

ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGENIERIE

Thèse de doctorat

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de CY Cergy Paris Université

Spécialité : Génie Civil

Caractérisation environnementale de matériaux de construction à l'aide de nouvelles normes de lixiviation : étude expérimentale et numérique

Martial CLAVIER

Présentée et soutenue publiquement le 24 juin 2024

Devant le jury composé de :

Fabienne BARAUD	Maitre de Conférences - HDR, Université de Caen Normandie	Rapporteure
Yannick MAMINDY-PAJANY	Directeur de l'observatoire du développement durable - HDR, Eau d'Azur	Rapporteur
Christine de BRAUER	Professeur des universités, INSA Lyon	Présidente du jury
Mahfoud BENZERZOUR	Professeur des universités, IMT Nord Europe	Examineur
Salima AGGOUN	Professeur des universités, CY Cergy Paris Université	Directrice de thèse
Khadim NDIAYE	Maitre de Conférences, CY Cergy Paris Université	Encadrant
Raphaël BODET	Chef du Service Affaires Techniques, UNPG	Invité
Brice DELAPORTE	Directeur des Affaires Techniques, Routes de France	Invité

Résumé

Avec le développement de l'économie circulaire dans le domaine de la construction, des matériaux alternatifs ont émergé à partir de sous-produits industriels et de déchets, ce qui permet de compléter l'offre en matériaux naturels traditionnels. Cependant, leur utilisation nécessite de garantir qu'ils ne libèrent pas de substances nocives lorsqu'ils entrent en contact avec l'environnement. Dans ce but, des efforts ont été réalisés en Europe ces dernières décennies pour développer des normes de lixiviation dont la durée de l'essai est censée représenter le comportement à long terme des produits de construction, lesquelles ont récemment été publiées. En parallèle, en France, des guides d'acceptabilité environnementale ont été publiés pour évaluer les performances environnementales des matériaux alternatifs utilisés dans la construction routière, s'appuyant principalement sur un essai rapide de lixiviation en batch NF EN 12457. Les différences entre les nouvelles normes européennes d'essai et cette norme de lixiviation en batch soulèvent un besoin de l'industrie de s'adapter.

Cette thèse se propose d'examiner les résultats des nouveaux essais européens sur une gamme de matériaux de différentes natures et de chercher à raccourcir ces essais tout en maintenant une bonne fiabilité. La mise en place des essais et leur validation a d'abord été effectuée. Quarante-trois échantillons granulaires (naturels, recyclés, provenant de MIDND et de sédiments) de granulométries variées et dix-neuf produits monolithiques liés (béton, enrobé et MTLH) composés d'au moins un des granulats étudiés ont été caractérisés dans ces travaux par des essais de percolation à courant ascendant, de lixiviation dynamique des surfaces et/ou de lixiviation en batch. Plusieurs essais de caractérisations physico-chimiques ont été réalisés, dans le but de mieux expliquer certains mécanismes de relargage : digestion acide, MEB-EDX, DRX, essai de pH-dépendance. Enfin, une étude de corrélations empiriques entre les résultats des essais de lixiviation, et le développement d'un modèle de couplage géochimie-transport à l'aide du logiciel GEMS ont été effectués dans le but de fournir des outils pour raccourcir les essais de lixiviation. L'exploitation des résultats obtenus montre l'existence de tendances dans le relargage des substances nocives recherchées, et parfois dans leurs mécanismes de relargage, selon la nature du matériau. La granulométrie exerce une influence sur le comportement à la lixiviation, tandis que l'ajout de liant à un granulat a souvent un effet inhibiteur sur le relargage depuis ce dernier, mais induit parfois de nouveaux relargages. Des différences d'action dans la limitation des relargages depuis les granulats par les liants hydrauliques et les liants hydrocarbonés ont été mises en évidence. Les corrélations établies permettent de fournir des outils pour justifier l'utilisation d'un essai rapide de contrôle de production qui peut être soit l'essai de lixiviation en batch, soit une version plus courte des essais européens en remplacement de ces derniers. Enfin, les modèles développés prédisent correctement le relargage de certaines substances mais nécessitent une étude plus approfondie dans le but de les améliorer.

Mots-clés : Lixiviation, Produits de construction, Granulats naturels, Granulats recyclés, MIDND, Béton, Enrobé, Modélisation

Abstract

With the development of the circular economy in the construction sector, alternative materials have emerged from industrial by-products and waste to reduce the use of traditional natural materials. However, their use requires ensuring that they do not release harmful substances when in contact with the environment. To this end, efforts have been made in Europe in recent decades to develop leaching standards adapted to construction products, recently published. In parallel, in France, environmental acceptability guidelines have been published to assess the environmental performance of alternative materials used in road construction, mainly based on the batch leaching standard EN 12457. The differences between the new European test standards and this standard used in France raise a need for the industry to adapt. This thesis aims to examine the results of the new European tests on a range of French materials of different natures and to seek to shorten these tests while maintaining good reliability. The setup of the tests and their validation was first carried out. Forty-three granular samples (natural, recycled, from MIDND, and sediments) of various grain sizes and nineteen monolithic products (concrete, asphalt, and MTLH) composed of at least one aggregate studied alone were characterized in this work by ascending current percolation tests, dynamic surface leaching, and/or batch leaching. Several physico-chemical characterization tests were conducted to better explain certain leaching mechanisms: acid digestion, SEM-EDX, XRD, pH-dependent test. Finally, a study of empirical correlations between the results of leaching tests, and the development of a geochemistry-transport coupling model using the GEMS software were carried out to provide tools for shortening the leaching tests. The results obtained show the existence of trends in the release of regulated hazardous substances, and sometimes in their release mechanisms, depending on the nature of the material. Particle size has an influence on leaching behavior, while adding binder to an aggregate often inhibits leaching from it, but sometimes induces new releases. Differences in the action of limiting releases from aggregates by hydraulic binders and hydrocarbon binders have been highlighted. The established correlations provide tools to justify the use of either batch leaching tests or short versions of European tests as replacements for the latter. Finally, the developed models correctly predict the release of certain substances but require further study to improve them.

Keywords: Leaching, Construction products, Natural aggregates, Recycled aggregates, MIDND, Concrete, Asphalt, Modeling

Remerciements

J'aimerais d'abord exprimer ma reconnaissance à l'UNPG, Routes de France et CY Transfer pour avoir financé cette étude. Merci également à Raphaël Bodet, Brice Delaporte, et tous les membres du comité de pilotage pour votre suivi régulier et vos précieux conseils tout au long de la thèse.

J'aimerais transmettre mes remerciements aux membres du jury pour leur expertise, le temps passé à relire ce manuscrit et les échanges très intéressants lors de la soutenance.

Je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, Salima Aggoun, d'abord pour sa confiance, mais également pour sa bienveillance et son temps, même dans les moments compliqués. Merci à mon encadrant Khadim Ndiaye pour son suivi régulier, pour tout le temps passé à travailler sur ce projet et pour ses encouragements infatigables. Merci à tous les deux pour ces trois ans et la bonne ambiance dans tous nos échanges.

Merci à tous mes collègues du L2MGC pour leur accueil chaleureux dans le contexte compliqué de la crise sanitaire, pour tous les moments conviviaux passés ensemble, pour toute l'aide que j'ai pu recevoir. Merci aux ingénieurs pour leur disponibilité et leurs conseils tout au long de la thèse. Merci également à tous les doctorants et docteurs du laboratoire (en particulier à Anne-Claire, Oumayma, Abdenmour, Armita, les deux Clément, Elie, Younes, Ayoub, Emna, Rana...) pour leur confiance, leur soutien et leur contribution à ces travaux. Un merci particulier à Valentine, ma co-doctorante de cœur, pour sa gentillesse et son énergie, on est arrivé en même temps, on est passé par les mêmes étapes aux mêmes moments, et ça m'a beaucoup aidé pendant ces trois ans.

Merci à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer à CY Cergy Paris Université. D'abord aux membres du conseil de l'EDSI, à Mathilde, Marine et Clément, qui ont accepté de me suivre dans mon engagement pour les doctorants. Merci à tous ceux qui ont pris part de près ou de loin à l'aventure MT180, en particulier à Frédéric Guignot qui m'a beaucoup apporté lors des formations, à Sarah, ma co-lauréate de la finale régionale. Merci au service communication de l'université, pour m'avoir donné des opportunités de découvrir d'autres choses que la recherche.

J'aimerais aussi remercier le département Chimie de CY Cergy Paris Université, qui m'a permis de réaliser la plupart des analyses présentes dans cette thèse sur leurs appareils, et un énorme merci à Isabelle Laurent pour toute l'aide apportée. Venir faire mes analyses était très souvent une bouffée d'air frais grâce à toi !

J'aimerais ensuite remercier l'EVH, pour tous ces excellents moments passés depuis que je vous ai rejoints d'abord dans le but de m'aérer l'esprit pendant ces trois années. Vous m'avez offert bien plus que ce que je pouvais m'imaginer, que ce soit humainement, vocalement, musicalement... Vous avez toujours été un soutien énorme et vos encouragements m'ont permis d'aller au bout. Un merci particulier à Alain qui, bien qu'absent aujourd'hui, m'a permis de rêver et d'avoir plus confiance en moi.

J'éprouve une profonde gratitude envers tous mes amis, en particulier mes colocataires Sarah et Adrien, qui m'ont supporté pendant plus de la moitié de ce parcours, dans les bons moments comme dans les mauvais. Merci à Mélanie d'avoir toujours été là pour moi, et de l'être encore aujourd'hui. C'est réellement un plaisir de te savoir à mes côtés quoi qu'il arrive.

Enfin, je remercie chaleureusement ma famille. Un grand merci à mes parents sans qui je ne serais jamais parvenu aussi loin. Merci pour votre soutien indéfectible, qu'il soit émotionnel ou financier, pour l'éducation que vous m'avez donnée. Merci à mes trois frères Denis, Corentin et Cyril. Merci à mes grands-parents, qui, je le sais, où qu'ils soient, sont tous fiers de ce que j'ai accompli.

Table des matières

Résumé.....	2
Abstract	3
Remerciements.....	4
Table des matières.....	5
Table des figures et tableaux.....	10
Liste des abréviations	17
INTRODUCTION	18
Chapitre I : Etude Bibliographique.....	22
I.1. Le relargage	23
I.1.1. Les mécanismes de relargage	23
I.1.1.1. Les différents mécanismes.....	23
I.1.1.2. Les facteurs influençant le relargage	25
I.1.2. Les substances relarguées	30
I.1.2.1. Les substances inorganiques.....	30
I.1.3. Les substances dangereuses règlementées organiques.....	38
I.1.4. Modélisation des phénomènes de relargage	39
I.1.4.1. Modèles exponentiels.....	39
I.1.4.2. Modèles de transport	40
I.1.4.3. Modèles de couplage chimie/transport.....	41
I.2. Les matériaux de construction.....	42
I.2.1. Les granulats.....	42
I.2.1.1. Matériaux naturels.....	43
I.2.1.2. Les déchets recyclés et sous-produits industriels	44
I.2.2. Les matériaux liés	49
I.2.2.1. Liant hydraulique	49
I.2.2.2. Liant hydrocarboné	50
I.3. Les cadres réglementaire et normatif.....	50
I.3.1. Le cadre réglementaire.....	50
I.3.1.1. Relatif aux déchets.....	50
I.3.1.2. Relatif aux produits de construction.....	52
I.3.1.3. Règlementation dans les pays européens.....	56
I.3.2. Le cadre normatif	58
I.3.2.1. Echantillonnage.....	58
I.3.2.2. Lixiviation	59
I.3.2.3. Analyse	60

I.4.	Conclusions	60
Chapitre II : Matériaux et méthodes.....		62
II.1.	Matériaux.....	63
II.1.1.	Matériaux granulaires.....	63
II.1.1.1.	Granulats naturels.....	64
II.1.1.2.	Granulats recyclés	65
II.1.1.3.	Autres matériaux : MIDND et sédiment.....	66
II.1.2.	Matériaux monolithiques	66
II.1.2.1.	Enrobés	67
II.1.2.2.	Bétons	69
II.1.2.3.	Matériaux traités aux liants hydrauliques.....	71
II.2.	Méthodes de caractérisation	72
II.2.1.	Caractérisation physico-chimique	72
II.2.1.1.	Digestion acide à l'eau régale.....	72
II.2.1.2.	Porosité accessible à l'eau.....	74
II.2.1.3.	Mesures microscopiques et spectroscopiques : MEB-EDX, DRX	74
II.2.1.4.	Résidu sec.....	75
II.2.2.	Caractérisation environnementale	75
II.2.2.1.	Lixiviation dynamique des surfaces	75
II.2.2.2.	Percolation à courant ascendant	77
II.2.2.3.	NF EN 12457 : essai de lixiviation en batch.....	80
II.2.2.4.	Essai de lixiviation en batch avec ajout initial d'acide/base.....	80
II.2.3.	Analyses.....	81
II.2.3.1.	pH et conductivité électrique.....	81
II.2.3.2.	Analyse des substances inorganiques.....	81
II.2.3.3.	Limites de quantification et de détection – seuils règlementaires	83
II.3.	Conclusions	84
Chapitre III : Caractérisations physico-chimiques		86
III.1.	Digestion acide.....	87
III.1.1.	Comparaison des méthodes A et B	88
III.1.2.	Contenu total.....	89
III.1.2.1.	Influence de la granulométrie/du procédé d'élaboration	89
III.1.2.2.	Ajout de liant.....	91
III.2.	Mesures microscopiques et spectroscopiques	99
III.2.1.	Diffraction des rayons X.....	99
III.2.2.	MEB-EDX.....	100

III.2.2.1.	Sable naturel NS1	100
III.2.2.2.	Sable naturel NS2	102
III.3.	Essais de pH-dépendance	104
III.3.1.	CNA/CNB et cinétiques	104
III.3.2.	Evolution du relargage des substances en fonction du pH.....	107
III.4.	Discussions	113
Chapitre IV :	Résultats des essais de lixiviation	116
IV.1.	Essai de percolation à courant ascendant.....	117
IV.1.1.	Validation de l'essai	118
IV.1.1.1.	Reproductibilité.....	118
IV.1.1.2.	Répétabilité	119
IV.1.2.	Comparaison aux seuils	120
IV.1.3.	Comportement à la lixiviation	123
IV.1.3.1.	pH.....	123
IV.1.3.2.	Tendances par substance	125
IV.1.3.3.	Cas spécifiques.....	139
IV.1.3.4.	Influence de la granulométrie et du procédé d'élaboration	140
IV.1.4.	Principaux mécanismes de relargage attribuables au matériaux testés	145
IV.1.5.	Conclusions.....	149
IV.2.	Essai de lixiviation dynamique des surfaces	150
IV.2.1.	Validation de l'essai	150
IV.2.1.1.	Reproductibilité.....	151
IV.2.1.2.	Répétabilité	152
IV.2.2.	Comparaison aux seuils	153
IV.2.3.	Comportement à la lixiviation	154
IV.2.3.1.	pH.....	154
IV.2.3.2.	Tendances par substance	157
IV.2.4.	Principaux mécanismes de relargage attribuables aux matériaux testés.....	163
IV.2.5.	Conclusions.....	165
IV.3.	Essais de lixiviation en batch.....	165
IV.3.1.	Validation de l'essai	166
IV.3.1.1.	Reproductibilité.....	166
IV.3.1.2.	Répétabilité	167
IV.3.2.	Comparaison aux seuils	168
IV.3.3.	Comportement à la lixiviation	171
IV.3.3.1.	Influence de la granulométrie.....	172

IV.3.3.2.	Apport des liants	173
IV.3.4.	Conclusions.....	179
IV.4.	Discussions	180
IV.4.1.	Comparaisons entre essais de lixiviation.....	180
IV.4.1.1.	Percolation à courant ascendant et lixiviation dynamique des surfaces	180
IV.4.1.2.	Percolation à courant ascendant et lixiviation en batch	181
IV.4.1.3.	Lixiviation dynamique des surfaces et lixiviation en batch	181
IV.4.2.	Pourcentages de relargage	182
IV.4.2.1.	Granulats.....	182
IV.4.2.2.	Monolithes	183
IV.4.3.	Lixiviation en batch : vérification de l'hypothèse d'équilibre	184
IV.5.	Conclusions	185
Chapitre V :	Corrélations et modélisation	186
V.1.	Corrélations empiriques.....	187
V.1.1.	Corrélations entre essai de percolation et essai de lixiviation en batch	187
V.1.1.1.	Analyse numérique préliminaire.....	187
V.1.1.2.	Corrélations graphiques	190
V.1.2.	Corrélations entre essai de lixiviation dynamique des surfaces et essai de lixiviation en batch	193
V.1.3.	Corrélations entre essais longs et début d'essai long.....	196
V.1.3.1.	Essai de percolation	197
V.1.3.2.	Essai de lixiviation dynamique des surfaces	200
V.1.4.	Conclusions.....	202
V.2.	Modélisation	202
V.2.1.	Modélisation de l'essai de percolation à courant ascendant	203
V.2.1.1.	Mise en place du modèle.....	203
V.2.1.2.	Modèle de transport	203
V.2.1.3.	Modèle géochimique	205
V.2.1.4.	Couplage des modèles	206
V.2.1.5.	Relation avec les essais de pH-dépendance.....	209
V.2.2.	Modélisation de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces	211
V.2.2.1.	Mise en place du modèle	211
V.2.2.2.	Modèle de transport	211
V.2.2.3.	Modèle géochimique	212
V.2.2.4.	Couplage des modèles	213
V.2.2.5.	Discussions	215

V.3. Conclusions	216
Conclusions et perspectives	218
Références	223
Annexes	231
Annexe A : Courbes granulométriques.....	232
Annexe B : Porosité accessible à l'eau	233
Annexe C : Résultats des essais de digestion acide, contenu total.....	234
Annexe D : Diffractogrammes de DRX	236
Annexe E : Résultats détaillés des mesures au MEB-EDX.....	238
Première série de mesures.....	238
Mesures sur sections polies	240
Matériau NS1.....	240
Matériau NS2.....	243
Annexe F : Courbes de relargages en fonction du pH.....	246
F.1. Sable naturel NS1	247
F.2. Sable naturel NS2	249
F.3. Sable recyclé RS1.....	251
Annexe G : Résultats des essais de lixiviation.....	253
G.1. Essai de percolation à courant ascendant (en mg.kg ⁻¹).....	253
Granulats naturels	253
Granulats alternatifs	254
G.2. Essai de lixiviation dynamique des surfaces (en mg.m ⁻²).....	255
G.3. Essai de lixiviation en batch (en mg.kg ⁻¹)	256
Granulats naturels	256
Granulats alternatifs	257
Matériaux monolithiques concassés	258
Annexe H : Corrélations – Résultats détaillés	259
Annexe I : Utilisation du modèle exponentiel simple.....	260

