméabilité à l'oedomètre sur des prélèvements in situ périodiques d'argile de contact, ne présente pas de modification significative de sa perméabilité initiale (très faible et constante, autour de 1.10^{-10} à 1.10^{-11} m/s). Cela tient sans doute autant aux limites d'investigation du matériel de mesure disponible (tant in situ qu'en laboratoire), qu'à la durée d'exposition probablement beaucoup trop courte, ainsi qu'à la concentration sans doute trop faible des solutions choisies, comme le montre la synthèse documentaire réalisée au début de cette recherche.

SOMMAIRE

	<u>Page</u>
RESUME	
INTRODUCTION : OBJECTIF GENERAL DE LA RECHERCHE	1
I - PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DOCUMENTAIRE	3
1. Etudes en laboratoire	3
1.1. Effets sur la perméabilité des argiles des produits chimiques non-organiques	5
1.1.1. Les acides	5
1.1.2. Les bases	5
1.1.3. Autres composés non-organiques	5
1.2. Effets sur la perméabilité des argiles des produits chimiques organiques	7
2. Etudes en laboratoire avec les matériaux du terrain	8
3. Comparaison des essais en laboratoire avec des essais sur cellules de terrain	8
4. Références bibliographiques	13
II - DEUXIEME PARTIE : ESSAIS SUR UN SITE EXPERIMENTAL	15
1. Présentation du site et des aménagements réalisés.....	15
1.1. Site expérimental	15
1.2. Aménagement des parcelles expérimentales	15
2. Déroulement des essais expérimentaux	15
2.1. Première phase : état initial (avril 1986)	15
2.1.1. Matériels utilisés pour les tests de perméabilité	17
a. Essais in situ	17
b. Essais de laboratoire	17

	<u>Page</u>
2.2. Deuxième phase : épandage, exposition aux jus (novembre 1986)	17
2.3. Troisième phase : détermination de l'état final (décembre 1987)	18
3. Résultats des essais de perméabilité	18
CONCLUSION	21

ANNEXES

Annexe 1 : Description de l'appareil PANDA utilisé pour les essais in situ	
Annexe 2 : Essais de laboratoire : description de l'oedomètre à charge variable	
Annexe 3 : Jus de décharge prélevé en novembre 1986 : résultats des analyses physico-chimiques	

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure 1 : Perméabilité d'une argile de la craie en fonction du temps	7
Figure 2 : Essais de perméabilité sur kaolinite compactée non stabilisée (cf. bibl. n°6)	10
Figure 3 : Essais de perméabilité sur kaolinite compactée stabilisée à la chaux (cf. bibl. n°6)	10
Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental	16
Tableau 1 : Vue générale des effets des composés chimiques sur la perméabilité des argiles	4
Tableau 2 : Facteurs de différence entre les perméabilités des liquides testés et de l'eau distillée pour différentes argiles	6
Tableau 3 : Effets de différents composés organiques sur la perméabilité des argiles	9
Tableau 4 : Perméabilités de trois sols, à l'eau, à un produit chimique pur et à des effluents, au laboratoire et dans des cellules sur le terrain	11
Tableau 5 : Résumé des sources d'erreur dans l'estimation de la perméabilité d'argile compactée, à partir des essais de laboratoire	12
Tableau 6 : Résultats des tests de perméabilité en laboratoire.	19

INTRODUCTION

OBJECTIF GENERAL DE LA RECHERCHE

Le comportement d'une argile reconstituée ou naturelle vis-à-vis d'une solution organique est assez mal connu. L'action de ces molécules organiques sur le milieu argileux est essentiellement étudiée dans le cadre de la mise en décharge de déchets ménagers ou industriels.

Deux grandeurs physiques concernant le transfert de matière sont susceptibles de varier et de nécessiter une étude globale quant aux mécanismes mis en jeu. Ces grandeurs sont, d'une part la perméabilité intrinsèque k , et d'autre part la vitesse apparente de migration de la molécule ou de l'ion dans l'argile considérée.

En laboratoire (tel que celui de l'Université du Texas), on a étudié à quel point la perméabilité k de Darcy est influencée par la nature du liquide percolant avec un programme important pour essayer de déterminer les variations de structure observées lors de la percolation de solutions organiques.

Sur le terrain, il a été constaté des différences très nettes de la vitesse de filtration des O.H.V. par rapport à des ions nitrates à travers une couche argileuse (thèse Penverne, 1984). Ce phénomène est différent de celui lié à la modification de la perméabilité k , mais est au moins aussi important, et aussi mal compris.

Ces deux phénomènes coexistent dans la réalité, et interviennent l'un et l'autre à des degrés divers pour déterminer la nature de la solution à la sortie du système argileux. A partir de termes extrêmes de la composition de la solution (solution très polaire par exemple) et de la nature de l'argile, la connaissance des lois de comportement d'une argile quelconque face à une solution quelconque, apporterait incontestablement une amélioration des prévisions de l'évolution d'un fond de décharge.

Ce programme coordonné de recherche comprend deux parties complémentaires :

- A. L'étude en laboratoire du comportement d'argiles non remaniées vis-à-vis de solutions (ENSMP et INRA Versailles), dont les résultats ont été présentés au SRETIE dans un précédent rapport.
- B. L'application et la validation de la méthode à l'étude in situ du comportement d'une argile soumise à des jus de décharge (BRGM).

*Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges*

Le programme réalisé par le BRGM a consisté d'abord en une recherche documentaire sur l'importance et la nature des phénomènes d'altération de certaines propriétés caractéristiques de matériaux argileux lorsqu'ils sont mis en présence de certains composés chimiques, minéraux et organiques à diverses concentrations, et notamment sur la modification de la perméabilité de ces matériaux.

La première partie de ce rapport est consacrée à l'exposé des principaux résultats de cette synthèse documentaire, qui a servi en outre à orienter les essais expérimentaux in situ. Ensuite, la validation des résultats de laboratoire a été tentée sur un site argileux naturel mis à disposition de cette recherche, d'une part en transposant les conditions de laboratoire à des essais in situ, c'est-à-dire en utilisant les mêmes matériaux et les mêmes solutions synthétiques, d'autre part en testant in situ la méthode sur le matériau naturel soumis à un jus de décharge réel.

Après détermination de l'état initial (caractérisation de la perméabilité initiale à l'eau), cinq parcelles expérimentales de 1 m² ont été aménagées et exposées aux solutions chimiques pendant plus d'une année. A l'issue de cette exposition, l'état final de chaque parcelle a été déterminé au moyen de carottages du terrain et d'une nouvelle série de mesures de perméabilité.

Les résultats de ces essais sur site expérimental sont donnés dans la deuxième partie du rapport.

I - PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DOCUMENTAIRE

Les couches d'argile ou les sols très argileux sont en général considérés comme des barrières pour l'eau et les polluants qu'ils véhiculent et qui se dirigent vers la nappe souterraine sous-jacente. Ainsi les décharges, notamment de déchets industriels sont implantées, conformément à la législation, sur des formations dont la perméabilité est $\leq 10^{-9}$ m/s, cette perméabilité étant la perméabilité à l'eau. De nombreux spécialistes se sont penchés depuis quelques années sur la question de savoir si cette perméabilité pouvait être modifiée par les effluents de décharges, chargés en différents composés chimiques, minéraux et organiques, à diverses concentrations.

On relève dans la littérature de nombreuses études en laboratoire, très peu d'études sur le terrain.

Les conclusions de ces études sont présentées, de façon synthétique, dans les pages suivantes.

1 - ETUDES EN LABORATOIRE

Les études réalisées en laboratoire aussi bien aux Etats-Unis qu'en Europe, utilisent trois types de perméamètres : perméamètres à paroi rigide, dont le perméamètre à compaction, ou le perméamètre à cellule oedométrique, et le perméamètre à paroi flexible. Le tableau 1 donne une vue générale des liquides et des sols testés dans les études citées en références et des effets observés sur la perméabilité.

*Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges*

Tableau 1 : Vue générale des effets des composés chimiques sur la perméabilité des argiles (d'après l'étude documentaire de Dastous et al.).

Types de solutions chimiques	Type d'argile	Effets sur la perméabilité	
		Solution concentrée	Solution diluée
<u>Acides testés</u> : - HNO ₃ - H ₂ SO ₄ - HCl - solutions d'entraînement . synthétiques . naturelles	1) Argiles commerc. - kaolinite - montmorillonite 2) Argiles naturel. - illite/kaolinite - illite/chlorite - mélange sable/bentonite	- potentiel pour la dissolution des particules $K \nearrow (10^1 - 10^3)$ fois	court terme : pas impact majeur long terme : impact sur certains sols
<u>Bases</u> - NaOH - Na ₂ CO ₃	1) Argiles naturel. - illite - kaolinite - montmorillonite - argile silto-sableuse	$K \nearrow$ (peu de données)	peu de données
<u>Autres composés non organiques</u> - solution de cations multivalents (métx) - solution cationique monovalente - eau distillée - eau du robinet	1) Argiles naturel. - kaolinite - montmorillonite - bentonite/sable - kaolinite/sable - illite/sable	- potentiel pour floculation/dispersion de la structure de l'argile $K \nearrow$ si la solution contient des ions multivalents $K \searrow$ si la solution a une faible concentration ionique (ex. eau distillée)	
<u>Composés organiques</u> - acides organiques : CH ₃ COOH (acide acétique) - bases organiques : C ₆ H ₅ NH ₂ (aniline) - polaires neutres : alcools (méthanol, éthanol) - non polaires neutres : aromatiques (benzène, heptane) - produits pétroliers (gasoil) - solvants chlorés denses (TCE)	1) Argiles commerc. - kaolinite - montmorillonite 2) Argiles naturel. - kaolinite - illite - montmorillonite	changements importants dans la structure des argiles	pas d'impact majeur

1.1. Effets sur la perméabilité des argiles des produits chimiques non-organiques

1.1.1. Les acides

Les acides concentrés qui peuvent dissoudre les constituants du sol, provoquent une augmentation de la perméabilité. Ensuite, les constituants dissous ont tendance à neutraliser la solution acide et au fur et à mesure que l'on approche de la neutralité, certains sels précipitent et colmatent les pores, ce qui entraîne une diminution de la perméabilité. Le mécanisme se répète et éventuellement quand la capacité tampon est dépassée, il se produit une forte augmentation de la perméabilité.

Les expériences réalisées montrent qu'il faut un volume correspondant à plusieurs fois le volume de pores pour que l'effet de l'acide soit observé. Dans le cas d'une solution d'acide dilué, il faut une longue période d'expérimentation, avant que la capacité tampon du sol soit dépassée.

A noter que les solutions d'acide concentré ne se trouvent pas fréquemment dans les effluents de décharges, les solutions d'acide dilué sont par conséquent plus représentatives des conditions de terrain.

Les tests ont porté sur de nombreux acides et variétés d'argiles. La bentonite calcique et les mélanges sable-bentonite sont les plus vulnérables. Les smectites subissent une plus forte augmentation de perméabilité que les kaolinites.

Parmi les acides testés, l'acide sulfurique a le plus fort potentiel de dissolution des minéraux argileux.

1.1.2. Les bases

Les mêmes mécanismes que ceux liés aux acides s'appliquent aux bases ; cependant, il existe peu de données.

Les essais réalisés par différents auteurs font apparaître des augmentations de perméabilité de plusieurs ordres de grandeur quand NaOH remplaçait l'eau. Le pH basique ne semble pas être le seul facteur qui affecte la perméabilité : la constante diélectrique et la concentration ionique jouent un rôle également.

En fait, les solutions basiques ne se rencontrent que très rarement dans les effluents typiques de décharges, ce qui explique le manque de données dans la littérature.

1.1.3. Autres composés non organiques

Certains composés inorganiques ont la faculté d'altérer la double couche des charges qui entourent les particules d'argiles (schéma

*Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges*

de Gouy), entraînant ainsi une modification de la structure (floculation/ dispersion) et aussi de la perméabilité. Une structure floculée avec des pores plus larges est plus perméable qu'une argile dispersée compactée.

La constante diélectrique du fluide qui percole, sa teneur en ions, et la valeur de ces ions, influent sur la double couche.

Une solution peu chargée en ions (ex. eau distillée) entraîne une perméabilité plus faible qu'une solution plus concentrée en ions. C'est pourquoi l'utilisation d'eau distillée n'est pas conseillée pour les mesures de perméabilité au laboratoire. Ceci peut être illustré par le tableau 2 tiré d'une étude allemande.

Tableau 2 : Facteurs de différence entre les perméabilités des liquides testés et de l'eau distillée pour différentes argiles.

Facteurs de différence K liquide testé/ K eau distillée	Argile Kaolinite	Argile Illite	Argile Montmo- rillonite
Eluat non organique	242,0	12,6	3,6
Acide organique	63,0	10,2	9,4
Acide minéral	3,5	8,1	16,8
Solution saline de métaux lourds	1,8	3,8	2,0
Solution saline neutre	16,8	-	2,8
Eau d'infiltration synthétique, I	10,5	7,0	1,2
Eau d'infiltration synthétique, II	6,8	-	2,6
Stockage d'eau d'infil- tration, acide	-	1,3	-
Stockage d'eau d'infil- tration, basique	-	2,2	-

Les essais réalisés avec Ca, Mg, Fe et Al font, selon plusieurs auteurs, apparaître une augmentation de la perméabilité. Peu d'essais sont signalés avec des solutions de métaux lourds. On note cependant une étude réalisée en Allemagne par Hänsel, testant les variations de perméabilité dans le temps, avec une solution de chlorures de Fe, Ni, Co et Cu. La perméabilité ne présente pas de diminution.

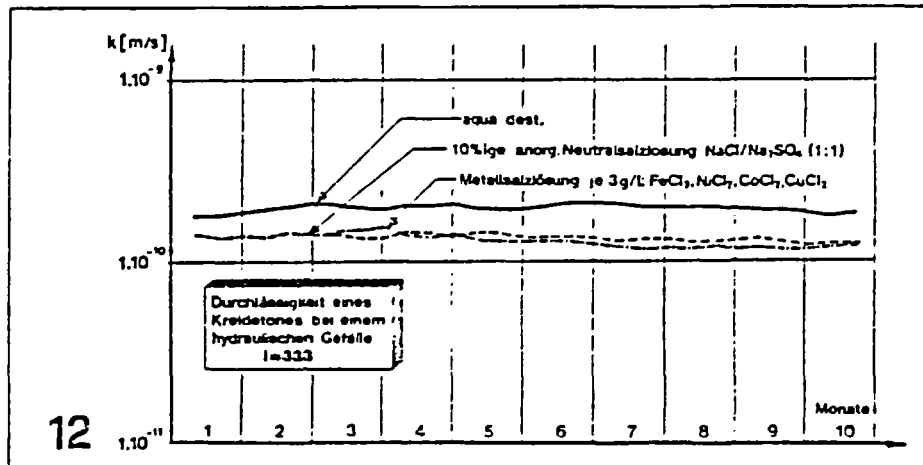


Figure 1 : Perméabilité d'une argile de la craie en fonction du temps (en mois), gradient $i = 333$.