Table des figures et tableaux

Figure 1 : Approche méthodologique.....	21
Figure 2: Principaux mécanismes et facteurs influençant le relargage dans des matériaux granulaires et monolithiques	24
Figure 3 : Comportement général de groupes d'espèces en fonction du pH, disponibilité et contenu total [4], [12].....	27
Figure 4 : Relargage d'antimoine en fonction du pH dans des MIDND [22].....	32
Figure 5 : Relargage de baryum en fonction du pH dans des sols alluvionnaires [33].....	32
Figure 6 : Relargage de cadmium en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche) et dans des granulats de béton recyclé [9] (à droite).....	33
Figure 7 : Relargage de chrome en fonction du pH dans des granulats de béton recyclé [9] (à gauche) et dans des roches naturelles [36] (à droite).....	34
Figure 8 : Relargage de cuivre en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche), des granulats de béton recyclé [9] (à droite), et des roches naturelles [36] (en bas)	34
Figure 9 : Relargage de molybdène en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche), des granulats de béton recyclé [9] (à droite), et des roches naturelles [36] (en bas)	35
Figure 10 : Relargage de nickel en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche), des granulats de béton recyclé [9] (à droite), et des roches naturelles [36] (en bas)	36
Figure 11 : Relargage de plomb en fonction du pH dans des MIDND [12] (à gauche), et des granulats de béton recyclé [9] (à droite).....	37
Figure 12 : Relargage de zinc en fonction du pH dans des MIDND [12] (à gauche), et des granulats de béton recyclé [7] (à droite).....	37
Figure 13 : Relargage de sulfates en fonction du pH dans des MIDND [12].....	38
Figure 14 : Utilisation des granulats en France en 2020 [63]	43
Figure 15 : Grave et sable naturels.....	43
Figure 16 : Granulat de béton recyclé	46
Figure 17 : Agrégats d'enrobé	46
Figure 18 : Granulats recyclés mixtes	47
Figure 19 : Mâchefers d'incinération de déchets non dangereux	48
Figure 20 : Sédiments	49
Figure 21 : Usage routier de type 1	53
Figure 22 : Usage routier de type 2	54
Figure 23 : Usage routier de type 3	54
Figure 24 : Granulats naturels, de gauche à droite : NS4, NS7, NG2, NG7	64
Figure 25 : Granulats recyclés, de gauche à droite : RS2, RG3, RG15, RG13	65
Figure 26 : MIDND AG2 (à gauche) et sédiment SG1 (à droite)	66
Figure 27 : Matériaux monolithiques enrobés, de gauche à droite : NA2, RA1, NA7	67
Figure 28 : Eprouvettes de béton, de gauche à droite : NB1, RB1	69
Figure 29 : MTLH, de gauche à droite : NM1, SM1.....	71
Figure 30 : Montage à reflux pour l'essai de digestion acide (Méthode A).....	73
Figure 31 : Essai de lixiviation dynamique des surfaces.....	76
Figure 32 : Schéma du montage expérimental de lixiviation dynamique des surfaces.....	76
Figure 33 : Montage expérimental de l'essai de percolation à courant ascendant.....	78
Figure 34 : Schéma du montage expérimental de percolation à courant ascendant.....	79
Figure 35 : Schéma de l'essai de lixiviation en batch	80
Figure 36 : Répétitions des essais de digestion acide, méthode A (en haut) et méthode B (en bas) ...	87
Figure 37 : Comparaison des deux méthodes de digestion acide	88

Figure 38 : Effet de la granulométrie sur le contenu total.....	90
Figure 39 : Effet du procédé d'élaboration sur le contenu total.....	91
Figure 40 : Contenus totaux des matériaux du groupe 1 formulés avec le bitume B1 (en haut) et des matériaux du groupe 2 formulés avec le CEM II C1 (en bas).....	92
Figure 41 : Contenus totaux des matériaux du groupe 3 formulés avec le bitume B2	93
Figure 42 : Contenus totaux des matériaux du groupe 4 formulés avec le CEM II C2.....	94
Figure 43 : Contenus totaux des matériaux du groupe 4 et du ciment C2	94
Figure 44 : Eprouvettes du groupe 4 - Comparaison entre le contenu total mesuré et le contenu total calculé.....	95
Figure 45 : Contenus totaux des matériaux du groupe 5 formulés avec le CEM III.....	96
Figure 46 : Contenus totaux des matériaux du groupe 6 formulés avec les liants hydrauliques LH1 et LH2.....	96
Figure 47 : Contenus totaux des matériaux du groupe 6 et des liants LH1 et LH2.....	97
Figure 48 : Eprouvettes du groupe 6 - Comparaison entre le contenu total mesuré et le contenu total calculé.....	97
Figure 49 : Contenus totaux des matériaux du groupe 7 formulés avec le liant hydraulique LH3 et la chaux	98
Figure 50 : Contenus totaux des matériaux du groupe 8 formulés avec le bitume à l'émulsion B4	98
Figure 51 : Contenus totaux des matériaux du groupe 9 formulés avec le bitume à l'émulsion B5	99
Figure 52 : Cliché MEB de NS1.....	101
Figure 53 : Cartographies MEB-EDX du matériau NS1	102
Figure 54 : Cliché au MEB du matériau NS2	102
Figure 55 : Cartographies MEB-EDX du matériau NS2	103
Figure 56 : Courbes de CNA et CNB pour les matériaux NS1 (en haut à gauche), NS2 (en haut à droite) et RS1 (en bas).....	104
Figure 57 : Cinétiques des réactions acido-basiques après ajout d'acide : à gauche NS1, à droite NS2, en bas RS1	106
Figure 58 : Cinétiques des réactions acido-basiques après ajout de base : à gauche NS1, à droite NS2	107
Figure 59 : Tendances de relargages en fonction du pH. a. Relargage cationique : en haut à gauche, exemple de Ca, Zn et Ba pour NS1 b. Relargage oxyanionique : en haut à droite, exemple de Mo pour NS2 c. Relargage amphotère : en bas à gauche, exemple de Al, Fe et P pour NS2 d. Relargage indépendant du pH : en bas à droite, exemple de K, Cl ⁻ , et Na pour RS1 La courbe pointillée représente la limite de quantification propre à l'élément	108
Figure 60 : Courbes de pH-dépendance pour Ca, Ba et Zn dans le matériau NS2 (les droites pointillées correspondent aux limites de quantification)	109
Figure 61 : Courbes de pH-dépendance pour Al, As et Fe dans le matériau NS2	110
Figure 62 : Courbes de pH-dépendance pour Cr, Mo et SO ₄ ²⁻ dans le matériau RS1	111
Figure 63 : Courbes de pH-dépendance pour Zn et Ca dans les matériaux NS1, NS2 et RS1.....	112
Figure 64 : Pourcentages relargables en SDR pour les matériaux NS1, NS2 et RS1	113
Figure 65 : Différentes présentations des résultats de percolation à courant ascendant en Ba pour NG5.....	117
Figure 66 : Résultats des essais de reproductibilité NS1 et NS2 : Résultats L2MGC ; NS1r et NS2r : laboratoire accrédité	118
Figure 67 : Résultats des essais de répétabilité.....	119
Figure 68 : Granulats naturels : pH des éluats au cours de l'essai.....	123
Figure 69 : Granulats mixtes et de béton recyclé : pH des éluats au cours de l'essai	124
Figure 70 : MIDND : pH des éluats au cours de l'essai	125

Figure 71 : Sédiment SG1 : pH des éluats au cours de l'essai.....	125
Figure 72 : Exemples de profils de relargage et de concentrations en haut, relargage contrôlé par la solubilité en bas, lessivage de la substance.....	126
Figure 73 : Relargages totaux en arsenic.....	127
Figure 74 : Profils de concentrations en arsenic.....	127
Figure 75 : Relargages totaux en baryum.....	128
Figure 76 : Profils de concentrations en baryum.....	129
Figure 77 : Relargages totaux en chrome.....	130
Figure 78 : Profils de concentrations en chrome.....	130
Figure 79 : Relargages totaux en cuivre.....	131
Figure 80 : Profils de concentrations en cuivre.....	131
Figure 81 : Relargages totaux en molybdène.....	132
Figure 82 : Profils de concentrations en molybdène.....	133
Figure 83 : Relargages totaux en nickel.....	134
Figure 84 : Profils de concentrations en nickel.....	134
Figure 85 : Relargages totaux en zinc.....	135
Figure 86 : Relargages totaux en fluorures.....	135
Figure 87 : Profils de concentrations en fluorures.....	136
Figure 88 : Relargages totaux en chlorures.....	136
Figure 89 : Profils de concentrations en chlorures.....	137
Figure 90 : Relargages totaux en sulfates.....	137
Figure 91 : Profils de concentrations en sulfates.....	138
Figure 92 : Granulat NS6 : Courbes de concentrations en Ba, Cr, Ni et Zn.....	139
Figure 93 : Granulat NS8 : Courbes de concentrations en Ba, Cr et Ni.....	140
Figure 94 : Relargages totaux des granulats NS6 et NG6.....	140
Figure 95 : Concentrations des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux NS6/NG6.....	141
Figure 96 : Relargages totaux des granulats NS11 et NG11.....	141
Figure 97 : Concentration des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux NS11/NG11.....	142
Figure 98 : Relargages totaux des granulats RG6 et RG7.....	142
Figure 99 : Concentrations des éluats en baryum, chrome et molybdène - Matériaux RG6/RG7.....	143
Figure 100 : Relargages totaux des granulats RS1 et RG12.....	143
Figure 101 : Relargages totaux des granulats RS2 et RG14.....	144
Figure 102 : Concentrations des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux RS2/RG14.....	144
Figure 103 : Relargages totaux des granulats NS3 et NS4.....	145
Figure 104 : Concentrations des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux NS3/NS4.....	145
Figure 105 : Schéma de la méthode de détermination des mécanismes prépondérants (Annexe D de la norme EN 16637-3).....	146
Figure 106 : Concentrations en fonction du pH au cours de l'essai de percolation à courant ascendant sur NS2, exemples de As et Mo.....	146
Figure 107 : Différentes présentations des résultats de lixiviation dynamique des surfaces en Ba pour NM2.....	150
Figure 108 : Résultats des essais de reproductibilité NA1, NA2, NB1 et NB2 : L2MGC ; NA1r, NA2r, NB1r et NB2r : laboratoire accrédité.....	151
Figure 109 : Résultats des essais de répétabilité.....	152
Figure 110 : Evolution du pH au cours de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces - Enrobés....	155
Figure 111 : Evolution du pH au cours de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces - Bétons.....	156
Figure 112 : Evolution du pH au cours de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces - MTLH.....	156
Figure 113 : Exemples de profils de relargage et de concentrations.....	157

Figure 114 : Relargages totaux en baryum	158
Figure 115 : Profils de concentrations en baryum.....	159
Figure 116 : Relargages totaux en zinc	159
Figure 117 : Relargages totaux en chlorures	160
Figure 118 : Profils de concentrations en chlorures.....	160
Figure 119 : Relargages totaux en sulfates	161
Figure 120 : Profils de concentrations en sulfates.....	162
Figure 121 : Schéma de la méthode de détermination des mécanismes de relargage prépondérants (annexe B de la norme NF EN 16637-2)	163
Figure 122 : Résultats des essais de reproductibilité NS1, NS2 : L2MGC ; NS1r, NS2r : laboratoire accrédité	166
Figure 123 : Résultats des essais de répétabilité.....	167
Figure 124 : Influence de la granulométrie - relargages totaux	172
Figure 125 : Relargages des matériaux du groupe 1 formulés avec le bitume B1 (en haut) et des matériaux du groupe 2 formulés avec le CEM II C1 (en bas).....	174
Figure 126 : Relargages des matériaux du groupe 3 formulés avec le bitume B2.....	175
Figure 127 : Relargages des matériaux du groupe 4 formulés avec le CEM II C2	176
Figure 128 : Relargages des matériaux du groupe 5 formulés avec le CEM III	176
Figure 129 : Relargages des matériaux du groupe 6 formulés avec les liants hydrauliques LH1 et LH2	177
Figure 130 : Relargages des matériaux du groupe 7 formulés avec le liant hydraulique LH3 et la chaux	178
Figure 131 : Relargages des matériaux du groupe 8 formulés avec le bitume B4.....	178
Figure 132 : Relargages des matériaux du groupe 9 formulés avec le bitume B5.....	179
Figure 133 : Pourcentages de relargage en chrome pour les granulats	182
Figure 134 : Pourcentages de relargage en molybdène pour les granulats	183
Figure 135 : P_r des échantillons monolithiques.....	183
Figure 136 : Comparaison des résultats des essais de lixiviation en batch (24h) et de pH-dépendance sans ajout d'acide/base (48h)	184
Figure 137 : Comparaison entre le pH initial en essai de percolation et le pH en lixiviation en batch.....	188
Figure 138 : Rapports entre le relargage en essai de lixiviation en batch et le relargage en essai de percolation R_{batch} : Relargage avec l'essai de lixiviation en batch ($mg.kg^{-1}$) R_{perco} : Relargage total avec l'essai de percolation ($mg.kg^{-1}$)	189
Figure 139 : Influence de l'étape de concassage sur les résultats de relargage	190
Figure 140 : Corrélations percolation/batch - courbes de tendance de puissance pour le baryum, le cuivre, les chlorures et les sulfates.....	191
Figure 141 : Corrélations percolation/batch - Courbes maximum pour le baryum, le cuivre, les chlorures et les sulfates.....	192
Figure 142 : Comparaison entre le pH moyen en lixiviation dynamique des surfaces et le pH en lixiviation en batch	194
Figure 143 : Corrélations lixiviation dynamique des surfaces (LDS) et batch - courbes maximum pour le baryum, les chlorures et les sulfates	195
Figure 144 : Corrélations percolation/début de percolation - Valeurs de R^2 pour les sulfates, éluats seuls.....	197
Figure 145 : Corrélations percolation/début de percolation - Eluats 4 et 5 pour les sulfates.....	198
Figure 146 : Corrélations percolation/début de percolation - Valeurs de R^2 pour les sulfates, combinaison d'éluats.....	198
Figure 147 : Corrélations percolation/début de percolation - Eluats 3+4 pour les sulfates	199

Figure 148 : Corrélations LDS/début de LDS - Eluats 1 et 8 pour le baryum	200
Figure 149 : Modélisation du relargage de chlorures à l'issue de l'essai de percolation pour NS1 et NS2	204
Figure 150 : Modélisation du pH à l'issue de l'essai de percolation pour NS1 et NS2	206
Figure 151 : Modélisation des relargages en baryum, cuivre, fluorures et sulfates à l'issue de l'essai de percolation pour NS1.....	207
Figure 152 : Modélisation des relargages en baryum, arsenic, molybdène, fluorures et sulfates à l'issue de l'essai de percolation pour NS2	208
Figure 153 : Modélisation des essais de pH-dépendance pour NS1	209
Figure 154 : Modélisation des essais de pH-dépendance pour NS2	210
Figure 155 : Modélisation du relargage en sodium et en chlorures à l'issue de l'essai de LDS pour NB1	212
Figure 156 : Modélisation du pH à l'issue de l'essai de LDS pour NB1 et NB2	214
Figure 157 : Modélisation du pH après correction des données d'entrée à l'issue de l'essai de LDS pour NB1.....	214
Figure 158 : Modélisation du relargage en baryum et en sulfates à l'issue de l'essai de LDS pour NB1	215
Figure A.2 : Courbes granulométriques des graves	232
Figure A.1 : Courbes granulométriques des sables	232
Figure B.1 : Résultats de porosité accessible à l'eau	233
Figure E.1 : Cliché du sable NS1 au MEB	238
Figure E.2 : Spectres EDX des matériaux NS1 et NS2	239
Figure E.3 : Sable NS1 - Cliché 1 et cartographie EDX	240
Figure E.4 : Sable NS1 - Cliché 2 et cartographie EDX	241
Figure E.5 : Sable NS1 - Cliché 3 et cartographie EDX	242
Figure E.6 : Sable NS2 - Cliché 1 et cartographie EDX	243
Figure E.7 : Sable NS2 - Cliché 2 et cartographie EDX	244
Figure E.8 : Sable NS2 - Cliché 3 et cartographie EDX	245
Figure I.1 : Courbes de relargage cumulé en Ni et en Cu en fonction du volume cumulé pour le matériau NG1	260

Tableau 1 : Présence d'éléments traces métalliques et métalloïdes dans les roches naturelles suédoises selon Ekelund et al. [72]	44
Tableau 2 : Seuils limites de relargage associés aux normes NF EN 12457-2 et NF EN 12457-4 - Guide d'acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs en technique routière	55
Tableau 3 : Seuils limites de relargage selon les réglementations hollandaises et allemandes	58
Tableau 4 : Code utilisé pour identifier les matériaux.....	63
Tableau 5 : Matériaux granulaires naturels	64
Tableau 6 : Matériaux granulaires recyclés	65
Tableau 7 : Mâchefers d'incinération de déchets non-dangereux	66
Tableau 8 : Sédiment	66
Tableau 9 : Matériaux monolithiques enrobés.....	67
Tableau 10 : Composition des échantillons NA1 et NA2	68
Tableau 11 : Composition des échantillons NA3, NA4, NA5 et NA6.....	68
Tableau 12 : Composition des matériaux RA2 et RA3	69
Tableau 13 : Composition des échantillons NA7 et RA1.....	69
Tableau 14 : Matériaux monolithiques bétons.....	70

Tableau 15 : Composition des échantillons NB1 et NB2	70
Tableau 16 : Composition des échantillons NB3 et RB1	70
Tableau 17 : Composition de l'échantillon RB2	71
Tableau 18 : Matériaux monolithiques MTLH	71
Tableau 19 : Composition des échantillons NM1, NM2 et RM1.....	71
Tableau 20 : Composition du matériau SM1	72
Tableau 21 : Renouvellement du lixiviant.....	77
Tableau 22: Collecte des fractions d'éluats m_s est la masse sèche de la portion d'essai	79
Tableau 23 : Gammes d'étalonnage pour l'analyse par ICP-OES	82
Tableau 24 : Limites de quantification pour l'analyse par ICP-OES	82
Tableau 25 : Gamme d'étalonnage pour l'analyse par chromatographie ionique	83
Tableau 26 : Limites de quantification pour l'analyse par chromatographie ionique	83
Tableau 27 : Seuils limites de relargage utilisés pour la comparaison aux résultats de lixiviation All. : Allemagne et P-B. : Pays-Bas	84
Tableau 28 : Paramètres des méthodes de digestion acide	88
Tableau 29 : Quantification des phases cristallines par DRX dans les matériaux NS1, NS2, NG1 et NG8	100
Tableau 30 : Valeurs de disponibilité issues des essais de pH-dépendance pour les matériaux NS1, NS2 et RS1 (en mg.kg^{-1}).....	112
Tableau 31 : Ecart-types relatifs de reproductibilité (ET_R) Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour les granulats de maçonnerie concassé à $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ (à l'exception du zinc dont la valeur correspond à celle des bétons recyclés)	118
Tableau 32 : Ecart-types relatifs de répétabilité (ET_r) Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour les granulats de maçonnerie concassé à $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ (à l'exception du zinc dont la valeur correspond à celle des bétons recyclés).....	120
Tableau 33 : Résultats des essais de percolation à courant ascendant : granulats naturels, comparaison aux seuils. Les seuils dépassés sont indiqués par les lettres : F = seuil français, A = seuil allemand, H = seuil hollandais.....	121
Tableau 34 : Résultats des essais de percolation à courant ascendant : granulats alternatifs, comparaison aux seuils Les seuils dépassés sont indiqués par les lettres : F = seuil français, A = seuil allemand, H = seuil hollandais.....	122
Tableau 35 : Mécanismes de relargage prépondérants selon la méthode – Granulats naturels	147
Tableau 36 : Mécanismes de relargage prépondérants selon la méthode - Granulats alternatifs.....	148
Tableau 37 : Ecart-types relatifs de reproductibilité (ET_R) Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour le béton cellulaire autoclavé	151
Tableau 38 : Ecart-types relatifs de répétabilité (ET_r) Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour le béton cellulaire autoclavé	152
Tableau 39 : Résultats des essais de lixiviation dynamique des surfaces : comparaison aux seuils Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils dépassés sont indiqués par les lettres : A = seuil allemand, H = seuil hollandais.	153
Tableau 40 : Mécanismes de relargage prépondérants selon la méthode (case grise : valeur inférieure à la LQ).....	164
Tableau 41 : Ecart-types relatifs de reproductibilité (ET_R)	167
Tableau 42 : Ecart-types relatifs de répétabilité (ET_r)	168
Tableau 43 : Résultats des essais de lixiviation en batch : granulats naturels, comparaison aux seuils Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange :	

valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils de comparaison sont issus du guide routier pour les matériaux alternatifs [28].....	169
Tableau 44 : Résultats des essais de lixiviation en batch : granulats alternatifs, comparaison aux seuils Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils de comparaison sont issus du guide routier pour les matériaux de déconstruction du BTP [94] pour les granulats recyclés, et du guide routier pour les MIDND [78] pour les MIDND.....	170
Tableau 45 : Résultats des essais de lixiviation en batch : matériaux monolithiques concassés, comparaison aux seuils Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils de comparaison sont issus du guide routier pour les matériaux alternatifs [28]......	171
Tableau 46 : Corrélations percolation/batch - Relargages critiques en lixiviation en batch ^x Seuil du guide d'acceptabilité environnementale en technique routière pour les bétons [94] ^y Seuil du guide d'acceptabilité environnementale en technique routière pour les MIDND [78].....	193
Tableau 47 : Corrélations LDS/batch – Paramètres de corrélation et relargages critiques en lixiviation en batch.....	195
Tableau 48 : Corrélations percolation/début percolation - Eluats optimaux et facteurs de corrélations	199
Tableau 49 : Corrélations LDS/début de LDS - Eluats optimaux et facteurs de corrélation	200
Tableau 50 : Relargages totaux calculés par la méthode de la norme NF EN 16637-2 pour le baryum	201
Tableau 51 : Relargage totaux calculés par la méthode de la norme NF EN 16637-2 pour les sulfates	201
Tableau 52 : Paramètres d'entrée du modèle de transport pour l'essai de percolation.....	204
Tableau 53 : Paramètres d'entrée du modèle géochimique pour l'essai de percolation.....	205
Tableau 54 : Spéciation des phases principales pour NS1 et NS2	206
Tableau 55 : Paramètres d'entrée du modèle de transport pour l'essai de LDS	211
Tableau 56 : Concentrations en oxydes d'un ciment CEM II A/LL [133]	212
Tableau 57 : Masses de ciment et d'eau considérées par le modèle pour l'éprouvette	213
Tableau 58 : Spéciation de l'éprouvette modélisée.....	213
Tableau 59 : Composition en ciment, granulats et eau considérée par le modèle pour l'éprouvette ajustée	215
Tableau C.1 : Contenus totaux pour les granulats naturels (en mg.kg ⁻¹).....	234
Tableau C.2 : Contenus totaux pour les granulats alternatifs (en mg.kg ⁻¹)	234
Tableau C.3 : Contenus totaux pour les monolithes (en mg.kg ⁻¹).....	235
Tableau E.1 : Composition en éléments majeurs par mesure EDX.....	239

Liste des abréviations

BBE	: Béton Bitumineux à l'Emulsion
BBSG	: Béton Bitumineux Semi-Grenu
BTEX	: Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes
BTP	: Bâtiment et Travaux Publics
CEN	: Comité Européen de Normalisation
CNA	: Capacité de Neutralisation Acide
CNB	: Capacité de Neutralisation Basique
DIN	: Deutsches Institut für Normung (Institut Allemand de Normalisation)
DRX	: Diffraction des Rayons X/Diffractomètre à Rayons X
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (microanalyse aux rayons X dispersive en énergie)
EN	: European Norm (Norme Européenne)
ETMM	: Eléments traces métalliques et métalloïdes
FEP	: Fluorinated Ethylene Propylene
GE	: Grave-Emulsion
HAP	: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
ICP	: Inductively Coupled Plasma (Plasma à couplage inductif)
LDS	: Lixiviation Dynamique des Surfaces
LQ	: Limite de Quantification
LTST	: Long Term Static Test
MEB	: Microscopie d'Emission à Balayage
MIDND	: Mâchefer d'Incinération de Déchets Non-Dangereux
MS	: Mass Spectroscopy (Spectroscopie de Masse)
MTLH	: Matériau Traité au Liant Hydraulique
NEN	: NEderlandse Norm (Norme néerlandaise)
OES	: Optical Emission Spectroscopy (Spectroscopie d'émission optique)
PCB	: PolyChloroBiphényle
PTFE	: PolyTétraFluoroEthylène
RPC	: Règlement Produits de Construction
SDR	: Substance Dangereuse Règlementée
SI	: Indice de saturation
TC	: Technical Comity (Comité technique)
TR	: Technical Report (Rapport technique)
TS	: Technical Specification (Spécification technique)

INTRODUCTION

Dans un contexte de respect de l'environnement, beaucoup de solutions sont mises en place afin de réduire la consommation d'énergie, de matière, et les déchets. Ainsi, l'économie circulaire s'est grandement développée ces dernières décennies dans plusieurs industries. En particulier dans la construction, de nouveaux matériaux conçus à partir de sous-produits industriels ou de déchets ont fait leur apparition. L'arrivée de ces matériaux alternatifs aux propriétés physiques et mécaniques similaires à celles des matériaux conventionnels naturels permet une valorisation de matières inutilisées jusque-là.

Cependant, dans leur utilisation primaire, certains matériaux alternatifs (les matériaux de recyclage principalement) ont pu être en contact avec différentes substances apportées par l'air, l'eau et l'activité humaine, et peuvent les avoir accumulées. Par leur composition, d'autres matériaux alternatifs peuvent contenir des substances qui pourraient être libérées. Ainsi, leur réutilisation dans le domaine de la construction impose de vérifier qu'ils ne libèrent pas ces substances de manière nocive pour l'environnement. L'eau représente un des principaux moyens par lesquels ces substances peuvent être rendues mobiles. On parle alors de lixiviation du matériau : au contact d'eaux souterraines ou météoriques, certaines substances vont se dissoudre. Lors du ruissellement de ces eaux, les substances vont être emportées et peuvent alors devenir un danger pour la vie environnante.

Ce problème est abordé depuis des décennies dans de nombreux pays, où de multiples études scientifiques ont été menées, et des réglementations et des normes ont été développées dans l'objectif de s'assurer que la valorisation des matériaux alternatifs peut s'effectuer dans le respect de l'environnement. Au niveau européen, les premières normes de lixiviation développées l'ont été pour statuer sur les performances environnementales des déchets.

La Directive Produits de Construction (DPC) [1] adoptée par le Parlement Européen en 1989 a établi les premières bases d'un cadre de déclaration des performances des produits de construction. Cette Directive a proposé une première approche harmonisée pour pouvoir traiter le risque de relargage de substances dangereuses (exigence n°3). Ainsi, la Commission Européenne a mandaté en 2005 le Comité Européen de Normalisation pour définir des normes d'essais visant à caractériser l'émission de substances depuis les produits de construction, menant à la création du comité technique CEN/TC 351 : « Produits de construction : Evaluation de l'émission de substances dangereuses ». En 2013, l'entrée en vigueur du Règlement Produits de Construction (RPC) [2], visant à mieux encadrer la mise sur le marché européen des matériaux de construction, a mis de nouveau en avant le besoin d'accélérer le développement des normes de lixiviation adaptées, horizontales et harmonisées pour l'ensemble de l'Union Européenne. Cela a amené à la publication en 2024 de deux normes européennes : la norme NF EN 16637-2, lixiviation dynamique des surfaces, adaptée aux produits de construction monolithiques ; et la norme NF EN 16637-3, percolation à courant ascendant, adaptée aux produits granulaires et perméables.

En parallèle, en France, le Cerema a publié en 2011 un guide destiné à l'évaluation environnementale des matériaux alternatifs pour une utilisation en technique routière. Ce guide fournit toute une méthodologie, accompagnée de normes de lixiviation et d'analyses auxquelles se référer, et de seuils limites de relargage adaptés au contexte d'utilisation du matériau. Depuis, ce document a été décliné en plusieurs guides propres à différents types de matériaux alternatifs (mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, laitiers de sidérurgie, déchets issus de la déconstruction du BTP...). La plupart du temps, l'application de ces guides s'appuie sur des normes de lixiviation en batch de la série NF EN 12457, initialement prévues pour la caractérisation de déchets.

Les normes proposées au niveau européen diffèrent alors de la norme de lixiviation en batch utilisée communément en France :

- Par les résultats obtenus : les essais européens permettent une meilleure compréhension des mécanismes de lixiviation qui ont lieu dans le matériau caractérisé et représentent mieux les conditions réelles d'utilisation du matériau.
- Par la durée des essais : tandis que l'essai de lixiviation en batch dure 24 h, les autres essais peuvent durer jusqu'à 64 jours.
- Par la forme du matériau : tandis que le matériau doit être concassé pour l'essai de lixiviation en batch, les autres essais permettent des matériaux de granulométrie plus grossière, ou monolithiques.

De plus, alors qu'au niveau français, seuls les matériaux alternatifs sont soumis à des essais de lixiviation, afin de répondre pleinement aux exigences du RPC, les normes européennes se veulent applicables à tout produit de construction, incluant également les matériaux traditionnels tels que les roches naturelles.

C'est dans ce cadre que cette thèse se place. Afin de s'adapter à l'arrivée des nouveaux protocoles européens, l'industrie des granulats et l'industrie et les entrepreneurs du secteur des infrastructures de mobilité et de l'aménagement urbain (représentés respectivement par les organisations professionnelles UNPG et Routes de France) se sont alors associés au L2MGC afin de répondre aux questions suivantes :

- Quels résultats obtient-on sur les matériaux naturels et alternatifs habituellement utilisés dans le domaine de la construction en France, en se servant des nouvelles normes européennes ?
- Est-il possible de raccourcir la durée des essais européens ou de trouver des alternatives plus courtes tout en gardant des résultats fiables et en lien avec ces essais ?

Pour tenter de répondre à ces problématiques, les objectifs scientifiques et techniques de cette thèse sont :

- De mettre en place les différents essais de lixiviation et des essais complémentaires (d'analyse et de caractérisation) au sein du L2MGC ;
- D'établir une base de données sur le comportement à la lixiviation des produits français avant et après leur incorporation dans les matériaux de construction, notamment à partir des normes européennes ;
- De comprendre les phénomènes liés au relargage de différentes substances, et observer l'existence ou non de tendances propres au type et à la forme des matériaux ;
- De comparer les nouveaux essais de lixiviation européens entre eux et avec l'essai de lixiviation en batch, afin d'éventuellement trouver des liens entre leurs résultats respectifs, notamment par le biais de corrélations empiriques ;
- De développer des modèles numériques (de couplage géochimie/transport) afin de prédire les résultats des essais de lixiviation européens ;

Ce mémoire comporte cinq parties :

- D'abord, une revue bibliographique présente les aspects théoriques liés aux phénomènes de relargages depuis les matériaux de constructions, naturels et alternatifs. Elle propose également un récapitulatif des actions réglementaires et normatives liées à l'évaluation des performances environnementales des produits de construction, au niveau national et au niveau européen ;
- Le deuxième chapitre présente le panel de matériaux étudiés dans cette étude et leurs caractéristiques principales, ainsi que le programme expérimental conduit au laboratoire :

essais de caractérisations physico-chimiques, essais de lixiviation, analyses, et sélection des substances suivies ;

- La troisième partie porte sur les résultats des caractérisations physico-chimiques visant à mieux connaître les matériaux étudiés et leur composition, dans le but d'apporter des outils pour la compréhension des phénomènes de lixiviation ;
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats des essais de lixiviation, à leur interprétation et à l'étude des tendances dans les mécanismes de relargage ;
- La cinquième et dernière partie porte sur l'étude des corrélations empiriques entre les résultats des différents essais de lixiviation, dans le but de proposer des solutions pour raccourcir les essais européens. Elle présente également les résultats obtenus avec le modèle de couplage géochimie - transport développé à l'aide du logiciel GEMS à partir des résultats expérimentaux ;

L'étude se concentre sur le relargage de substances dangereuses réglementées inorganiques dans un panel de matériaux qui se veut représentatif de ce qui est utilisé actuellement en France.

La Figure 1 présente l'approche méthodologique employée dans ces travaux.

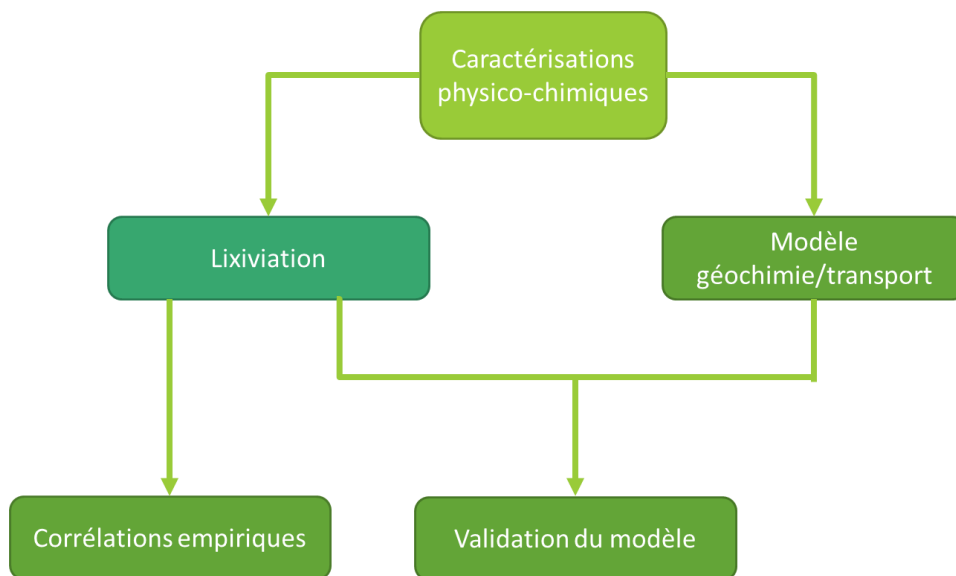


Figure 1 : Approche méthodologique

Chapitre I : Etude Bibliographique

Dans le cadre du développement de l'économie circulaire, le domaine de la construction vise à utiliser de plus en plus de matériaux recyclés pour remplacer les matières naturelles. Le résultat qui en sort est double, permettant ainsi de diminuer l'utilisation de ressources naturelles mais aussi la consommation d'espace pour le stockage de déchets. Cependant, ces matériaux alternatifs peuvent être une source de pollution pour l'environnement dans lequel ils sont placés. Ainsi, depuis plusieurs dizaines d'années, on observe le développement de nouvelles réglementations accompagnées par de nombreux projets de recherche ayant pour but de caractériser le comportement à la lixiviation de matériaux de construction.

Ces derniers comprennent une vaste variété de produits de compositions et propriétés physico-chimiques variées et adaptées à différents scénarios de mise en œuvre, et donc des comportements à la lixiviation propre à chaque matériau. Il est donc intéressant d'étudier quels sont les mécanismes et phénomènes impliqués dans le relargage de substances, en particulier celles considérées comme dangereuses pour l'Homme ou la nature, afin de prévoir, voire empêcher la contamination de l'environnement dans lequel est placé le matériau. La bonne compréhension du comportement à la lixiviation d'un produit permet également d'établir les limites pour son utilisation sans risque. Des réglementations et normes ont donc été développées dans de nombreux pays afin d'accompagner l'évaluation de ce risque de relargage de substances potentiellement dangereuses, en particulier en Europe où des essais normalisés sont appliqués, d'abord pour la valorisation de déchets et sous-produits industriels en matériaux de construction alternatifs, mais également pour l'utilisation de ces matériaux selon l'environnement visé.

I.1. Le relargage

I.1.1. Les mécanismes de relargage

Le relargage des substances est dépendant de beaucoup de facteurs. Un même composé pourra ne pas du tout être relargué dans certaines conditions, et l'être complètement dans d'autres. De plus, il existe plusieurs mécanismes de relargage, et certains sont plus importants que d'autres selon le type de matériau.

Un matériau mis en œuvre étant un système qui évolue, le relargage de substances peut aussi évoluer au fil du temps. Il est donc très utile de recueillir un maximum d'informations sur le comportement des espèces selon les conditions auxquelles elles sont soumises, afin de prévoir ce relargage.

Les mécanismes de lixiviation et facteurs d'influence sont détaillés dans des articles de revue [3], [4], [5] qui feront l'objet des parties suivantes.