1.2. Effets sur la perméabilité des argiles des produits chimiques organiques

Les composés organiques sont ceux qui modifient le plus la perméabilité des argiles, car ces liquides ont des propriétés qui agissent sur l'épaisseur de la double couche entourant les micelles d'argile. La constante diélectrique et le moment dipolaire caractérisent le liquide organique, et agissent sur les forces et les distances entre particules.

Des nombreuses expériences réalisées en laboratoire, on retient que les variations de perméabilité dues aux liquides organiques dépendent beaucoup du perméamètre utilisé, du gradient hydraulique et de la charge verticale appliquée.

Tous les types d'argile testés sont affectés par les liquides organiques, la bentonite sodique étant la plus vulnérable.

Tous les types de composés organiques peuvent induire une variation de perméabilité de l'argile. Cependant, les liquides organiques à constante diélectrique faible peuvent modifier profondément la structure de l'argile et par conséquent provoque une augmentation de la perméabilité.

Les liquides polaires et non polaires, concentrés, peuvent augmenter la perméabilité de plusieurs ordres de grandeur.

Pour les composés polaires, ceci est du à leur action sur la double couche des charges donc de la structure des argiles.

Pour les composés non polaires, pratiquement non miscibles dans l'eau, ceci est du à leur potentiel à déplacer l'eau entre les feuillets d'argile, ce qui agit également sur la structure. L'amplitude de la variation de perméabilité est liée à l'importance de la barrière capillaire qui elle-même dépend du degré de compaction.

Les liquides polaires et non polaires dilués n'ont pas d'effet significatif sur la perméabilité.

On a trouvé que pour des concentrations inférieures à 50 à 80 % en volume, avec une constante diélectrique de la solution supérieure à 30 à 50, il ne se produit pas d'altération de la perméabilité.

Le tableau 3 résume les résultats obtenus avec une grande variété de produits organiques.

2 - ETUDES EN LABORATOIRE AVEC LES MATERIAUX DU TERRAIN

Les essais réalisés avec les perméamètres de laboratoire par Daniel, sur des blocs de terrain argileux, avec des effluents de décharges et des effluents synthétiques, se rapprochent un peu plus des conditions rencontrées sous les décharges. Les liquides utilisés correspondraient bien aux conditions rencontrées dans une décharge.

Les perméabilités mesurées ne semblent pas augmenter sous l'effet de ces effluents, ce qui confirme que les solutions organiques diluées à 50 mg/l ou moins, se comportent comme l'eau.

Pour remédier aux variations éventuelles de perméabilité sous l'influence des effluents de décharge, il est possible de compacter le sol pour le rendre moins perméable.

Les essais de Daniel et Broderick sur des sols compactés par essai Proctor modifié, confirment cette hypothèse, même en présence de solutions organiques concentrées.

Cette résistance à l'action des organiques concentrés peut être obtenue également par addition de chaux.

On a observé des perméabilités 100 fois plus petites quand les sols étaient traités à la chaux. Un exemple est donné par la figure 3. Des effets similaires sont obtenus avec ciment et silicate de sodium.

3 - COMPARAISON DES ESSAIS EN LABORATOIRE AVEC DES ESSAIS SUR CELLULES DE TERRAIN

Brown et al. ont comparé les résultats obtenus en laboratoire aux résultats obtenus sur des cellules de terrain, semblables à des casiers de décharges, avec des solutions d'acétone et de xylène.

On note que sur le terrain la perméabilité peut être augmentée ou diminuée mais que cette variation est moindre qu'en laboratoire. La perméabilité étant fonction de la concentration de la solution, on s'assurera donc que la solution testée est représentative des solutions de lixiviats.

Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact d'effluents de décharges

Tableau 3 : Effets de différents composés organiques sur la perméabilité des argiles
(d'après l'étude documentaire de Dastous et al., 1988)

Composés organiques	Propriétés cte diélectrique eau : 80 moment dipolaire : 1,7	Types d'argiles testés	Méthodes expérimentation	Effets sur K		
				Concentration du produit	Paroi rigide	Type de perméamètre Paroi flexib.
Produits pétroliers (essence, kérosène, paraffine, fuel, huile moteur)		Mélange sable/argile (60-90 % sable, 22-10 % argile)	- Proctor standard - i = 91	Pure	K 10 ^{1-10⁴} K kérosène > K essence > K autres	
Alcools (méthanol, éthanol, isopropanol)	cte diélectrique : 18-33 moment dipolaire : 1,7 solubilité eau : >> densité : p < pw	- kaolinite (commerciale) - illite-chlorite (nat.) - smectite (naturelle)	- Proctor standard - i = 150-200/100-200 300/10-300/500 - saturé en eau - fins tests avec volume de pores > 2	100 % (3 argiles) 20,40,60,80 (pour kaolinite et illite-chlorite)	K 10 ¹ K = cte	K 1 x 2 K = cte
Aromatiques (nitrobenzène, benzène, xylène, cyclohexane, heptane)	cte diélectrique : < 5 moment dipolaire : 0-0,5 solubilité eau : < 1 g/l densité : p < pw	- kaolinite - illite-chlorite - illite - smectite	- Proctor standard - i = < 100/100,200,300/200 50/100-300/500 - saturé en eau - fins tests avec volume de pores > 2	100 % 0,1 % limites de solubilité (heptane)	K 10 ²⁻³ K = cte K = cte	K 10 ²⁻³ K = cte K = cte
Acétone	cte diélectrique : 21,5 moment dipolaire : 2,9 solubilité eau : miscible densité : p < pw	- kaolinite - illite-chlorite	- Proctor stand. compacté - saturé en eau - i = < 100/500	100 % 0,1 %	K 10 ² pas mesures	K = cte K = cte
T.C.E. (trichloroéthylène)	cte diélectrique : 3,4 moment dipolaire : 0,9 solubilité eau : 1,1 g/l densité : p >> pw	- kaolinite - illite-chlorite	- Proctor stand. compacté - i = 200/100,200,300 - fins tests avec volume de pores > 2	100 % limite de solubilité	K 10 ²⁻³ K = cte	K 10 ²⁻³ K = cte
Acides organiques (acide acétique)	cte diélectrique : 6,2 moment dipolaire : 1,04 solubilité eau : >> densité : p > pw	- kaolinite - illite-chlorite	- Proctor stand. compacté - i = 200/100-200-300 - fins tests avec volume de pores > 2	100 % 20 à 80 %	K (2-4) ^{**} K 10 ^{1-2**} K 10 ^{1*} K 10 ^{2**}	K = cte ^{**} K 10 ^{1**} K 10 ^{1*} K 10 ^{2**}
Bases organiques (aniline, éthanolamine)	cte diélectr. : 6,9-37,7 moment dipol. : 1,5-2,27 solubilité eau : 36 g/l densité : p > pw	- kaolinite - illite-chlorite	- standard Proctor - i = 100-200-300 - fins tests avec volume de pores > 2	100 %	K 10 ^{2*} K 10 ^{2**}	pas de mesure

p : densité du fluide utilisé

pw : densité de l'eau

i : gradient hydraulique

K : perméabilité (m/s)

: 10¹, signifie augmentation d'un ordre de grandeur

: 10²⁻³, signifie diminution de 2 à 3 ordres de grandeur.