I.1.1.1. Les différents mécanismes

Les matériaux de construction sont soumis à des lessivages en surface ou à des circulations d'eau traversant les sols (eaux météoriques ou de nappes). Cette eau va emporter avec elle différentes espèces qu'elle rencontre lorsqu'elle entre en contact avec le matériau, et réciproquement, laisser d'autres espèces sur son passage. Ces échanges se font majoritairement selon les mécanismes physiques (de transport) et chimiques suivants (Figure 2) :

- le lessivage
- l'advection et percolation
- la diffusion
- la dissolution/précipitation
- l'adsorption/désorption

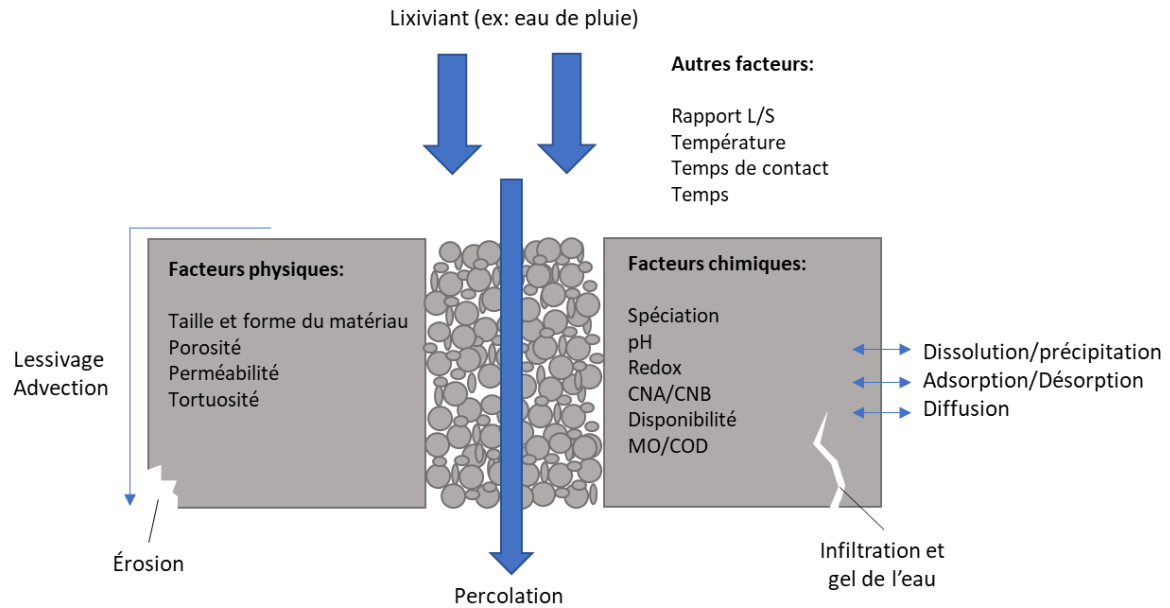


Figure 2: Principaux mécanismes et facteurs influençant le relargage dans des matériaux granulaires et monolithiques

Chacun de ces mécanismes peut être prépondérant selon plusieurs facteurs présentés plus bas. Ainsi, la percolation sera l'un des principaux mécanismes dans des matériaux granulaires et des matériaux perméables, alors que pour un matériau monolithique peu perméable, on observera l'importance de la diffusion.

L'advection et percolation

L'advection correspond à l'entraînement de particules avec le mouvement de l'eau. C'est un phénomène de transport physique qui a lieu dès qu'un écoulement se situe au contact d'une surface. Il participe à l'érosion du matériau. Lorsque l'écoulement de l'eau s'effectue au travers du matériau, on parle alors de percolation. La percolation correspond à une infiltration de l'eau dans le matériau. C'est un mécanisme de transport par advection important dans les matériaux perméables, poreux et granulaires. L'eau passant dans un matériau par percolation est en contact avec une plus grande surface spécifique que si elle ne circulait qu'autour de celui-ci. La surface d'échange entre elle et le matériau est donc importante.

Le lessivage

Lors de sa fabrication ou au cours de son utilisation, un matériau de construction peut être couvert d'une couche composée d'éléments solubles ou qui se détachent facilement de la matrice par exemple par la précipitation ou la cristallisation de sels. Cette couche est lessivée dès les premiers contacts avec les eaux de lixiviation, ce qui a pour effet d'augmenter rapidement la concentration en espèces présentes dans cette couche dans les premiers lixiviats, qui diminuera fortement pour les lixiviats suivants. Le lessivage a lieu à la surface du matériau. Chronologiquement, c'est le premier mécanisme physique de lixiviation dans un matériau de construction.

La diffusion

La diffusion, à la différence de l'advection, correspond au déplacement des espèces chimiques dans l'eau en l'absence d'écoulement. Ce mouvement se produit en raison des gradients de concentration chimique qu'il peut y avoir entre le milieu intérieur et extérieur au matériau. En effet, l'eau qui s'infiltré dans un matériau (par les pores par exemple) va se charger localement en substances présentes dans le matériau, et aura donc des concentrations plus élevées en ces substances que l'eau extérieure. Afin d'équilibrer ces différences de concentration, on observe le déplacement des

substances vers l'eau extérieure, qui sera plus facilement emportée dans les sols que l'eau infiltrée dans le matériau. Cela se fait à une vitesse limitée et peut donc ralentir le relargage de polluants. Ce phénomène est prépondérant dans les matériaux monolithiques peu perméables.

La dissolution/précipitation

La dissolution, et son inverse, la précipitation, sont des mécanismes chimiques qui dépendent fortement des espèces et d'autres facteurs. Une espèce soluble peut être solubilisée dans l'eau jusqu'à une certaine concentration de saturation. Cette concentration limite peut diminuer ou augmenter selon le pH, la température, le potentiel redox, et l'espèce considérée. Si une solution est saturée en une espèce et que sa concentration limite de saturation diminue à cause d'une évolution des paramètres, on observe alors une précipitation de l'espèce, qui sera alors plus difficilement relarguée.

La sorption

Les phénomènes de sorption, comprenant l'adsorption, et son inverse, la désorption, sont également des mécanismes chimiques. Ces phénomènes surviennent lorsqu'une espèce dans l'eau rencontre une surface solide avec laquelle se forment des interactions ou des liaisons chimiques faibles pour l'adsorption, et lorsque ces liaisons se rompent pour la désorption. Ils dépendent fortement de la température : dans la plupart des cas, à température élevée, la désorption est favorisée, tandis qu'à température faible l'adsorption est favorisée. Ces mécanismes dépendent également du pH et de la nature de la surface et de l'espèce impliquées.

1.1.1.2. Les facteurs influençant le relargage

De nombreux facteurs physiques et chimiques, internes ou externes au matériau vont conditionner le relargage de substances et vont influencer les mécanismes présentés plus haut. Les facteurs cités ci-dessous ne constituent pas une liste exhaustive.

1.1.1.2.a. Paramètres physiques

Les paramètres physiques qui influencent le relargage sont généralement liés à la morphologie du matériau (dimensions, forme, etc...) et ont généralement un rapport avec la surface de contact entre le liquide de lixiviation et le solide lixivié. On parle de surface spécifique. Plus la surface spécifique est grande, plus il y a d'échanges entre le solide et le liquide, et plus le relargage est important.

Matériau granulaire/monolithique

Comme expliqué plus haut, le type de matériau joue un rôle important sur les principaux mécanismes qui lui seront appliqués.

Un matériau monolithique ne subira pas (ou peu) de percolation. Il y aura un phénomène d'advection autour du matériau qui emportera les espèces présentes à sa surface. Les espèces se trouvant dissoutes dans le réseau poral du matériau ne pourront être relarguées que par diffusion.

Un matériau granulaire subira une percolation importante compte tenu de la forte surface spécifique, et le phénomène de diffusion n'aura qu'un faible rôle dans le relargage de substances depuis ce matériau s'il présente une granulométrie faible [6].

Matériau granulaire : taille des particules

Particulièrement pertinente pour les matériaux granulaires, la taille des particules joue un rôle sur le relargage depuis l'intérieur des grains. Plus les grains ont de petites dimensions, plus le relargage sera important, car le chemin de l'eau depuis l'intérieur du grain jusqu'à sa surface est plus court. Plusieurs études ont montré l'influence de la granulométrie sur le comportement à la lixiviation [6], [7], [8]. De plus, les différentes fractions granulaires d'un même échantillon peuvent, en particulier dans les matériaux hétérogènes, avoir des compositions et des comportements à la lixiviation différents [9].

Enfin, si une réduction granulométrique a lieu avant un essai de lixiviation (par concassage ou par broyage), de nouvelles surfaces à l'origine protégées par une couche relativement inerte (gangue dans les granulats issus de laitiers, couches d'hydroxydes de fer et d'aluminium, de carbonates et sulfates peu solubles dans les MIDND) pourront être directement accessibles au lixiviant, et induire un relargage plus important, et donc surestimé.

Matériau monolithique : taille et forme

Pour un matériau monolithique, la taille et la forme jouent également un rôle important dans le relargage de substances. Plus le matériau est volumineux, moins la surface spécifique sera élevée. Un matériau avec une surface lisse aura également moins d'échanges avec le lixiviant qu'un matériau avec une surface accidentée.

Porosité

La porosité d'un matériau influence la vitesse de relargage. La porosité a pour effet d'augmenter la surface spécifique. De plus, l'eau s'infiltre plus facilement dans un matériau poreux que non-poreux. Le nombre, la forme et la taille des pores et surtout leur connectivité qui se traduit par une perméabilité du matériau plus ou moins grande jouent un rôle important vis-à-vis du transport des espèces chimiques [4].

Perméabilité et tortuosité

La perméabilité représente la capacité du matériau à se laisser infiltrer par l'eau. Un matériau perméable subira une percolation importante. À l'inverse, un matériau monolithique étant généralement peu perméable, l'eau de lixiviation coulera autour de lui plutôt qu'à travers, réduisant la surface de contact liquide/solide. La perméabilité d'un matériau est directement liée à sa porosité et à sa tortuosité. Cette dernière correspond au rapport de la longueur du chemin que prend une espèce pour diffuser d'un point du matériau à un autre avec la distance en ligne droite entre ces deux points. Par ailleurs, plus la tortuosité est élevée, plus le relargage par diffusion est limité. Enfin, certains matériaux présentent des affinités avec le lixiviant plus ou moins fortes : par exemple, un matériau comportant du liant hydrocarboné sera moins pénétré par l'eau qu'un matériau comportant du liant hydraulique (pour des porosités similaires).

La sensibilité à l'érosion

L'érosion a pour effet d'augmenter la surface de contact liquide/solide. De plus, elle retire la couche déjà lixiviée, qui relargue donc moins de substances, pour laisser place à une nouvelle couche « fraîche ». On observera donc un relargage plus important pour un matériau sensible à l'érosion.

1.1.1.2.b. Paramètres chimiques

Les paramètres chimiques qui influencent le relargage ont un rapport avec la diffusion, la dissolution ou l'adsorption, et dépendent également fortement des espèces et de leur spéciation.

Spéciation chimique

La spéciation chimique représente les différentes formes que peut prendre un élément chimique et leurs proportions dans un milieu donné, solide, liquide ou gazeux. En effet, un élément peut avoir un grand nombre de formes selon son degré d'oxydation, sa capacité à se complexer avec d'autres espèces, ou sa structure moléculaire. La spéciation dépend grandement du pH, du potentiel redox et des autres espèces présentes dans le milieu.

Chaque forme a une solubilité et des interactions différentes avec le milieu. Ainsi, certaines formes seront relarguées facilement tandis que d'autres seront retenues.

La spéciation joue également un rôle sur la toxicité d'un élément. La toxicité est propre à une forme de l'élément, et l'élément n'est pas forcément toxique sous toutes ses formes.

Il paraît donc très utile de connaître et comprendre la spéciation des différentes espèces afin de pouvoir prévoir le relargage des substances et leur dangerosité [9], [10], [11].

pH

Il existe beaucoup d'études montrant l'impact que peut avoir le pH sur le relargage de substances. Le pH est souvent considéré comme le facteur principal influençant la dissolution et la sorption, et en particulier le relargage des espèces métalliques et métalloïdes, et leurs composés.

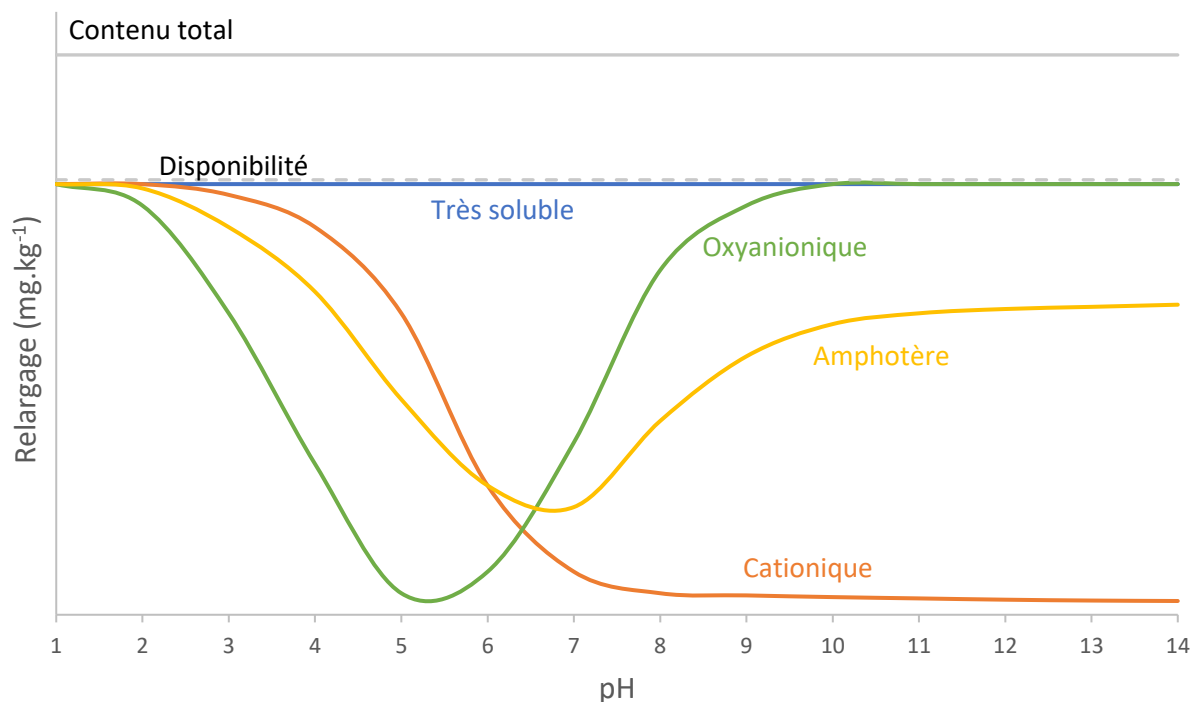


Figure 3 : Comportement général de groupes d'espèces en fonction du pH, disponibilité et contenu total [4], [12]

Des essais sur l'influence du pH ont permis de montrer que les courbes de relargage en fonction du pH sont similaires pour des groupes d'éléments : les sels et les éléments très solubles, les espèces cationiques, les espèces anioniques, et les espèces amphotères. Les courbes présentées (Figure 3) sont les allures générales pour ces espèces [4], [12]. Le relargage de sels peu réactifs et très solubles (chlorures, sels de sodium, etc...) ne dépendra pas du pH ; tandis que les espèces métalliques cationiques (formant souvent des ions au deuxième degré d'oxydation) présenteront un maximum de relargage à pH acide, avec un minimum à pH neutre/légèrement basique ; les espèces anioniques (certains oxydes et hydroxydes métalliques, et sulfates) présenteront un maximum de relargage à pH basique et un minimum à pH acide ; et les espèces amphotères présenteront un comportement intermédiaire avec un minimum de relargage à pH neutre et deux maximum à pH acide et basique.

Selon le type de matériau étudié, la substance d'intérêt et l'influence des autres paramètres, l'allure des courbes peut cependant varier (par exemple, présence d'ettringite, de surfaces favorisant l'adsorption, etc...).

L'intensité des courbes peut varier selon les espèces à cause des autres facteurs qui entrent en compétition pour conditionner la dissolution, tels que le potentiel redox, ou le carbone organique dissous.

De nombreux éléments jouent un rôle sur le pH du lixiviant : la composition initiale du matériau, s'il est alcalin ou non ; le pH initial de l'eau de lixiviation ; la composition des sols autour du matériau ; la

présence d'êtres-vivants (microflore, végétation) produisant du CO_2 , etc... Des réactions changeant le pH peuvent également avoir lieu à l'intérieur du matériau.

Du fait de son importance dans le relargage d'éléments traces, l'influence du pH sur la lixiviation a été fortement étudiée [8], [13], [14], [15].

Capacité de neutralisation acide/basique (CNA et CNB)

Les capacités de neutralisation acide et basique correspondent à la quantité d'acide ou de base nécessaire pour modifier le pH du lixiviat. Les réactions qui s'effectuent entre les espèces présentes dans le matériau et le lixiviant contribuent à la stabilisation du pH. À partir d'une certaine quantité d'acide ou de base, il n'y a plus suffisamment d'espèces présentes pour que ces réactions maintiennent le pH, et on a donc une modification de ce dernier [14], [16], [17], [18]. La CNA et la CNB sont des paramètres propres à chaque matériau.

Potentiel redox et réactions d'oxydo-réduction

Le potentiel redox permet de prévoir sous quel degré d'oxydation sont présentes les espèces. Le potentiel redox est un paramètre difficile à contrôler expérimentalement, mais son influence sur le relargage n'en reste pas moins importante. Les espèces métalliques sont en général plus solubles lorsque leur degré d'oxydation est élevé. Cependant, les oxydes de fer se solubilisent lorsqu'ils sont réduits, libérant les autres espèces métalliques et oxyanioniques qu'ils retiennent [19].

Les réactions d'oxydo-réduction sont les réactions qui modifient ce degré d'oxydation. Ces réactions sont généralement limitées par leur cinétique [14], [20], [21], [22], [23].

Complexation

La complexation d'une substance avec les autres espèces environnantes joue un grand rôle sur le relargage et la rétention de cette substance. On distingue deux types de complexation : avec la matière organique et avec les espèces inorganiques.

La matière organique présente en grande quantité dans les sols, dans le lixiviant et dans certains matériaux peut influencer le relargage de substances. Les métaux forment facilement des complexes avec la matière organique. La matière organique est partagée, en fonction de la nature des espèces organiques présentes, sur le solide et dissoute dans la phase liquide. Ainsi, une espèce ayant des affinités avec la matière organique, pourra être plus facilement relarguée si elle s'associe à la matière organique dissoute, ou bien retenue si elle s'associe à la matière organique solide présente dans le matériau [4], [14], [19].

Les deux principales familles de composés organiques dissous jouant un rôle dans le relargage de substances sont celles des acides fulviques et des acides humiques [14], [22]. Ceux-ci présentent de fortes affinités avec les cations métalliques (notamment avec le cuivre ou l'antimoine) et augmentent grandement leur mobilité.

La complexation avec la matière inorganique dans les matériaux de construction comprend principalement la complexation avec certains sels (comme les chlorures) et la complexation avec les surfaces d'hydroxydes de fer et d'aluminium souvent présentes dans ces matériaux [9], [16], [22]. Ces surfaces adsorbent facilement les cations métalliques, empêchant leur relargage. Les réactions d'adsorption ont généralement lieu à pH neutre/légèrement basique. Cependant, ces hydroxydes métalliques n'étant stables que dans des conditions oxydantes (le fer et l'aluminium doivent se trouver au degré (III) d'oxydation), lorsque le milieu est réduit, on observe alors leur dissolution, accompagnée par le relargage de toutes les espèces qui y étaient adsorbées.

Sur les surfaces d'hydroxydes de fer (et probablement également sur celles d'hydroxydes d'aluminium), à partir d'une certaine concentration adsorbée, on peut observer une précipitation de

surface des espèces adsorbées. Il est estimé que ce phénomène arrive lorsque la concentration de l'espèce dépasse $1/10^e$ de la concentration de solubilité et plus de la moitié de sites de sorption sont occupés par cette espèce [24].

Disponibilité et contenu total

La disponibilité d'une espèce correspond à la quantité lixiviable maximale, généralement obtenue à pH acide (entre 2 et 4) pour la plupart des espèces. Il convient de noter que pour certaines espèces (en particulier les métaux formant des oxyanions) la disponibilité peut se situer à pH neutre/basique [14], [25]. Dans une utilisation normale, le matériau ne pourra pas relarguer plus que la quantité disponible d'une espèce. Il est important de noter que puisque la disponibilité représente une quantité maximale, les SDR sont généralement relarguées en quantités moindres en conditions réelles. Cependant, ce n'est pas le cas des sels peu réactifs et très solubles (sels de chlorures par exemple) dont la quantité relarguée correspond très souvent à la disponibilité (atteinte généralement rapidement). Dans ce cas spécifique, la disponibilité s'approche également du contenu total.

Le contenu total représente la quantité totale, lixiviable ou non, d'une espèce dans le matériau. Cette valeur est obtenue soit par fluorescence X, soit par digestion acide (afin de dissoudre le matériau). Ce paramètre ne joue qu'un rôle limité dans le relargage des éléments, qui dépend beaucoup plus d'autres paramètres [4].

La différence entre contenu total et disponibilité est représentée dans la Figure 3.

Composition du lixiviant

En lien avec les différents facteurs discutés ci-dessus, la composition du lixiviant est également importante (pH, matière organique, etc...).

La présence d'oxygène peut amener une oxydation de certains éléments tandis que la présence de dioxyde de carbone dissout peut amener une acidification du milieu, et une carbonatation de certains matériaux (comme les matériaux cimentaires) [4], [5].

La concentration en sels dans l'eau joue également un rôle : les métaux forment facilement des complexes solubles avec des ions tels que les halogénures ou les ions hydroxydes [5], [26].

Bien que, dans un milieu naturel, le lixiviant soit de l'eau, sa composition et son pH peuvent varier selon l'environnement.

1.1.1.2.c. Autres paramètres

Rapports L/S et L/A

Le rapport liquide/solide (L/S) correspond au rapport entre le volume de lixiviant et la masse du matériau lixivié. Le rapport liquide/surface (L/A) correspond quant à lui au rapport entre le volume de lixiviant et la surface du matériau. Ce sont des paramètres importants dans le relargage de SDR, en fort lien avec la dissolution des espèces. S'il n'y a pas beaucoup de liquide, on peut voir apparaître rapidement un phénomène de saturation et donc une limitation du relargage. Au contraire, si une grande quantité de lixiviant entre en contact avec le matériau, on ne verra pas de saturation apparaître. D'autre part, si le relargage d'une espèce est régi par sa disponibilité, le rapport L/S n'a que très peu d'influence.

D'un point de vue pratique, au niveau du laboratoire, il est nécessaire de choisir le rapport L/S (ou L/A) avec précaution : en effet, un rapport trop petit entraînera une saturation trop rapide, et donc une sous-estimation du relargage, tandis qu'un rapport trop grand pourrait trop diluer le milieu, et le relargage pourrait devenir impossible à quantifier, car les concentrations seraient trop faibles.

Température

La température influence fortement les phénomènes de dissolution et d'adsorption. Certaines réactions dépendent aussi de la température, et s'effectueront plus ou moins rapidement.

De plus, les changements d'état de l'eau interstitielle dus aux variations de température (notamment autour de 0°C) ont tendance à dégrader la matrice créant des fissures qui pourront alors laisser une plus grande quantité d'eau s'infiltrer [4], [5].

Temps de contact

Le temps de contact correspond au temps pendant lequel un même volume de liquide reste en contact avec le matériau. Il conditionne aussi la saturation du lixiviant. Si un volume de lixiviant est susceptible d'arriver à saturation du fait de sa faible quantité, selon le temps qu'il restera en contact avec le matériau, il arrivera ou non à saturation.

De plus le temps de contact joue un rôle lors de phénomènes et réactions lents tels que la diffusion ou des réactions d'oxydo-réduction. Ces phénomènes ne pourront aboutir à un équilibre si le temps de contact est trop court.

Il est admis qu'un temps de contact de 48h entre un lixiviant et un matériau de granulométrie inférieures à 2 mm suffit pour atteindre l'équilibre, la diffusion étant très limitée à cette taille [3], [19], [27].

Vieillessement du matériau

Le temps à long terme exerce évidemment une influence sur l'altération du matériau et donc sur le relargage de substances. Tous les paramètres cités précédemment évoluent au cours du temps, et le matériau se dégrade (érosion, fissuration, etc...) laissant au lixiviant l'accès à des zones qu'il ne pouvait atteindre avant.

I.1.2. Les substances relarguées

Lors de l'utilisation d'un matériau pour un ouvrage de construction, une partie des substances qui y sont présentes peuvent migrer dans l'air, l'eau et les sols et sont potentiellement un danger pour l'environnement. Ces substances peuvent être inorganiques ou organiques. Toutes n'ont pas forcément un impact avéré sur l'environnement. De plus, si certaines ne sont nocives que pour l'environnement, d'autres sont également toxiques pour la santé humaine, rendant encore plus importante la nécessité de limiter leur relargage.

L'étude de l'impact environnemental des matériaux par essais de lixiviation se concentre sur le relargage de polluants dans l'eau.

I.1.2.1. Les substances inorganiques

Une majorité des substances relarguées sont inorganiques pour la plupart des matériaux de construction à l'exception des matériaux bitumineux routiers. Cela s'explique d'abord par la composition des matériaux de construction étudiés ici, qui est principalement minérale.

Selon l'environnement du produit de construction, et en particulier les conditions de pH, de potentiel électrochimique et de température, on observe la formation d'espèces plus ou moins solubles dans l'eau.

Une grande partie des substances inorganiques sont constituées par des éléments métalliques. On inclut dans cette catégorie les métaux et métalloïdes et leurs composés. Pour certains de ces éléments, il suffit de traces relarguées dans l'eau pour entraîner des répercussions sur l'environnement.

Parmi les substances inorganiques potentiellement relarguées par un matériau de construction, on retrouve également les halogénures et en particulier les chlorures et fluorures. Bien que communs dans la nature, ces ions, lorsqu'ils sont présents en grande quantité, peuvent être nocifs pour la végétation et la faune. De plus, ces anions forment facilement des composés avec d'autres espèces, plus ou moins toxiques et plus ou moins solubles dans l'eau.

Enfin, le relargage des sulfates solubles dans l'eau est lui aussi surveillé.

Chaque substance et élément ayant des propriétés différentes, l'état de l'art sur la compréhension des phénomènes de relargage de chacun est présenté par la suite. On se concentre sur les substances étudiées dans ces travaux, qui correspondent aux substances inorganiques faisant l'objet de limites spécifiées en France lors de la lixiviation d'un matériau de construction [28]. Dans ce chapitre, seuls les paramètres influençant le relargage de ces substances sont abordés.

Arsenic (As)

Suzuki et al. [29] ont étudié le relargage de l'arsenic par des roches métamorphiques et sédimentaires excavées (lors de la construction de tunnels par exemple). Ils ont montré que pour leurs matériaux, l'arsenic est relargué dans l'eau depuis deux fractions différentes : une fraction non spécifiquement liée, et donc très mobile, qui est éliminée dès les premiers contacts entre le matériau et le lixiviant, puis une fraction spécifiquement liée, avec une cinétique de relargage un peu plus lente. Ces deux fractions représentent 2 à 10% du contenu total en arsenic dans ces roches.

Zhang et al. [11] ont montré que la présence de sulfates influençait le relargage de l'arsenic. En effet, les sulfates peuvent être réduits en ions sulfures par des micro-organismes sulfato-réducteurs présents dans la nature. Ces sulfures peuvent alors s'associer à l'arsenic pour former des phases minérales stables et non-solubles (orpiment As_2S_3 , réalgar As_4S_4). Cependant, à partir d'une concentration d'environ 1 mg.L^{-1} en sulfures, Zhang et al. montrent que le relargage d'arsenic augmente avec l'augmentation de la concentration en sulfures, dû à un abaissement du potentiel redox, et donc une stabilisation en solution des espèces thioarsénates ($\text{AsO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$).

Il est aussi admis que la présence de calcium en solution contrôle le relargage d'arsenic à pH légèrement basique (autour de 9), par la précipitation d'arsénates de calcium non solubles [29], [30].

Antimoine (Sb)

Plusieurs études se sont concentrées sur le relargage de l'antimoine depuis les MIDND, car ce sont des matériaux susceptibles de contenir de l'antimoine [10]. Cornelis et al. [21] ont montré que l'antimoine est généralement peu mobile dans un MIDND n'ayant pas subi de traitement. Cependant, la carbonatation du matériau joue un rôle sur le relargage de l'antimoine : en effet, l'antimoine semble être peu solubilisé en présence d'ettringite et de portlandite, phases qui disparaissent avec la carbonatation. En dessous de pH 8, ces auteurs observent un contrôle du relargage d'antimoine par sorption sur des oxydes de fer hydratés. Ils montrent également que dans les MIDND, on peut considérer que tout l'antimoine est présent à l'état d'oxydation (+V). Dijkstra et al. [22] observent dans des MIDND un relargage d'antimoine peu dépendant du pH dans les valeurs basiques, et qui diminue avec une diminution du pH (voir Figure 4), ce qui est typique du comportement d'un oxyanion.

De plus, Verbruggen et al. [31] montrent que l'antimoine est moins mobile en présence de certains composés ferriques ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et FeCl_3) et calciques (CaO et CaCl_2) par la formation, respectivement, de tripuhyte (FeSbO_4) et de roméite. Ces auteurs émettent également l'hypothèse que l'antimoine réagit, de manière similaire au cuivre, avec la matière organique dissoute en solution tels que les acides humiques et fulviques, en formant des complexes stables en solution. Ces complexes

empêchent la précipitation d'espèces minérales et induisent donc une quantité plus grande d'antimoine relargué.

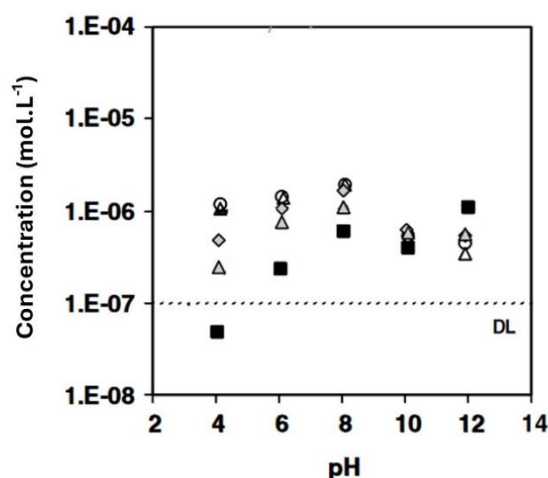


Figure 4 : Relargage d'antimoine en fonction du pH dans des MIDND [22]

Baryum (Ba)

Le baryum est généralement peu soluble du fait de la stabilité des formes dans lesquelles on le trouve le plus communément. La présence de sulfates en solution entraîne une précipitation du baryum, et permet d'inhiber la mobilité de ce dernier [13]. De même, Fällman [32] a montré que la formation de solutions solides de Ba(S,Cr)O₄ participait au contrôle des concentrations relarguées en baryum dans des laitiers d'aciérie. Cependant, le pH de la solution en contact joue un rôle important sur la solubilité du baryum [33]. Plus le pH diminue, plus le baryum est relargué, ce qui représente le comportement au pH attendu pour un cation métallique [4]. La présence de matière organique dissoute ne semble pas avoir de grande influence sur le relargage du baryum, mais elle pourrait, dans certains cas, former des complexes mobiles [33].

Dans des sols alluvionnaires des Flandres en Belgique, Cappuyns [33] montre un relargage cationique pour le baryum (voir Figure 5), qu'il associe à une désorption du baryum à pH acide.

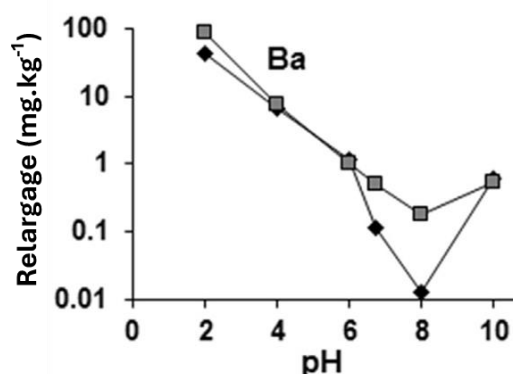


Figure 5 : Relargage de baryum en fonction du pH dans des sols alluvionnaires [33]

Cadmium (Cd)

Le cadmium est peu présent dans les matériaux utilisés dans le domaine de la construction, et son relargage est donc peu étudié.

Dans les MIDND, selon Dijkstra et al. [14], [22], le relargage du cadmium est contrôlé à pH basique (voir Figure 6) par la précipitation sur les surfaces d'hydroxydes de fer et d'aluminium. Il est également contrôlé par la complexation du cadmium avec la matière organique dissoute (acides fulviques et humiques). De plus, une forte concentration en ions chlorures dans le lixiviant permettrait une complexation avec le cadmium, et donc un relargage plus important de ce métal [5].

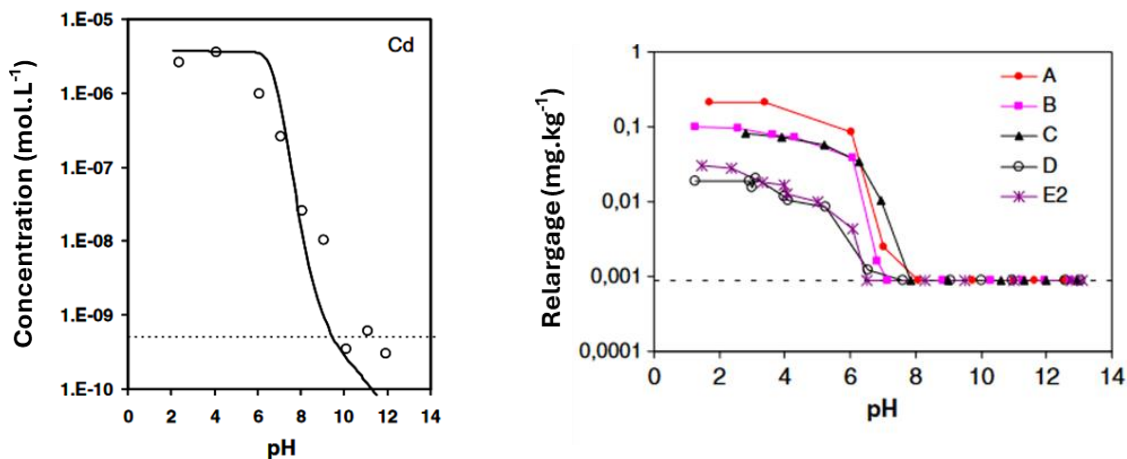


Figure 6 : Relargage de cadmium en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche) et dans des granulats de béton recyclé [9] (à droite)

Chrome (Cr)

Le recyclage des matériaux issus de la déconstruction du BTP peut entraîner le relargage de chrome, notamment lorsqu'il s'agit d'ouvrages d'un certain âge. Kayhanian et al. [34] ont montré que le relargage de chrome depuis des bétons provient principalement du ciment. De plus, Butera et al. [20] remarquent que le chrome est relargué en plus grande quantité depuis les échantillons contenant des matériaux de maçonnerie (céramiques, briques, tuiles...).

Le relargage du chrome depuis des matériaux cimentaires dépend principalement de la carbonatation des matériaux concernés. En effet, dans un matériau cimentaire peu ou pas carbonaté, la présence d'ettringite permet l'encapsulation du chrome, et particulièrement des ions chromates (CrO_4^{2-}), qui, de par leur similarité aux ions sulfates en termes de rayon ionique et de charge, peuvent substituer ces derniers dans les structures cristallines [9], [16], [35]. Lors de la carbonatation l'ettringite se dissout et libère les ions chromates, entraînant leur relargage.

A l'inverse, dans des roches métamorphiques, on observe une augmentation du relargage du chrome à pH basique, en raison de l'absence de mécanismes retenant le chrome (voir Figure 7).

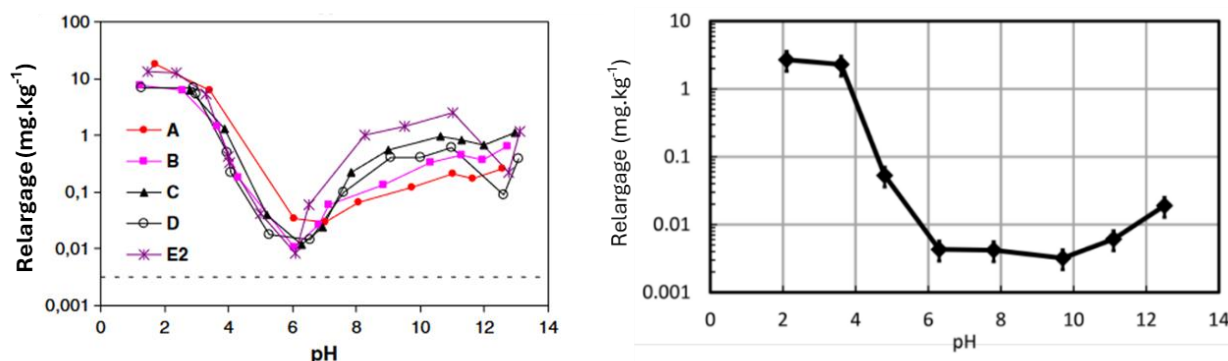


Figure 7 : Relargage de chrome en fonction du pH dans des granulats de béton recyclé [9] (à gauche) et dans des roches naturelles [36] (à droite)

Cuivre (Cu)

À pH alcalin, le cuivre précipite facilement en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [37]. Dans des matériaux cimentaires recyclés, CuO semble également contrôler la solubilité du cuivre [9].

Dans des matériaux cimentaires recyclés, Bestgen et al. [16] observent une diminution du relargage du cuivre avec l'augmentation du taux de carbonatation du matériau. Ce résultat est expliqué par la précipitation potentielle de carbonates de cuivre (tels que $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ou $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). D'autres études indiquent qu'à pH légèrement alcalin, le relargage du cuivre est contrôlé par les phénomènes de sorption sur des surfaces d'hydroxydes de fer [22].

Le cuivre est également l'un des métaux qui a le plus d'affinités avec la matière organique [14], [22]. Ainsi, dans des matériaux présentant plus de matière organique dissoute (tels que des acides humiques), on observera des relargage plus importants [9].