* : kaolinite

** : illite-chlorite

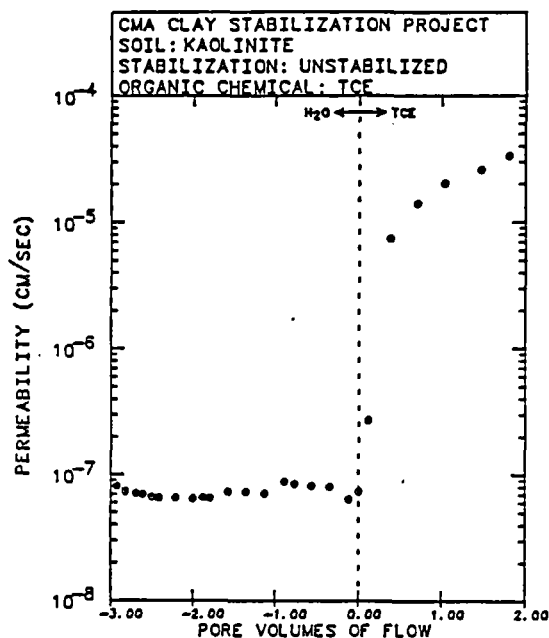


Figure 2 : Essais de perméabilité d'une argile de la craie en fonction du temps

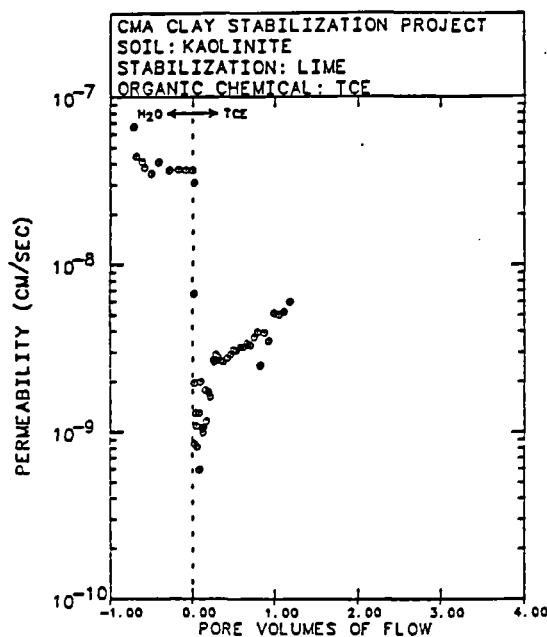


Figure 3 : Essais de perméabilité sur kaolinite compactée stabilisée à la chaux

*Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges*

Le tableau 4 indique les valeurs de perméabilité mesurées.

Tableau 4 : Perméabilités de trois sols, à l'eau, à un produit chimique pur et à des effluents, au laboratoire et dans des cellules sur le terrain (Daniel [8]).

	K moyenne à l'eau au laboratoire	K labo à l'acétone pur avec grad. : 181	K labo à effluent à acétone grad. : 181	K terrain à effluent à acétone grad. : 7	K labo xylène pur grad. : 181	K labo effluent à xylène grad. : 181	K labo à effluent xylène grad. : 7
Kaolinite	$1,1 \times 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Mica	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Bentonite	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	-	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$

Selon Daniel, il n'est pas raisonnable de faire des prédictions sur les variations de perméabilité sur le terrain à partir des mesures de laboratoire, les sources d'erreur étant nombreuses (Tableau 5).

Pour conclure, on retiendra de l'examen de l'abondante littérature concernant les modifications de perméabilité de l'argile constituant les fonds de décharge, que les essais de perméabilité doivent être réalisés sur le terrain plutôt qu'en laboratoire, avec des effluents réels qui sont dilués, plutôt qu'avec des produits chimiques purs ou de l'eau distillée, et que ce sont les liquides organiques qui risquent de modifier le plus la perméabilité des argiles mesurée à l'eau.

*Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges*

Tableau 5 : Résumé des sources d'erreur dans l'estimation de la perméabilité d'argile compactée, à partir des essais de laboratoire (d'après D.Daniel [8]).

Sources potentielles d'erreur	K laboratoire trop élevée ou trop basse ?	Nombre possible d'ordres de grandeur de l'erreur
Compaction à une plus grande teneur en eau au labo. que sur le terrain.	trop faible	1 à 3
Taille maxi. des morceaux d'argile plus petite au labo. que sur le terrain.	trop faible	1 à 2
Substances nuisibles, comme racines de plantes présentes sur le terrain, mais pas au labo.	trop faible	1 à 3
Utilisation de compaction statique ou d'impact plutôt que compaction avec pétrissement pour préparer éch. labo.	trop élevée	0 à 1
Utilisation d'un plus grand effort de compaction au labo. que sur le terrain, résultant en teneur en eau optimale supérieure sur le terrain qu'au labo.	trop faible	1 à 3
Air dans les échant. labo.	trop faible	0 à 1
Utilisation d'un gradient hydraulique trop élevé entraînant migration des particules.	trop faible	0 à 1
Manque d'infiltration à état stable à cause de variation de contrainte.	trop élevée	0 à 1
Taille d'échant. trop petite au labo.	trop faible	0 à 3
Fentes de dessiccation sur le terrain.	trop faible	pas de mesures

4 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D.Anderson, K.W.Brown, J.Green.- Effect of organic fluids on the permeability of clay soil liners. University of Texas.
- [2] K.W.Brown, J.W.Green, J.C.Thomas.- The influence of selected organic liquids on the permeability of clay liners. Proceed 9th Symp. at Mitchell, Kentucky, May 2-4, 1983. EPA-600/9-83-018.
- [3] K.W.Brown, J.C.Thomas, J.W.Green.- Field cell verification of the effects of concentrated organic solvents on the conductivity of compacted soils. Hazardous Waste and Hazardous Materials, vol. 3, No 1, 1986.
- [4] A.G.Clem.- Factors influencing the stability of smectite sealants. "Clay barriers for isolation of toxic chemical wastes". Int. Symp., May 28-30, 1984, Stockholm.
- [5] D.E.Daniel.- Effects of organic chemicals on the hydraulic conductivity of compacted clay. "Clay barriers for isolation of toxic chemical wastes". Int. Symp., May 28-30, 1984, Stockholm.
- [6] D.E.Daniel, G.P.Broderick.- Stabilization of compacted clay liners against attack by concentrated organic chemicals. University of Texas, Austin, for Chemical Manufacturers Association, Washington, 1985.
- [7] D.E.Daniel, H.M.Liljestrand.- Effects of landfill leachates on natural liner systems. Report to Chemical Manufacturers Association, University of Texas, Austin, January 1984.
- [8] D.E.Daniel.- Problems in predicting the permeability of compacted clay liners. Symposium on Uranium Hill Tailings Management, Fort Collins, Colorado, October 26-27, 1981.
- [9] A.Dastous, N.Foged, J.Baumann.- Alteration of clay hydraulic conductivity by various chemical solutions. Literature review. February 1988. 000413, Lossepladsprojektet.
- [10] D.E.Foreman, D.E.Daniel.- Permeation of compacted clay with organic chemicals. Journ. of Geotechnical Engineering, vol. 112, No 7, July 1986.
- [11] W.J.Green, G.F.Lee, R.A.Jones, T.Palit.- Interaction of clay soils with water and organic solvents: implications for the disposal of hazardous wastes. Environ. Sci. Technol. 1983, 17, p. 278-282.
- [12] W.Hänsel.- Lösungsmöglichkeiten und Prüfung toniger Deponieabdichtungen zum Schutz des Grundwassers. TIZ-Fachberichte, vol. 106, No 5, 1982.

- [13] M.Schramm, A.W.Warrick, W.H.Fuller.- Permeability of soils to four organic liquids and water. Hazardous Waste and Hazardous Materials, vol. 3, No 1, 1986.
- [14] H.Simons, W.Hänsel, E.Reuter.- Physical and chemical behaviour of clay-based barriers under percolation with test-liquids. "Clay barriers for isolation of toxic chemical wastes". Int. Symp. May 28-30, 1984, Stockholm.

II - DEUXIEME PARTIE : ESSAIS SUR UN SITE EXPERIMENTAL

En complément aux études réalisées en laboratoire par l'ENSMP sur la percolation d'un jus de décharge dans les argiles (modification de la perméabilité et action sur les vitesses de migration), le BRGM a effectué une expérimentation in situ avec les mêmes matériaux argileux mis en présence des mêmes composés chimiques pendant plus d'une année.

1 - PRESENTATION DU SITE ET DES AMENAGEMENTS REALISES

1.1. Site expérimental

Le site choisi pour cette expérimentation est une ancienne carrière d'argile (située dans l'Essonne) où sont exploitées les argiles plastiques du Sparnacien. Une large plate-forme découpée au bulldozer pour mettre à nu l'argile franche avait déjà servi à l'automne 1985 pour une campagne expérimentale de mesures in situ de faibles perméabilités, menée sous la direction de l'ANRED et avec l'aide financière de la CCE (contrat EV3V852-F).

C'est cette même plate-forme qui a donc été réutilisée en 1986 pour l'installation des parcelles expérimentales.

1.2. Aménagement des parcelles expérimentales

Sur cette plate-forme, en mars 1986, cinq parcelles ont été individualisées pour cette expérimentation à proximité les unes des autres de manière, d'une part à éviter d'éventuelles variations de faciès et d'autre part à faciliter l'enregistrement simultané de plusieurs essais de perméabilité in situ.

Cinq cadres métallique de forme carrée (1 m² pour 25 cm de haut) ont été fabriqués sur mesures et installés avec ancrage (sur 10 cm) dans l'argile. Enfin, chaque parcelle dispose d'un couvercle métallique étanche et amovible pour éviter les infiltrations et limiter l'évaporation.

L'ensemble de ce dispositif expérimental est présenté schématiquement sur la figure n°4.

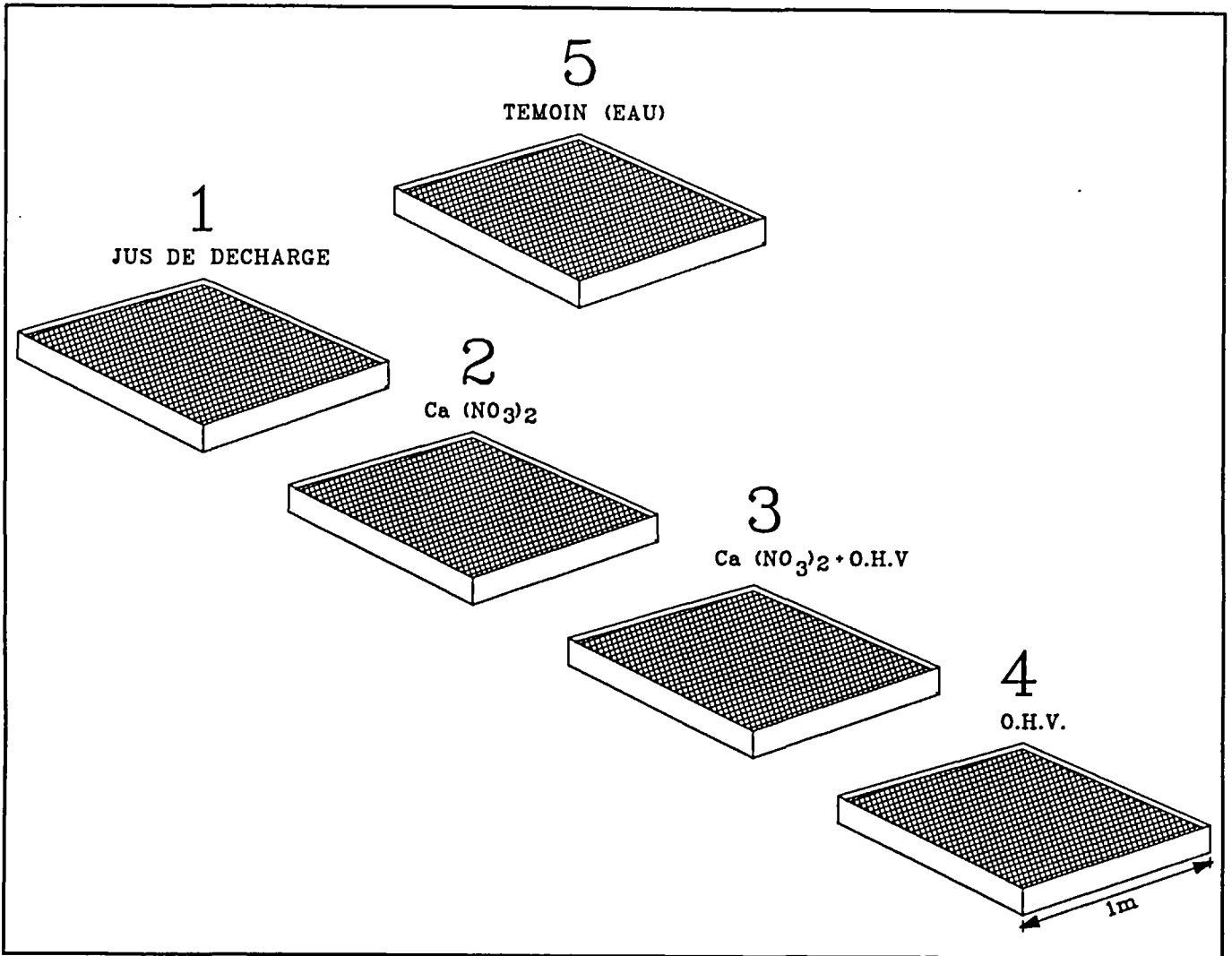
2 - DEROULEMENT DES ESSAIS EXPERIMENTAUX

2.1. Première phase : état initial (avril 1986)

A l'issue d'un hiver pluvieux, chacune des cinq parcelles a été cependant mise en eau (de robinet) pour un complément de saturation pendant environ un mois avant de déterminer l'état initial de la perméabilité avant l'épandage des jus. Cet état initial a pu être testé

Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges

SCHEMA D'ENSEMBLE : 5 CELLULES D'1 M²
(INSTALLÉES EN MARS 1986)



VUE EN COUPE D'UNE CELLULE

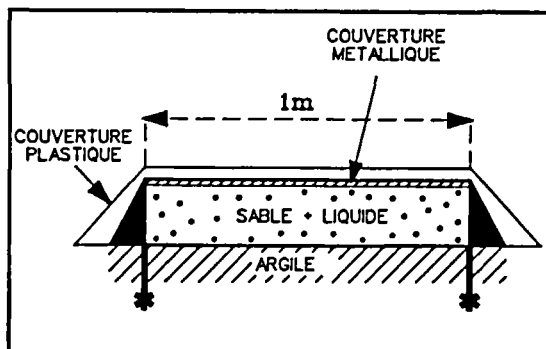


Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental

pour chaque parcelle, d'une part au moyen d'essais in situ de perméabilité par la méthode du double anneau (appareil PANDA breveté BRGM), et d'autre part par des tests de laboratoire (oedomètre) sur des prélèvements effectués en octobre 1986 à la trousse coupante à l'intérieur de chaque parcelle.