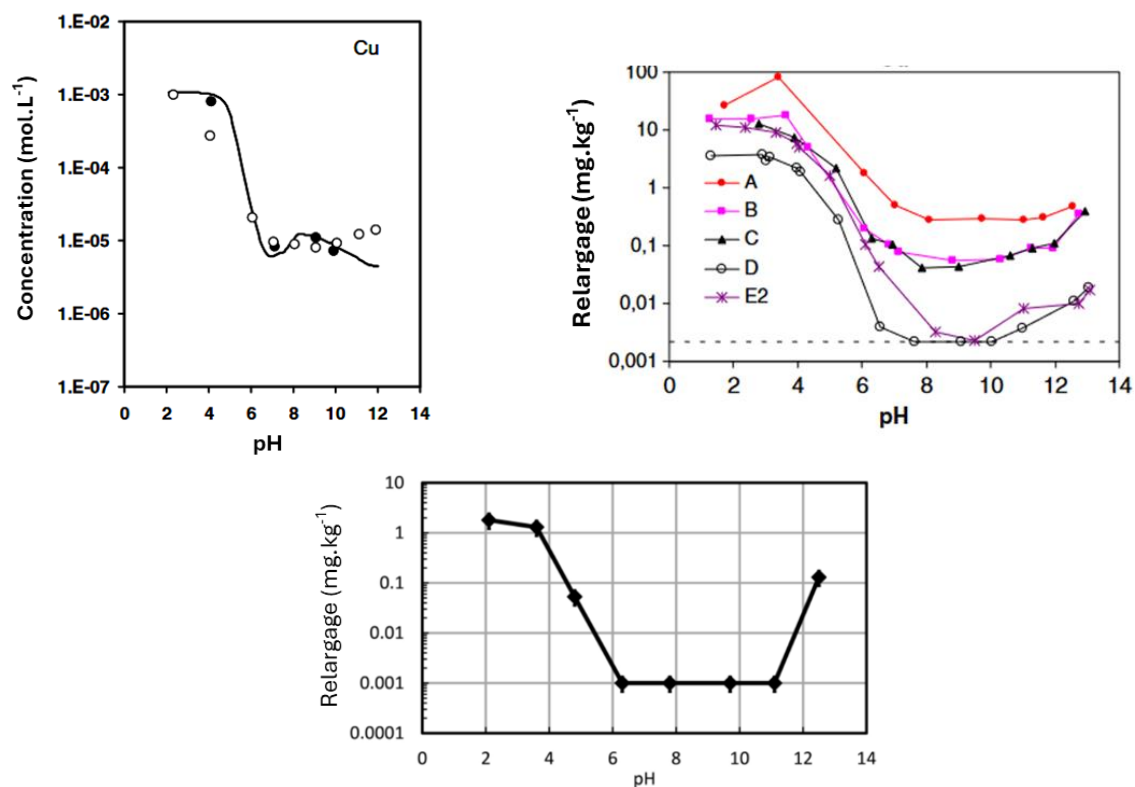


Figure 8 : Relargage de cuivre en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche), des granulats de béton recyclé [9] (à droite), et des roches naturelles [36] (en bas)

Mercure (Hg)

Le mercure est un métal très toxique et écotoxique. Il est de moins en moins utilisé depuis des dizaines d'années, notamment suite à son interdiction dans de nombreux domaines. On ne détecte quasiment jamais de mercure dans les matériaux usuellement employés dans la construction, son comportement à la lixiviation est donc très peu étudié.

Molybdène (Mo)

En solution aqueuse, on retrouve le molybdène surtout sous la forme d'oxyanion MoO_4^{2-} . Cela implique qu'à pH faibles, on observe une diminution du relargage induite par la précipitation de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et de PbMoO_4 [22]. Il est également possible d'observer la précipitation de composés formés avec d'autres cations métalliques (CaMoO_4 , NiMoO_4 , etc...).

De la même manière que les ions chromates, les ions molybdates peuvent substituer les ions sulfates dans l'ettringite, et ainsi être immobilisés partiellement à pH basique dans les matériaux cimentaires. Le relargage du molybdène est alors dépendant de la carbonatation du matériau [9].

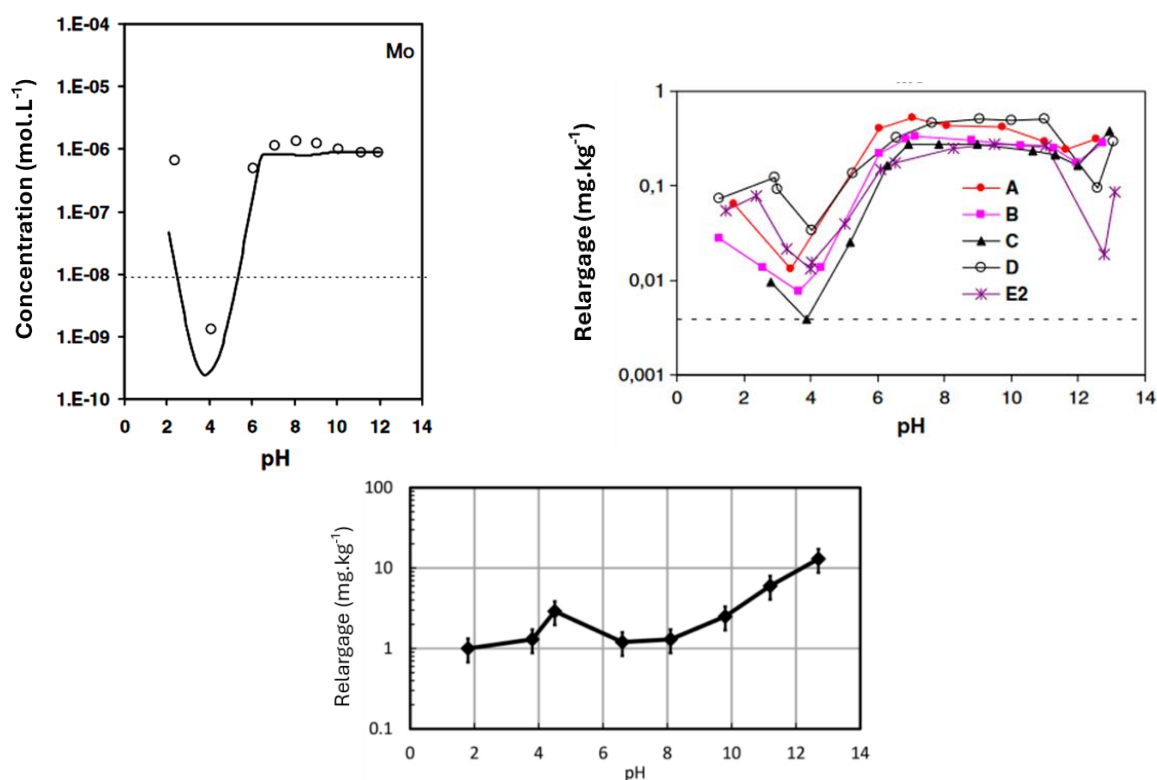


Figure 9 : Relargage de molybdène en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche), des granulats de béton recyclé [9] (à droite), et des roches naturelles [36] (en bas)

Nickel (Ni)

En solution, le nickel est principalement présent sous sa forme ionique Ni^{2+} . Il précipite généralement en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à pH basique [9]. Dijkstra et al. [22] montrent qu'à pH acide/neutre, le relargage du nickel est contrôlé par des phénomènes de désorption lents. Engelsen et al. [9] expliquent le comportement à la lixiviation du nickel dans des matériaux cimentaires recyclés par l'adsorption du nickel sur des surfaces d'hydroxyde de fer, et par la formation d'hydroxydes doubles lamellaires Ni-Al.

Les modèles utilisés par Dijkstra et al. [14] indiquent une influence importante de la matière organique dissoute dans le relargage du nickel depuis des MIDND, en particulier des acides fulviques.

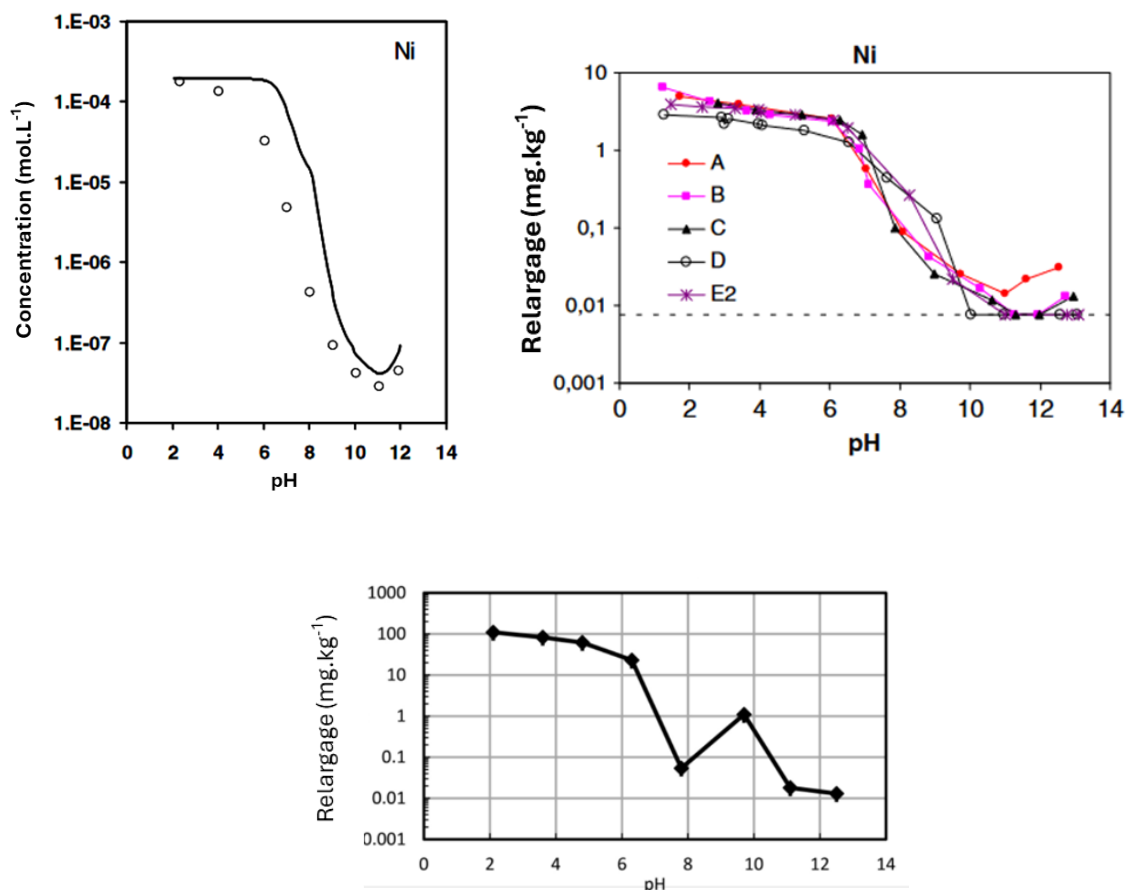


Figure 10 : Relargage de nickel en fonction du pH dans des MIDND [14] (à gauche), des granulats de béton recyclé [9] (à droite), et des roches naturelles [36] (en bas)

Plomb (Pb)

Le plomb présente un comportement amphotère : à pH acide, il est fortement soluble, puis présente un minimum de solubilité autour de 9-10. On observe une nette augmentation de la solubilité à pH > 12 [19], [22], [38], [39].

En solution, on retrouve le plomb principalement sous sa forme ionique Pb^{2+} en milieu acide et sous forme de complexe hydroxo $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ en milieu très basique, ou PbO_2^{2-} par déshydratation du complexe. Il précipite facilement sous forme d'hydroxyde $\text{Pb}(\text{OH})_2$ à pH neutre/basique [26]. La formation de carbonates est également assez commune, notamment au contact du CO_2 atmosphérique, mais elle contrôle généralement moins la solubilité du plomb que son hydroxyde [40]. Enfin, en présence de molybdène, on observe la précipitation de PbMoO_4 à pH neutre [9], [41].

Enfin, il convient de noter que le plomb a des affinités avec la matière organique dissoute et forme facilement des complexes mobiles avec, par exemple, les acides humiques et fulviques [22].

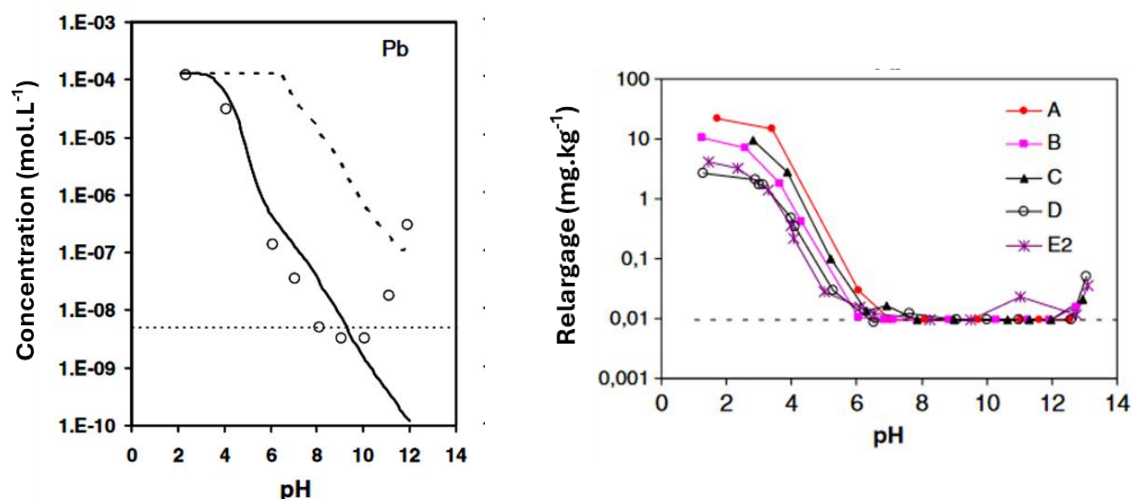


Figure 11 : Relargage de plomb en fonction du pH dans des MIDND [12] (à gauche), et des granulats de béton recyclé [9] (à droite)

Zinc (Zn)

Le zinc est généralement présent sous forme de Zn(OH)_2 , qui a un comportement amphotère : en milieu acide, il se solubilise sous la forme d'ions Zn^{2+} , tandis qu'en milieu basique, on le retrouve dans des complexes hydroxo tels que Zn(OH)_3^- .

Dans les MIDND, le relargage du zinc est induit par deux moyens : d'abord en formant des complexes très mobiles avec la matière organique dissoute et en particulier avec les acides humiques ; puis en formant des composés inorganiques en solution (Zn(OH)_3^- par exemple) [14]. La présence de willémite Zn_2SiO_4 dans les MIDND pourrait également jouer un rôle sur le relargage du zinc [22].

Dans les matériaux cimentaires, la formation de zincates de calcium $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à pH basique permet de fixer le zinc [9]. Bestgen et al. expliquent qu'à pH basique, le relargage du zinc peut également être contrôlé par la présence de zincite ZnO et d'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 [16].

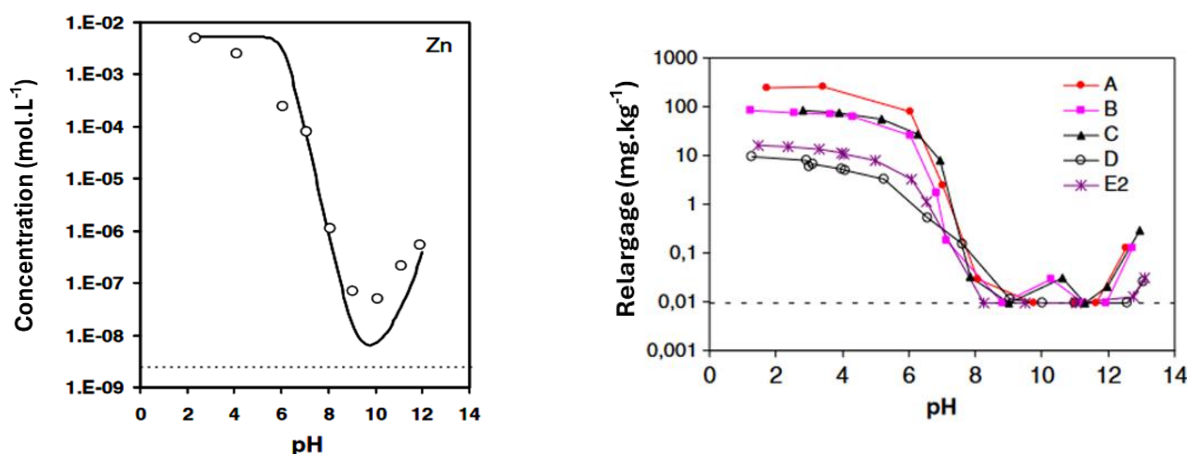


Figure 12 : Relargage de zinc en fonction du pH dans des MIDND [12] (à gauche), et des granulats de béton recyclé [7] (à droite)

Fluorures (F⁻)

Le comportement à la lixiviation des fluorures depuis des matériaux de construction a été très peu étudié. Quelques auteurs [42], [43] expliquent que dans un matériau cimentaire, les ions fluorures peuvent substituer une partie des ions hydroxydes dans les phases C-S-H. Ainsi, lorsque ces phases se détériorent, par acidification ou carbonatation, ce fluorure piégé est relargué.

Chlorures (Cl^-)

Le chlore étant principalement présent sous forme de sels très solubles dans les matériaux de construction, son relargage est considéré comme seulement dépendant de sa disponibilité. Son relargage est généralement très rapide et ne dépend pas du pH [4]. Il est admis que le relargage de chlorures depuis les MIDND est très fortement corrélé à celui du sodium, impliquant que la majorité du chlorure présent dans ces matériaux l'est sous forme de sel NaCl [14], [22].

Sulfates (SO_4^{2-})

Dans les MIDND, le relargage des sulfates est contrôlé par la solubilité du gypse pour des pH acides et neutres. La présence d'ettringite à pH basique permet de fixer en partie les sulfates [14], [22].

Dans les matériaux recyclés mixtes, les sulfates relargués proviennent principalement du gypse présent dans le plâtre et des matériaux en terre-cuite [44], [45].

Les sulfates ont une influence non négligeable sur le relargage d'autres substances. Ils peuvent en effet facilement s'associer à de nombreux cations métalliques plus ou moins solubles selon le pH, et ainsi fixer ou relarguer les espèces auxquelles ils sont associés.