2.1.1. Matériels utilisés pour les tests de perméabilité

- a. Essais in situ (PANDA : perméamètre à double anneau et affichage numérique, cf. annexe 1).

L'objectif de cette expérience étant d'évaluer la perméabilité de surface de l'argile et son éventuelle évolution au contact des jus, seul le matériel basé sur la méthode du double anneau pouvait s'avérer utilisable éventuellement dans la gamme des appareils de mesure in situ des faibles perméabilités habituellement utilisées au BRGM (appareils PANDA et PRECI) ; rappelons toutefois que la limite inférieure normale d'utilisation du perméamètre PANDA se situe autour de 1.10^{-9} m/s et que les argiles sparnaciennes de ce site sont réputées très imperméables (10^{-10} à 10^{-12} m/s), d'après les études précédentes.

Le principe de la méthode du double anneau et la description du perméamètre PANDA, utilisé ici pour les tests in situ, est rappelé en annexe 1.

- b. Essais de laboratoire (oedomètre à charge variable)

L'argile prélevée à la trousse coupante à paroi mince et arête tranchante est placée dans une cellule oedométrique du laboratoire géotechnique du BRGM (Centre scientifique et technique d'Orléans-la-Source).

La description de cet appareil et son principe de fonctionnement sont présentés en annexe 2.

2.2. Deuxième phase : épandage et exposition aux jus (novembre 1986)

Compte tenu des conditions climatiques favorisant le dessèchement de l'argile (malgré une couverture renforcée des cellules), il a fallu attendre la fin de l'automne pour entreprendre la deuxième phase de cette expérimentation, qui s'est déroulée ainsi : d'abord une série d'échantillons d'argile a été prélevée à la trousse coupante pour des essais de perméabilité en laboratoire, puis une couche (10 cm d'épaisseur) de sables fins siliceux et très purs (sables de verrerie) a été disposée sur chaque parcelle (150 kg) pour servir de support aux jus ou solutions à épandre.

Les solutions choisies en accord avec l'ENSMP (essais en laboratoire) ont été épandues (à l'arrosoir) fin novembre sur chaque parcelle dans les conditions et proportions suivantes :

- Parcelle n° 1 : 30 litres d'un jus de décharge (issu de déchets organiques et industriels (cf. composition chimique en annexe 3) ;
- Parcelle n° 2 : 30 litres d'eau de robinet avec ajout d'un nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,1 N (soit 11,8 g/l) ;
- Parcelle n° 3 : 30 litres d'eau avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et des O.H.V. (tétrachloréthane = 4 g/l et dichloroéthane = 4 g/l) ;
- Parcelle n° 4 : 30 litres d'une solution d'O.H.V., préalablement dilués dans l'alcool ;
- Parcelle n° 5 (témoin) : 30 litres d'eau du robinet.

Toutes les parcelles ainsi "arrosées" ont été aussitôt soigneusement fermées avec une couverture métallique doublée d'une membrane plastique.

Cette exposition aux jus a été maintenue pendant plus d'un an (jusqu'en décembre 1987), avec des visites périodiques de contrôle du chantier.

2.3. Troisième phase : détermination de l'état final (décembre 1987)

Préalablement à "l'autopsie" finale, une série de prélèvements au carottier a été effectuée le 15/07/1987 dans un coin de chaque parcelle (après décapage du sable) pour des essais de perméabilité en laboratoire (état intermédiaire). Chaque parcelle a ensuite été rechargée en eau (10 litres environ) et refermée (double couvercle).

L'étude de l'état final des argiles dans chaque parcelle a été entreprise en décembre 1987 : l'ensemble du dispositif d'exposition aux jus et les sables épandus ayant été soigneusement enlevés, de nouveaux prélèvements intacts d'argiles ont été réalisés à la trousse coupante pour les derniers tests de perméabilité sur l'oedomètre du laboratoire de géotechnique (état final).

3 - RESULTATS DES ESSAIS DE PERMEABILITE

A l'issue de cette expérimentation et de la campagne d'exposition aux jus, on dispose donc de trois séries de résultats d'essais de perméabilité réalisés au laboratoire de géotechnique du BRGM-Orléans, dans des conditions opératoires strictement identiques (cf. annexe 2) sur les argiles du site prélevées : le 28/10/1986 (état initial avant épandage), le 15/08/1987 (état "intermédiaire" après 9 mois d'exposition aux jus) et enfin le 28/12/1987 (état final après 13 mois d'exposition).

*Modification de perméabilité de matériaux argileux au contact
d'effluents de décharges*

Les résultats de ces trois séries de tests de perméabilité en laboratoire sont donnés dans le tableau 6 ci-après.

Tableau 6 : Résultats des tests de perméabilité en laboratoire

Référence de la cellule et rappel de la nature des jus déposés	Mesure de perméabilité à charge variable k en m/s		
	Etat initial avant épandage 28/10/1986	Etat intermédiaire (9 mois d'exposition) 15/08/1987	Etat final (13 mois d'exposition) 28/12/1987
N° 1 - jus de décharge	1 à 10^{-11} 2	$9 \cdot 10^{-11}$	$5,4 \cdot 10^{-11}$ $5,4 \cdot 10^{-11}$
N° 2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3 à $4 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	4,7. 4,8. 4,4. } 10^{-11}
N° 3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + O.H.V.	2 à $4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	4,6. 4,9. } 10^{-11}
N° 4 - O.H.V.	$6,2 \cdot 10^{-11}$ 3,8	$8 \cdot 10^{-11}$	$11,1 \cdot 10^{-11}$ $11 \cdot 10^{-11}$
N° 5/Témoin - eau du robinet seule	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	4,8. 4,8. } 10^{-11}

Quant aux résultats des essais de perméabilité in situ tentés en avril 1986 avec le perméamètre à double anneau (PANDA), il ont tous donné (après correction des températures) des perméabilités dans tous les cas inférieures à $1 \cdot 10^{-9}$ m/s, sans doute plus proches de 2 à $3 \cdot 10^{-10}$ m/s, si l'on extrapole les courbes d'enregistrement. Toutefois, compte tenu des très faibles perméabilités de l'argile, on est ici au-delà des limites d'utilisation normale de l'appareil (même si le maximum de précautions a été pris pour l'isolation thermique de l'appareil) et en conséquence, il a été jugé préférable, pour la suite de l'expérimentation, de se limiter, à partir de prélèvements in situ très soignés de l'argile, à des essais de perméabilité de laboratoire, a priori seuls susceptibles de permettre d'appréhender des variations sans doute très limitées (en surface) et de très faible amplitude dans des matériaux de si faible perméabilité.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats montre des perméabilités mesurées très constantes entre 10^{-10} et 10^{-11} m/s, quelles que soient les cellules et sans changement notable avant et après l'exposition aux solutions ou jus de décharges.

Compte tenu de la marge d'erreur due à l'appareillage et au mode opératoire (estimée à une puissance de 10 dans des matériaux peu perméables de ce type), on ne saurait donc conclure, à la lecture de ces seuls résultats, à une quelconque, ou en tout cas significative évolution de la perméabilité de l'argile, même au contact d'une solution à base d'organohalogénés volatils, pourtant réputés "destructurants" pour les argiles. Les quelques faibles variations qu'on peut noter à l'état intermédiaire (28/10/1987) sur deux cellules, sont vraisemblablement plutôt la conséquence des variations saisonnières d'humidité (désaturation partielle de l'argile avec apparition de microfissures) que d'une réelle évolution de structure du matériau argileux.

CONCLUSION

Venant en complément d'essais en laboratoires et sur colonnes réalisés par l'ENSMP sur le même matériau argileux et avec des solutions chimiques identiques, cette expérimentation réalisée in situ sur un site d'argiles sparnaciennes très peu perméables, ne permet pas de conclure tant qualitativement que quantitativement à une modification appréciable de la perméabilité initiale de l'argile, à l'issue de plus d'un an d'exposition à des solutions chimiques contenant du nitrate de calcium, des organohalogénés ou même à un jus de décharge.

Pour des matériaux très peu perméables de ce type, la précision des appareils de mesure habituellement utilisés pour les mesures de perméabilité, tant en laboratoire qu'in situ, paraît insuffisante pour mesurer des variations très faibles de la perméabilité qui de plus doivent être limitées à l'interface de contact de l'argile avec la solution.

Il est probable également que la durée de l'expérimentation et donc de l'exposition aux solutions et jus aura été insuffisante pour permettre aux phénomènes d'altération de l'argile de se propager significativement au sein du matériau argileux, et donc de modifier ses caractéristiques initiales, telle que la perméabilité. De même, les solutions choisies n'étaient sans doute pas assez concentrées et donc peu agressives sur l'argile.

De telles études ou expériences sont sans nul doute plus faciles à réaliser et à interpréter sur des colonnes ou en batch de laboratoire, comme le montre la synthèse documentaire réalisée en première partie de cette recherche.

ANNEXES

ANNEXE 1

Description de l'appareil PANDA utilisé
pour les essais in situ

PANDA

PERMÉAMÈTRE
A AFFICHAGE
NUMÉRIQUE

MÉTHODE
DOUBLE
ANNEAUX

PANDA est un appareil
portatif de mesure in situ
des perméabilités
de 10^{-4} à 10^{-9} m/s.



AVANTAGES

- **Rapidité de la mesure :**
due à la haute résolution du détecteur de niveau : 5 mn pour du 10^{-6} et 3 h pour du 10^{-9} m/s.
- **Fiabilité et précision :** cette méthode est désormais agréée et officiellement recommandée par le ministère de l'Environnement, suite aux nombreux tests comparatifs effectués avec d'autres appareils.
- **Appareil portatif et autonome :** son encombrement réduit, son poids et son autonomie permettent l'utilisation par un seul opérateur.
- **Confort d'utilisation :** la mesure est simple à mettre en œuvre et à interpréter ; aucune qualification particulière n'est requise de la part de l'opérateur.

APPLICATIONS

- Qualification de site de stockage de déchets d'ordures ménagères ou de déchets industriels.
- Étude d'assainissement.
- Étude de drainage et étude de sol.
- Étude d'impacts.
- Conception ou expertises de bassins de stockage d'eaux pluviales ou usées, de bassins de lagunage ou de digues de barrage colinaire.



BRGM

BUREAU DE RECHERCHES
GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES

DÉPARTEMENT EAU ET ENVIRONNEMENT
BP 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2-FRANCE
TÉL. : (33) 38 64 39 33 - TÉLEX : BRGM 780258 F
TÉLÉCOPIEUR : (33) 38 64 35 18

**POUR TOUT RENSEIGNEMENT,
UNE ÉQUIPE D'HYDROGÉOLOGUES :**

Michel BARRÈS
Hubert BONIN
Guy BROSSIER
(33) 38.64.39.33

PANDA

PRINCIPE DE L'APPAREIL

L'infiltromètre est constitué par deux anneaux concentriques enfoncés dans le sol et remplis d'eau sur une épaisseur de 60 à 100 mm. Le diamètre de l'anneau interne est de 125 mm.

Le principe de la méthode repose sur la mesure de l'infiltration d'une lame d'eau dans l'anneau interne, le rôle de l'anneau externe étant de maintenir vertical le flux issu de l'anneau interne. Après une phase transitoire de saturation, le flux d'infiltration tend vers une constante qui est égale à la perméabilité à saturation.

L'infiltration dans l'anneau interne est mesurée au moyen d'un flotteur dont la position est connue à l'aide d'un capteur inductif relié à un fréquencemètre. La variation de niveau étant inférieure à 3 mm, on considère que l'essai se fait à charge constante.

Les deux anneaux peuvent être isolés pour diminuer l'amplitude des variations thermiques, dans le cas des faibles perméabilités ($<10^{-9}$ m/s).

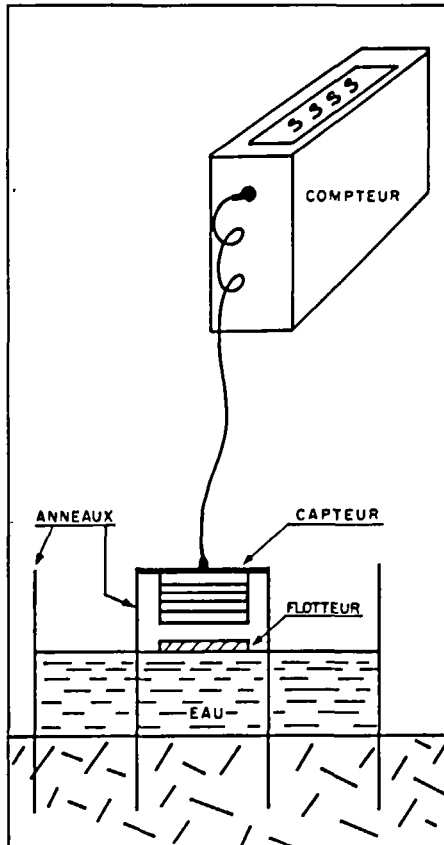
Les mesures brutes peuvent être éventuellement corrigées de l'influence de la dilatation de l'eau et de la variation de viscosité avec la température pour obtenir une perméabilité K à 20°C.

Cette perméabilité est égale à la vitesse de variation de la hauteur de la lame d'eau.

RÉFÉRENCES

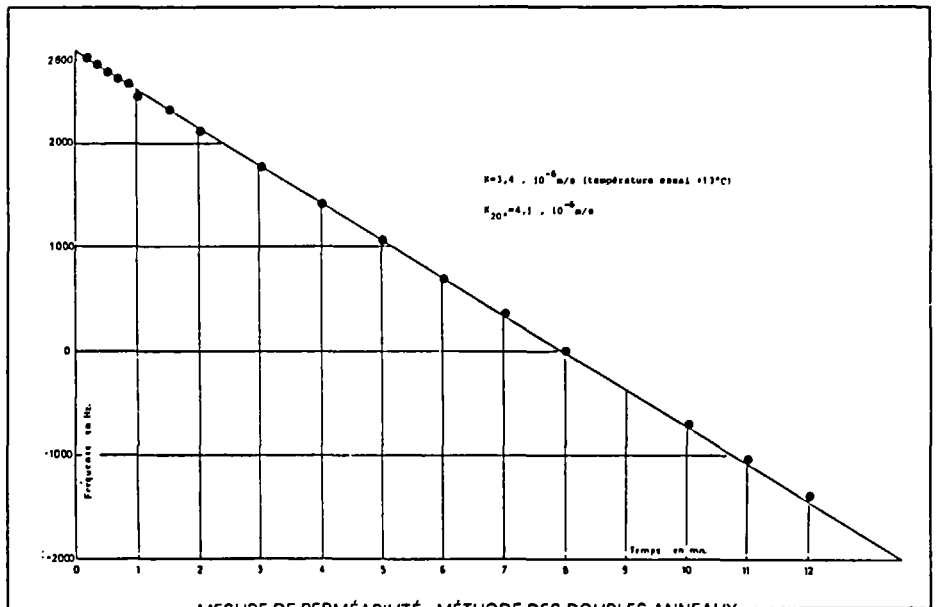
Nombreuses mesures de perméabilités déjà réalisées pour le compte :