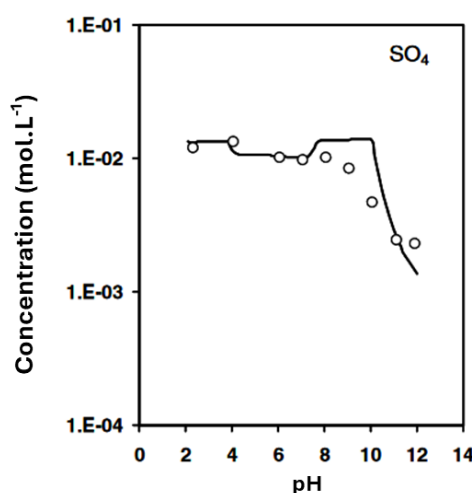


Figure 13 : Relargage de sulfates en fonction du pH dans des MIDND [12]

I.1.3. Les substances dangereuses réglementées organiques

Cette étude ne vise pas l'étude du relargage de substances organiques, mais une partie des SDR sont organiques et on peut en retrouver en quantité non négligeable, en particulier dans certains matériaux alternatifs comme les agrégats d'enrobés. Le paragraphe qui suit liste succinctement les substances organiques habituellement surveillées.

Une première catégorie des composés organiques relargués par les matériaux de construction, et la plus importante, est celle des hydrocarbures linéaires (de C10 à C40). Ces hydrocarbures polluent notamment les bitumineux routiers et sont donc présents dans les recyclés de matériaux de déconstruction du BTP. On les retrouve également de façon non négligeable dans les matériaux alternatifs issus des MIDND et des sables de fonderie. Ils contaminent les plantes et les eaux en contact avec le sol environnant.

Une autre famille de substances organiques relargables est celle des dioxines et des furanes, composés hétérocycliques aromatiques qui polluent les sols, l'eau et la végétation. Ces substances sont principalement issues de l'incinération et sont donc davantage présentes dans les matériaux alternatifs issus des MIDND.

Enfin, on surveille également la présence de BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), qui sont des hydrocarbures mono-aromatiques volatils ; d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ; et de polychlorobiphényles (PCB). Ces composés peuvent être retrouvés dans la plupart des matériaux alternatifs et sont tous nocifs pour l'environnement, si ce n'est pour la santé humaine.

I.1.4. Modélisation des phénomènes de relargage

Tous les facteurs et mécanismes présentés plus haut et leurs interactions contribuent à la complexité du phénomène de lixiviation. Pourtant, il est très intéressant de pouvoir prévoir le relargage au cours du temps d'un matériau en fonction de sa composition et de son environnement. Cela permet de s'assurer que le matériau n'aura pas un impact significatif sur l'environnement.

Pour cela, la modélisation est un outil très pertinent qui permet de déterminer quels mécanismes seront prépondérants, quels facteurs auront une importance particulière, et surtout quelles sont les quantités de substances relarguées au cours du temps. Il existe aujourd'hui plusieurs modèles et un certain nombre de logiciels utiles pour prévoir le relargage de substances sous un grand nombre de paramètres et il est possible, en faisant des approximations justifiées, d'estimer les valeurs de ce relargage. Il est alors pertinent de connaître les mécanismes limitant le relargage de chaque substance d'intérêt dans le matériau étudié.

Les normes NF EN 16637-2 et NF EN 16637-3 [46], [47], en plus de proposer des essais de lixiviation pour les produits de construction, permettent de déterminer les mécanismes prépondérants pour le relargage de chaque élément, à partir des courbes et des valeurs de relargage. Des protocoles calculatoires détaillés sont disponibles dans ces documents.

Les deux types de phénomènes à modéliser sont les phénomènes de transport (diffusion, advection) et les phénomènes chimiques (dissolution/précipitation, sorption, spéciation). Différents modèles plus ou moins complexes existent tels que les modèles exponentiels, de transport ou géochimiques.

I.1.4.1. Modèles exponentiels

L'un des modèles les plus simples pour prédire le relargage de substances est le modèle exponentiel simple [48] :

$$C = C_0 e^{-\left(\frac{L}{S}\right)\kappa} \quad (1)$$

Avec C la concentration dans l'éluat (en mg.L^{-1})

C_0 le pic de concentration initial dans l'éluat (en mg.L^{-1})

L/S le rapport liquide sur solide (en L.kg^{-1})

κ une constante cinétique propre au matériau et à l'élément considéré (en kg.L^{-1})

Ce modèle considère que le milieu est un réacteur parfaitement agité (réacteur à cuve agitée en continu), ce qui est très rarement le cas lorsque des phénomènes de lixiviation ont lieu. Ce modèle, bien que très simplifié, fonctionne relativement bien pour des espèces très solubles dont le relargage n'est pas ou peu influencé par des facteurs environnants [3].

Kim et al. [49] proposent un modèle exponentiel plus complexe, en posant l'hypothèse que les substances sont relarguées en deux fractions : une fraction relarguée rapidement, et une fraction relarguée lentement, chacune associée à une constante cinétique qui lui est propre.

$$C = C_{\text{rapide},0} e^{-\kappa_{\text{rapide}} \frac{L}{S}} + C_{\text{lent},0} e^{-\kappa_{\text{lent}} \frac{L}{S}} \quad (2)$$

Avec C la concentration dans l'éluat (en mg.L^{-1})

$C_{\text{rapide},0}$ le pic de concentration initial de la fraction rapide dans l'éluat (en mg.L^{-1})

$C_{lent,0}$ le pic de concentration initial de la fraction lente dans l'éluat (en $mg.L^{-1}$)

L/S le rapport liquide sur solide (en $L.kg^{-1}$)

K_{rapide} une constante cinétique propre au matériau et à l'élément considéré dans la fraction rapide (en $kg.L^{-1}$)

K_{lent} une constante cinétique propre au matériau et à l'élément considéré dans la fraction lente (en $kg.L^{-1}$)

Cette deuxième version du modèle exponentiel semble mieux représenter le relargage de substances.

L'utilisation de ces modèles nécessite une détermination arbitraire des constantes cinétiques pour coller aux résultats expérimentaux. Ainsi, ils ne servent pas à prédire les résultats expérimentaux obtenus par les essais de laboratoire, mais ils s'avèrent très utiles pour la prédiction à long terme du relargage de substances lors de la mise en œuvre des matériaux.

I.1.4.2. Modèles de transport

Les modèles de transport permettent de prédire plus précisément le relargage des espèces. Ils sont particulièrement pertinents lorsque les phénomènes de diffusion, d'advection et de percolation sont prépondérants dans le relargage. Un bon exemple est le modèle proposé par Grathwohl et Susset [50] pour un essai de percolation sur colonne :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{K_d - LS}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{x} \left(\frac{n}{\rho} + K_d \right) LS}} \right) + \exp \left(\frac{x \left(1 - \frac{1}{R} \right)}{\alpha} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{K_d + LS}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{x} \left(\frac{n}{\rho} + K_d \right) LS}} \right) \right] \quad (3)$$

Avec C la concentration dans l'éluat (en $mg.L^{-1}$)

C_0 le pic de concentration initial dans l'éluat (en $mg.L^{-1}$)

K_d le coefficient de partage (en $L.kg^{-1}$)

L/S le rapport liquide sur solide (en $L.kg^{-1}$)

α la longueur de dispersion (en m)

x la hauteur de la colonne (en m)

ρ la densité apparente (en $kg.L^{-1}$)

n la porosité du matériau dans la colonne (-)

R le coefficient de retard (-)

Ce modèle a été critiqué par Guyonnet [51], qui explique qu'il ne permet pas de prédire le relargage et qu'il sert juste de « calage » pour coller à l'expérimental, notamment car on impose des valeurs arbitrairement (C_0 par exemple est imposé sans avoir une réalité prouvée). Guyonnet considère que le modèle proposé par Grathwohl et Susset n'est pas plus utile pour la prédiction du relargage que le modèle exponentiel, si ce n'est que cette fois-ci, le système n'est plus un réacteur parfaitement agité, et on y prend en compte les phénomènes d'advection et de diffusion-dispersion dans la colonne. Le facteur limitant de ce modèle est qu'il ne peut fonctionner que pour des espèces dont le relargage ne dépend pas (ou peu) de réactions chimiques lentes (redox, adsorption/désorption, etc...) qu'il ne prend pas en compte.

Grathwol et Susset proposent également un modèle pour les essais de lixiviation en batch (type NF EN 12457 [52]) :

$$C = \frac{C_{S,ini}}{(K_d + LS)} \quad (4)$$

Avec C la concentration dans l'éluat (en $mg.L^{-1}$)

$C_{S,ini}$ la concentration initiale dans le solide (en $mg.kg^{-1}$)

K_d le coefficient de partage (en $L.kg^{-1}$)

L/S le rapport liquide sur solide (en $L.kg^{-1}$)

I.1.4.3. Modèles de couplage chimie/transport

Les modèles les plus précis à ce jour sont les modèles de couplage chimie/transport. Ils sont adaptés à chaque type d'essai (colonne de percolation, lixiviation en batch, lixiviation dynamique des surfaces...) pour décrire au mieux les mécanismes chimiques et de transport qui s'y déroulent.

Dijkstra et al. [14] ont développé un modèle pour un essai de percolation sur colonne, adapté aux MIDND.

Pour la modélisation des phénomènes chimiques, ils utilisent :

- Le modèle généralisé à double couche pour l'adsorption et la précipitation de surface sur les surfaces d'hydroxydes de fer.
- Le modèle de NICA-Donan pour l'adsorption sur les acides fulviques et humiques.
- La disponibilité des espèces obtenue à pH 2 comme donnée d'entrée (quantité finie en espèces).
- Tous les éléments présents en solution pour calculer les quantités adsorbées de chaque espèce (compétition possible entre plusieurs espèces).
- La disponibilité, le pH et la composition du premier éluat, les constantes d'adsorption sur les surfaces d'hydroxydes de fer [24] et sur les acides fulviques et humiques [53], [54], et les données thermodynamiques issues de MINTQA2 [55] pour le calcul de la spéciation inorganique et de la solubilité des minéraux.

Pour la modélisation des phénomènes de transport, ils utilisent un modèle de transport à une dimension, avec l'approche « dual porosity » [56] dont les paramètres sont obtenus en calant le modèle avec les résultats expérimentaux pour le chlorure.

L'étude montre que ce modèle fonctionne relativement bien pour le relargage des éléments traces, sauf pour le plomb et le zinc.

Tiruta-Barna et al. [57] proposent un modèle pour des essais de lixiviation dynamique sur monolithe, modèle qui a été repris notamment par Vega-Garcia et al. [58] pour prédire le relargage depuis des mortiers et plâtres. L'essai ne comportant pas d'écoulement d'eau, ce modèle prend principalement en compte la diffusion (modèle à une dimension) des pores vers l'extérieur du matériau, et les réactions géochimiques qui se déroulent dans le réseau poral du matériau et sur sa surface.

Pour ce modèle, l'échantillon de surface A (en m²) et de volume V (en m³) est représenté par une plaque de même surface A exposée au lixiviant, de même volume V et donc d'une épaisseur e (en m) :

$$e = \frac{V}{A} \quad (5)$$

Le système entier est alors virtuellement découpé en plusieurs cellules (le nombre optimisé semble être 100 cellules) entre lesquelles se déroulent les phénomènes de diffusion et dans lesquelles se déroulent ceux d'échanges chimiques. Le lixiviant à l'extérieur du matériau est considéré comme une cellule supplémentaire qui se confond avec la première cellule. Pour chaque élément, l'équation analytique représentant l'évolution de la concentration dans le lixiviant en fonction du temps est la suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -a_{SL}k_{SL}(C - C_{interface}) + \frac{Q}{V_L}(C_e - C) - \sum v_k \frac{\partial q_k}{\partial t} + a_{GL}F_{abs} \quad (6)$$

Avec C la concentration dans le lixiviant dans la cuve (en mg.L⁻¹)
 t le temps (en s)
 a_{SL} la surface spécifique d'échange solide/liquide (en m².m⁻³)

k_{SL} le coefficient de transfert de masse entre le lixiviant et l'eau porale à la surface du matériau (en $m.s^{-1}$)

$C_{interface}$ la concentration dans le lixiviant à l'interface entre le lixiviant et le matériau (en $mg.L^{-1}$)

Q le flux du lixiviant (s'il n'y a pas de flux, $Q = 0$) (en $m^3.s^{-1}$)

V_L le volume du lixiviant (en m^3)

C_e la concentration initiale dans le lixiviant

v le coefficient stœchiométrique de la réaction k (-)

q la concentration des phases solides impliqués dans la réaction k dans le lixiviant et sur les surfaces corrodées (en $mg.L^{-1}$)

a_{GL} la surface spécifique d'échange gaz/liquide (en $m^2.m^{-3}$)

F_{abs} le flux d'absorption gazeux (en $mg.m^{-2}.s^{-1}$)

Les résultats modélisés par les auteurs des deux études [57], [58] sont très proches de l'expérimental qu'ils arrivent bien à représenter.

La complexité de ces modèles impose l'utilisation d'outils informatiques spécialisés dans la modélisation du relargage de substances depuis des solides. Certains se concentrent sur les mécanismes géochimiques, tandis que d'autres couplent ces derniers avec les mécanismes de transport. À ces programmes peuvent s'ajouter des modules, ou des bases de données thermodynamiques, ce qui permet d'élargir leur domaine de compétences. Dans un de leurs rapport [3], le BRGM liste les principaux codes utilisés dans la littérature pour modéliser les phénomènes de lixiviation.

Dans leur étude, Dijkstra et al. [14] utilisent le logiciel ORCHESTRA [59] associé à la base de données thermodynamique MINTQA2 [55]. Les études portant sur la modélisation du relargage depuis des monolithes [57], [58] utilisent le logiciel PHREEQC [60] associée à la base de données thermodynamique LLNL.

On peut également citer le logiciel GEMS, utilisé par De Weerd et al. [61] pour la modélisation du relargage depuis des matériaux monolithiques et par Gysi et al. [62] pour des phénomènes de relargage depuis des matériaux granulaires.

I.2. Les matériaux de construction

I.2.1. Les granulats

Les granulats sont des matériaux très présents dans le monde de la construction. Avec 414 millions de tonnes utilisées en France en 2020 [63], on les retrouve dans une majorité des ouvrages de construction (Figure 14). De composition minérale, ils sont principalement produits à partir de matériaux naturels extraits dans des carrières alluvionnaires ou de roches massives.

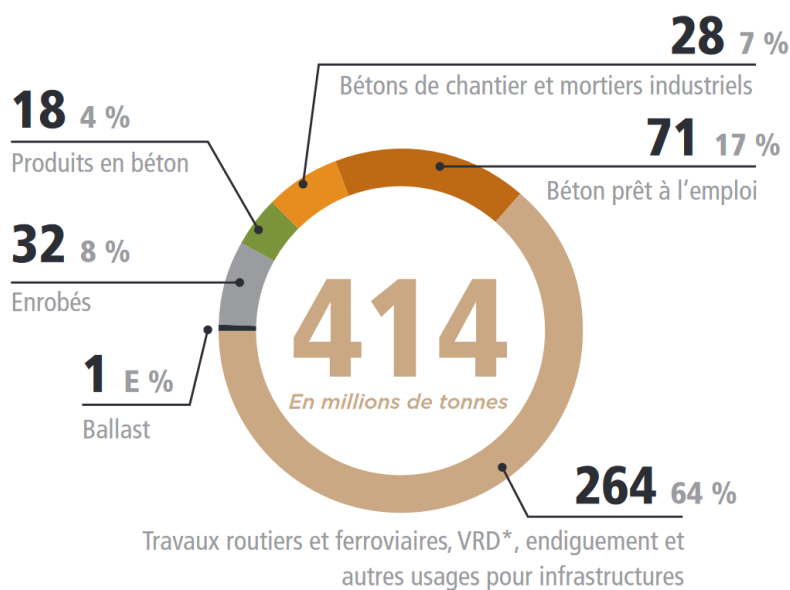


Figure 14 : Utilisation des granulats en France en 2020 [63]

Cependant, dans un but de favoriser l'économie des ressources naturelles et la réduction des déchets, les filières de granulats issus du recyclage de déchets et de sous-produits industriels se développent de plus en plus, et comblent aujourd'hui plus d'un quart du besoin français en matériaux de construction.

Leur classe granulaire est représentée par l'intervalle d/D où d représente le diamètre des plus petites particules et D le diamètre des plus grosses. Ainsi, on différencie par ordre de dimensions croissantes les fillers, les sables, les gravillons. Un mélange de ces différentes dimensions constitue des graves. Pour des tailles plus conséquentes, on parle d'enrochements, qui comprennent les roches de toute taille au-dessus de 125 mm et plus légères que 15 tonnes.

Les granulats peuvent être utilisés sans liants, directement dans l'ouvrage (ex : les ballasts de voies ferrées), mais pour de nombreuses applications, ils sont transformés avant leur incorporation dans l'ouvrage pour leur ajouter un liant comme dans le cas du béton, par exemple.

1.2.1.1. Matériaux naturels

Les matériaux naturels (voir Figure 15) sont traditionnellement utilisés comme granulats dans la construction. Ils sont extraits de carrières. Considérés comme non dangereux, le comportement à la lixiviation des granulats naturels n'a été que rarement l'objet spécifique d'études scientifiques. Dans la littérature, ils servent plutôt de référence pour la comparaison avec les matériaux alternatifs [15], [23], [35], [64], [65], [66], [67], [68], [69].



Figure 15 : Grave et sable naturels

La composition en éléments diffère selon la pétrographie de la roche dont est issu le granulats, et même entre deux roches de même pétrographie mais de localisations différentes [70], [71]. Des tendances dans la composition des roches selon leur pétrographie ont tout de même été observées dans des roches suédoises par Ekelund et al. [72]. Ainsi, par exemple, les granites caractérisés dans cette étude ont tendance à contenir plus de molybdène et moins de nickel que les autres types de roches. Il est important de noter que ces tendances restent à confirmer pour les roches naturelles françaises, leur histoire géologique étant différente de celle des roches suédoises.

Tableau 1 : Présence d'éléments traces métalliques et métalloïdes dans les roches naturelles suédoises selon Ekelund et al. [72]

Roche	Eléments particulièrement présents	Elément peu présents
Granites	Mo, Sn, W, K, Pb	Co, Cr, Ni
Roches volcaniques acides	As, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Hg, Se	
Roches basiques (gabbro, diorite)	Cr, Co, Ni, Cu, Ti, V	
Ardoises	Ag, As, Au, Cd, Mo, Ni, Pb, Zn, Co, U, Cu, Se	
Grès	Aucune association	
Calcaire	géochimique n'a été signalée	

Cuney et al. [70] ont caractérisé le comportement à la lixiviation de plusieurs roches d'origines différentes. Ils observent des tendances pour le relargage de certains éléments dans les granites, et des relargages globalement plus importants depuis des schistes. Suzuki et Katoh [29] se sont intéressés au relargage de l'arsenic depuis des roches métamorphiques et sédimentaires et ont trouvé des tendances dans ce relargage. D'après Tossavainen et al. [71], certains éléments métalliques (cuivre, cadmium, plomb et zinc) sont présents sous formes de sulfures dans les roches naturelles (l'étude se concentre sur des gabbros, gabbro-diorite, gneiss et granite) qui se dissolvent en conditions oxydantes.