- du ministère de l'Environnement, service des Déchets,
- de l'Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets (A.N.R.E.D),
- de la C.C.E.,
- de Directions départementales de l'Équipement,
- d'exploitants de décharges, France Déchets, Monin Ordures Services, etc.
- d'industriels, Raffinerie du Midi, Cie, Française des Forges et Fonderies, C.D.F. - A.Z.F., Sucrierie d'Alberville, etc.,



CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES

- Encombrement
anneaux ext. : 33 cm ø
Hauteur 15 cm
anneaux int. : 12,5 cm ø
Compteur type FC3DC :
22 x 7 x 25 cm
Capteur : 15 cm ø - Hauteur 24 cm
- Poids total: 16 kg
anneaux : 7,5 kg
compteur : 2,5 kg
capteur : 6 kg
- Alimentation par batteries 10 volts rechargeables - autonomie : 1 jour
- Possibilité d'enregistrement en continu
- Possibilité d'effectuer des mesures simultanées avec plusieurs capteurs et 1 seul poste de lecture
- Possibilité d'isolation thermique avec caisson (50 x 50 cm)
- Domaine d'utilisation 10^{-4} à 10^{-9} m/sec
- Température d'utilisation 0-70°C
- Température de stockage -55 à + 125°C
- Brevet N° 8500696

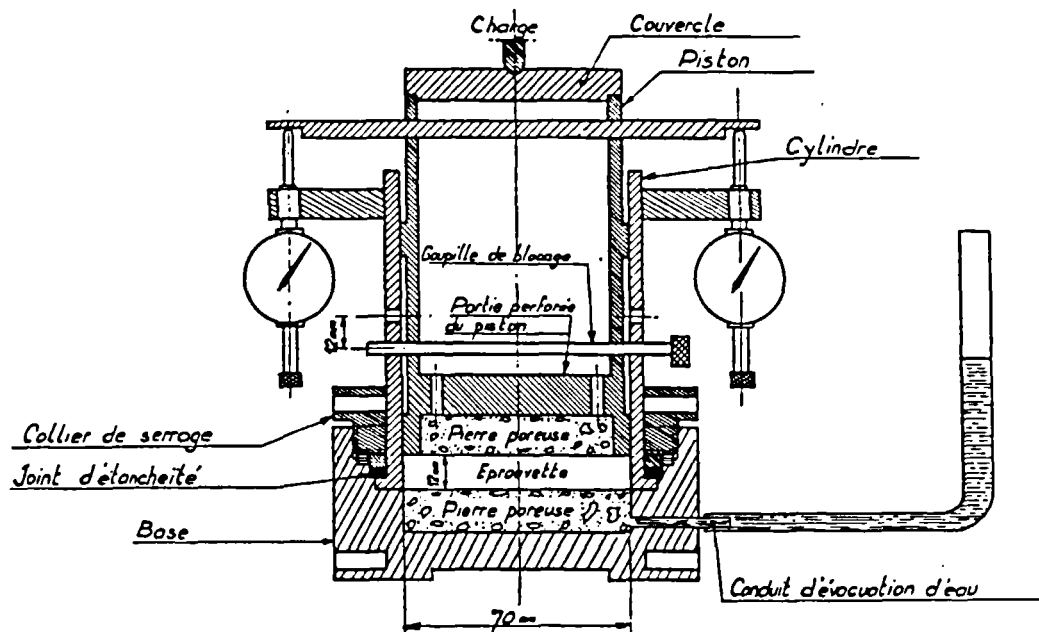


ANNEXE 2

**Essais de laboratoire : description de
l'oedomètre à charge variable**

Mesure de la perméabilité à charge variable à l'oedomètre

Le sol à étudier a été prélevé à la trousse coupante à paroi mince et arête tranchante, et placé dans une cellule oedométrique de Terzaghi(1) dont la description figure ci-dessous.



Le conduit d'évacuation d'eau est relié à un perméamètre composé d'un réservoir d'eau et d'un tube gradué d'environ 70 cm de hauteur et de section égale à $3,14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Deux pierres poreuses(2), préalablement saturées, coiffent l'échantillon sur les 2 faces à l'intérieur du moule. La goupille de blocage a été positionnée de façon à permettre un relevage du piston correspondant à une hauteur d'échantillon de 24 mm.

On fait circuler de l'eau(3) en ouvrant progressivement le robinet de drainage situé sur la base du moule, ceci pour éliminer les bulles d'air emprisonnées à l'intérieur du moule.

(1) Moule oedométrique type M et O

(2) Pierres poreuses standard type M et O

(3) Eau déminéralisée

On amène ensuite l'échantillon à saturation. Cette opération a duré 4 jours.

Lorsque l'échantillon est saturé, l'essai peut commencer.

Le moule est plein d'eau et relié au perméamètre. On constate que le niveau de l'eau baisse lentement dans le tube gradué. On mesure le temps T nécessaire pour que l'eau descende du niveau h_1 au niveau h_2 (h_1 correspond généralement à l'extrémité supérieure du tube).

On appellera : S la section de l'échantillon (cm^2),
s la section du tube gradué (cm^2),
l la hauteur de l'échantillon (m),
 h_1 le niveau supérieur de l'eau (cm),
 h_2 le niveau inférieur de l'eau (cm),
T le temps en secondes.

Le coefficient de perméabilité $k = 2,3 \cdot \frac{s}{S} \cdot \frac{l}{T} \cdot \ln \frac{h_1}{h_2}$ (m/s)

- Remarque : Pour éviter de fausser la mesure par une circulation d'eau parasite le long des parois du moule, on l'enduit préalablement d'un film de graisse au silicone.

Il est important de noter que la viscosité de l'eau varie en fonction de la température. La valeur du coefficient de perméabilité est donnée pour une température ambiante qui est de l'ordre de 20° .

ANNEXE 3

**Jus de décharge prélevé en novembre 1986 : résultats
des analyses physico-chimiques**

ANNEXE 3

Jus de décharge prélevé en novembre 1986
(et épandu sur la cellule n° 1)

Résultats des analyses physico-chimiques

Paramètres mesurés	Résultats obtenus
pH	7,6
Conductivité $\mu\text{s/cm}$	14800
MEST mg/l	10200
MVS % MS	19,6
DCO mg/l	9160
DBO ₅ "	3640
COT "	2670
NTK "	1220
N.NO ₃ ⁻ "	2,6
N.NH ₄ ⁺ "	720
N.NO ₂ ⁻ "	0,5
P total "	4,4
P.PO ₄ ³⁻ "	0,6
Phénols "	6,5
Acide acétique "	2210
Acide propionique "	545
Acide butyrique "	380
Acide valérique "	290
Cl ⁻ g/l	1,8
Cobalt mg/l	0,23
Nickel "	2,8
Manganèse "	11,9
Fer "	504
Chrome "	0,23
Cuivre "	< 0,01
Plomb "	0,69
Zinc "	30,2
Cadmium "	0,11
Sélénium "	< 0,05
Mercure $\mu\text{g/l}$	< 15