1.2.1.2. Les déchets recyclés et sous-produits industriels

Les matières secondaires sont des matériaux recyclés dans le but de substituer partiellement ou totalement des matières premières naturelles. Cela a un intérêt particulier lorsque les matières premières sont disponibles en quantité limitée et se raréfient. Mais surtout, cela permet de valoriser des déchets qui sont stockés sur les sites/plateformes en occupant donc de l'espace, et dont le potentiel n'est, de fait, pas utilisé.

Cependant, la réglementation relative aux déchets, dans un but d'assurer la qualité du matériau alternatif, en conditionne la valorisation légale. En effet, la matière première secondaire doit avoir des propriétés mécaniques et physico-chimiques au moins similaires aux matériaux qu'ils substituent, et avoir le moins d'impact environnemental possible. Ainsi, une fois le statut de déchet attribué à une ressource, il faut remplir un cahier des charges pour pouvoir la réutiliser en construction par exemple. Des opérations d'élaboration, de traitement, d'analyse, et parfois de formulation sont donc nécessaires. Cela a un coût qui se doit d'être compétitif avec celui des matières premières naturelles.

Parmi les principales sources de matériaux alternatifs dans le domaine de la construction en France on peut citer les déchets de déconstruction du BTP, les MIDND, les laitiers, les cendres de charbon, les sables de fonderie, les terres excavées et les sédiments de dragage. Dans le cadre de cette thèse, on se concentrera principalement sur les deux premières catégories.

1.2.1.2.a. Les produits de déconstruction du BTP

Les produits de déconstruction du BTP (bâtiment et travaux publics) valorisables regroupent tous les déchets inertes et une partie des non dangereux issus de la construction ou de la démolition d'ouvrages du BTP, mais aussi des produits fabriqués en vue d'une utilisation dans la construction, mais finalement délaissés ou mis au rebut (produits défectueux). Tous ces produits sont de composition majoritairement minérale et ne doivent pas contenir de substances dangereuses. Étant initialement déjà utilisés pour la construction, et n'ayant normalement pas subis de grosse transformation au cours de leur utilisation, cette catégorie de matériaux alternatifs nécessite généralement peu d'étapes d'élaboration avant leur réutilisation. On effectue tout de même une extraction des éventuelles particules métalliques (par séparation magnétique pour les ferreux et par courants de Foucault pour les non-ferreux), des potentiels éléments non minéraux (tels que le bois ou le plastique), et on calibre la dimension des granulats. Selon l'utilisation voulue, ces granulats peuvent également être triés pour ne contenir en majorité qu'un type de matériau : on distingue alors les granulats de béton recyclé, les agrégats d'enrobés et les granulats recyclés mixtes.

Ces matériaux alternatifs sont majoritairement utilisés dans la construction routière et les travaux publics, en tant que remblais, dans les couches de forme, etc... Ils peuvent également être utilisés dans le bâtiment.

Ils peuvent être utilisés tels quels, être traités aux liants hydrauliques ou hydrocarbonés, ou bien être mélangés à d'autres granulats mais seulement pour améliorer leurs propriétés géotechniques.

La quantité annuelle de matériaux issus de la déconstruction s'élève à 216 millions de tonnes. En 2020, 24,9 millions de tonnes de granulats ont été produits en recyclant des déchets de déconstruction du BTP [63].

Du fait de l'utilisation grandissante de ces granulats, de nombreuses études portent sur la lixiviation de produits de déconstruction du BTP. Selon la localisation et l'âge des structures déconstruites, on peut obtenir des granulats de compositions très variées.

1.2.1.2.a.i. Granulats de béton recyclés

Les granulats de béton recyclé (voir Figure 16) sont composés en grande partie de produits cimentaires. Ils présentent donc un pH élevé. Les phases minérales propres au ciment, telles que la portlandite, l'ettringite ou les phases C-S-H, jouent un rôle sur le comportement à la lixiviation de plusieurs substances dangereuses réglementées (SDR), et en particulier des ETMM. Certaines de ces SDR peuvent être piégées dans les matrices cimentaires, notamment par substitution d'autres espèces (sulfates, hydroxydes) [9], [35]. D'autres vont être retenues par adsorption sur des surfaces d'hydroxydes de fer ou d'aluminium [9], [16]. Le ciment et ses phases sont sensibles à la carbonatation, réaction lente avec le CO₂ dissout dans l'eau, principalement avec la portlandite, ce qui va entraîner une diminution du pH et une hydrolyse des composés sulfatés comme l'ettringite. Les SDR emprisonnées sont donc libérées et peuvent être facilement emportées par l'eau rentrant en contact avec le matériau [16], [20], [35], [68], [73], [74]. Selon le granulat de béton recyclé (son âge et exposition à l'atmosphère), la carbonatation peut être partielle ou complète. La carbonatation peut aussi diminuer le relargage de certaines espèces : c'est le cas pour le cuivre, le plomb et le baryum [15], [16], [20].



Figure 16 : Granulat de béton recyclé

Il a été montré que dans un béton, même ancien, une partie des minéraux du ciment n'est pas totalement hydratée (en particulier les phases C_2S). Lors du concassage de ces bétons, ces minéraux peuvent alors être réhydratés et former une matrice nouvelle, en emprisonnant potentiellement certaines substances [16], [69].

La plus grande proportion de SDR relarguée semble provenir de la partie cimentaire de ces granulats. Ainsi les fractions plus fines, qui comportent généralement plus de ciment, sont celles qui relarguent le plus ces éléments [9]. Cet effet est exacerbé par la plus grande surface spécifique des particules fines, entraînant par ailleurs plus d'échanges avec le lixiviant, et plus de carbonatation.

La présence de phases hydroxydes et carbonates confère à ces matériaux une capacité de neutralisation acide non négligeable, en particulier face à des liquides à pH neutres ou légèrement acides [16]. Cela permet à certains composés sensibles au pH de rester stables dans le matériau plus longtemps.

1.2.1.2.a.ii. Agrégats d'enrobés

Les agrégats d'enrobés (voir Figure 17), principalement issus de la démolition de routes, sont des matériaux fabriqués avec des liants hydrocarbonés, qui peuvent contenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en traces [67], [75], [76]. Cependant, ces matériaux peuvent également dans certains cas contenir des traces de substances inorganiques tels que des ETMM.



Figure 17 : Agrégats d'enrobé

Les couches de roulement sont soumises au trafic routier qui engendre une pollution, notamment en ETMM, due à l'usure des pneus et des freins des véhicules, et des structures environnantes (barrières par exemple) [67], [75]. L'utilisation, jusqu'en 2000, de carburants au plomb a également pu contribuer à la contamination en plomb des routes plus âgées, mais les études portant sur ce sujet

ont montré que les quantités disponibles en plomb dans les agrégats d'enrobés sont généralement proches de celles observées pour des granulats conventionnels [67], [75].

De plus, selon les granulats utilisés dans la confection du matériau, certains éléments traces originellement emprisonnés par la matrice peuvent être sujets à la lixiviation après concassage.

Il existe cependant un manque de données scientifiques sur la compréhension des mécanismes de relargage dans les agrégats d'enrobés.

1.2.1.2.a.iii. Granulats recyclés mixtes

Les granulats recyclés mixtes (voir Figure 18) sont des matériaux en mélange constitués d'éléments minéraux issus des structures déconstruites, bétons, plâtres, terres-cuites, enrobés, sols, roches, etc... Cette variété dans les matériaux présents dans le granulat recyclé mixte et dans leurs proportions implique un large panel de quantités d'éléments lixiviés différentes selon le matériau.



Figure 18 : Granulats recyclés mixtes

Les sulfates sont généralement bien présents dans les lixiviats. La proportion de plâtre (gypse) est fortement corrélée à la quantité de sulfates dans les lixiviats [45], [77].

1.2.1.2.b. Les MIDND

Les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND, voir Figure 19) sont issus de l'incinération de déchets principalement ménagers et d'entreprises (telles que les commerces) considérés comme non-dangereux et non-recyclables. En sortie d'incinération, les mâchefers sont refroidis à l'eau (que l'on retrouve en bonne proportion dans le matériau final), puis concassés grossièrement. Ils subissent ensuite différentes étapes de traitement en vue de leur valorisation dans les installations de maturation et d'élaboration (IME). Dans ces matériaux, de composition principalement minérale, on retrouve des particules métalliques qui peuvent nuire aux propriétés du futur granulat. Ainsi, il convient d'en extraire les métaux ferreux (à l'aide d'aimants par exemple) et les métaux non ferreux (par courants de Foucault). De plus, les MIDND peuvent contenir des imbrûlés, c'est-à-dire des déchets non ou partiellement brûlés, qui ne sont pas adaptés à la valorisation. Grâce à leur légèreté, ces imbrûlés peuvent être extraits par soufflerie ou manuellement, pour être renvoyés en incinération. Les MIDND sont ensuite calibrés à des dimensions normées. Enfin, une étape de maturation a systématiquement lieu afin de carbonater la chaux présente dans le matériau et de minéraliser certains composés chimiques instables. Cela permet une diminution contrôlée du pH, et donc une précipitation d'ETMM (à pH = 8-9), qui sont piégés à l'intérieur de la matrice et sont donc beaucoup plus difficilement relargables.



Figure 19 : Mâchefers d'incinération de déchets non dangereux

Les MIDND ainsi produits peuvent être valorisés en granulats. L'arrêté du 18 novembre 2011, portant sur le recyclage des MIDND en technique routière, fixe les critères – notamment environnementaux, en proposant des seuils de relargage limite pour certaines substances – à respecter pour leur valorisation. Tout lot de MIDND ne respectant pas les critères spécifiés dans cet arrêté ne peuvent être valorisés. Le guide d'acceptabilité environnementale des MIDND en technique routière [78] vient compléter cet arrêté et précise également les traitements autorisés à ces différentes étapes du processus de valorisation et les modalités de réalisation des tests d'évaluation environnementale.

Une fois valorisés, les MIDND sont principalement utilisés en tant que graves non-traitées pour la construction de remblais ou de couches de forme. Ils peuvent également être traités avec un liant (hydraulique ou hydrocarboné) et/ou être formulés avec des graves naturelles pour des utilisations plus spécifiques [78].

La production annuelle française de MIDND se situe entre 3 et 4 millions de tonnes. En 2020, 1,4 millions de tonnes de granulats ont été produits à partir de MIDND [63].

Les MIDND provenant de déchets de compositions très variées, ils peuvent contenir des quantités assez différentes en SDR, selon leur origine. Les graves obtenues à partir de MIDND sont des matériaux alcalins. Ils présentent généralement une composition principalement minérale comprenant, par ordre d'importance : des silicates et aluminés, du calcaire et de la chaux, des sels de chlorures et de sulfates [78]. Du fait du procédé, les éléments traces initialement très peu présents dans les déchets avant incinération deviennent plus concentrés lors de l'incinération avec la réduction de 75% en poids et de 90% en volume de ces déchets [79]. Vassilev et al. [80] proposent une liste regroupant les origines possibles de tous les éléments traces présents dans les MIDND.

La carbonatation de certaines espèces dans les MIDND semble jouer un rôle. Klein et al [81] montrent que la carbonatation permettrait la formation de phases de carbonates peu solubles dans lesquelles le zinc et le plomb s'intègrent.

De nombreuses autres études traitent du comportement à la lixiviation de MIDND [14], [19], [21], [22], [31], [82], [83], [84], [85], [86].

1.2.1.2.c. Les sédiments

Les sédiments ou boues de curage (voir Figure 20) sont les boues accumulées par sédimentation dans les plans et cours d'eau, que l'on extrait en général par opération de dragage, pour le maintien de la navigation ou la lutte contre les inondations, par exemple. Les sédiments ainsi extraits sont différenciés par leur origine : marins, provenant des mers et océans, ou continentaux, provenant des

rivières, fleuves, lacs, etc... La granulométrie des sédiments de dragage, qui les apparente généralement à des sables très fins, est très distincte de celles des graves et gravillons extraits des plans d'eau.

Une fois dragués, ces sédiments sont caractérisés afin d'estimer le taux en substances dangereuses réglementées. Ils sont ensuite traités et stabilisés en conséquence et peuvent enfin être réutilisés. On les utilise dans des remblais, ou dans des aménagements paysagers.



Figure 20 : Sédiments

Les substances que l'on retrouve dans les sédiments et leur teneur varient beaucoup en fonction de l'origine du matériau : elles proviennent de l'érosion des roches (et donc de phases minéralogiques contenant les substances), et de l'activité humaine [49].

Dans les sédiments de rivière qu'ils étudient, Lilli et al. [87] montrent que le chrome et le nickel ont une origine principalement géogénique. Dans ces matériaux, le chrome est principalement présent de manière adsorbée sur des surfaces d'oxydes de fer.

Dans les sédiments marins caractérisés par Kim et al. [49], on retrouve du zinc, du cuivre, du plomb et du nickel, tous relargués en quantités non négligeables.

1.2.2. Les matériaux liés

Les matériaux liés sont formés par un mélange de granulats et de liants hydrauliques ou hydrocarbonés (et ajouts en quantités minoritaires). En fonction des quantités de liant, d'eau, de granulats et de la fraction granulométrique utilisées dans ces matériaux, on peut obtenir des bétons (graves), des mortiers (sables) ou des matériaux traités au liant (hydraulique ou hydrocarboné).

Lors de l'utilisation de liant, on obtient un produit monolithique plus ou moins poreux, ce qui limite les échanges de substances avec l'eau. Généralement, les principaux mécanismes d'échanges qui ont lieu dans les matériaux liés sont la diffusion (depuis l'eau présente dans le réseau poral vers l'eau à la surface du matériau) et la dissolution.

1.2.2.1. Liant hydraulique

Les liants hydrauliques réagissent avec l'eau et permettent de figer les granulats et de répartir uniformément la contrainte mécanique à laquelle ils seront soumis, sur tous les granulats. De ce fait, ces matériaux liés sont principalement utilisés là où les contraintes mécaniques sont importantes.

Un exemple courant de liant hydraulique est le ciment. On compte six grandes familles de ciments (CEM I à CEM VI) dont la composition diffère. Les matériaux cimentaires et leurs compositions et les mécanismes d'hydratation sont très bien connus. Une matrice cimentaire est principalement constituée, après hydratation [88] :

- de phases C-S-H (silicates de calcium hydratés) qui sont des gels amorphes avec des ratios atomiques variables ;
- de portlandite Ca(OH)_2 (hydroxyde de calcium) qui est le principal responsable de l'alcalinité importante du matériau cimentaire et de sa capacité de neutralisation acide ;
- de sulfo-aluminates de calcium tels que l'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Moudilou [89] explique que le ciment contient également des ETMM qui peuvent avoir différentes origines :

- les matières premières minérales (calcaires, argiles et ajouts) qui représentent la principale source de ces métaux ;
- les combustibles fossiles (charbon ou coke de pétrole), les déchets et sous-produits industriels (pneus usagés, huiles, effluents industriels...) coïncinés pour fournir l'énergie pour le four cimentier ;
- les constituants supplémentaires au clinker selon le type de ciment (comme les laitiers de hauts fourneaux)

Il existe également d'autres liants hydrauliques à base de chaux, de cendres volantes, de pouzzolane...

Dans la littérature, les principales SDR dont la présence est détectée dans les matériaux liés au liant hydraulique sont les sulfates, les chlorures, le chrome, le cuivre, le baryum, le nickel et le zinc [34], [88], [89], [90], [91].

1.2.2.2. Liant hydrocarboné

Les liants hydrocarbonés sont le plus souvent à base de bitume ou d'émulsions de bitume. Les matériaux traités aux liants hydrocarbonés sont dans la majorité des cas appelés enrobés. Ces liants figent les granulats, mais de façon souple, les granulats ayant toujours une mobilité relative dans la matrice selon les contraintes mécaniques appliquées. Dans la grande majorité des cas, ces enrobés sont utilisés dans la construction routière.

La nature organique de ces matériaux et le peu de polarité que présentent les molécules d'hydrocarbures qui le composent leur confèrent une conductivité hydraulique faible. Ainsi, ils présentent une forte imperméabilité à l'eau, ce qui réduit fortement la surface de contact, et donc les échanges de substances [91]. Le pH des éluats issus de la lixiviation de ces matériaux est généralement neutre (autour de 7) [67], [91]. Dans un enrobé frais, il est très rare d'observer des relargages importants en ETMM car la composition et les procédés de fabrication des liants hydrocarbonés n'impliquent que très peu d'ETMM, et ces liants enrobent généralement complètement les granulats, ce qui empêche l'eau de rentrer en contact direct avec ces derniers.

1.3. Les cadres réglementaire et normatif

La valorisation et l'utilisation de sous-produits industriels et de déchets sont réglementées et normées, en France comme en Europe et dans le monde. Des textes réglementaires et normatifs s'appliquent à différentes étapes lors de la valorisation d'un sous-produit industriel ou d'un déchet. Ainsi, une partie de ces textes porte sur les produits avant leur valorisation, et une autre sur les produits de construction.

1.3.1. Le cadre réglementaire

1.3.1.1. Relatif aux déchets

La réglementation européenne définit le déchet comme « toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ».

Dans ce cadre, le déchet dispose d'un statut juridique spécifique qui a pour objectif d'éviter les risques pour l'environnement et la santé publique qui pourraient être liés au fait que le déchet a été abandonné. La qualification de déchet entraîne l'obligation de respecter un certain nombre de précautions nécessaires pour assurer la bonne gestion des déchets, c'est-à-dire leur collecte, transport, valorisation et élimination dans le respect de l'environnement et de la santé humaine.

1.3.1.1.a. Directive cadre déchets

La Directive 2008/98/CE (révisée en 2018) établit un cadre réglementaire pour la gestion des déchets en Europe. Elle vise à protéger l'environnement et la santé humaine en priorisant la prévention des déchets, leur réemploi, recyclage ou valorisation, et en limitant leur élimination en dernier recours. Les producteurs de déchets sont tenus responsables de leurs coûts de gestion. La directive distingue le déchet du sous-produit, résultat d'un processus de production dont il n'était pas le but premier. Les déchets doivent être traités sans nuire à l'environnement. Des mesures sont prévues pour réduire la production de déchets et limiter les substances dangereuses. Des objectifs sont fixés pour la prévention des déchets, le réemploi, le recyclage et d'autres formes de valorisation des déchets municipaux et de construction. La Commission Européenne s'est engagée à présenter de nouveaux objectifs de valorisation des déchets avant 2025. Pour les déchets de construction, la démolition sélective est encouragée, ainsi que le tri pour différentes fractions.

1.3.1.1.b. Classification des déchets

Les déchets peuvent être classés selon leur dangerosité et leurs propriétés de dégradation. On distingue alors les biodéchets, les déchets dangereux, les déchets non dangereux et les déchets inertes. Les déchets valorisés pour une utilisation dans le domaine de la construction sont des déchets non dangereux, et dans la majorité des cas, inertes.

Les déchets non dangereux ne présentent aucune des 15 propriétés de danger définies au niveau européen (par la directive 2008/98/CE). Les déchets inertes sont des déchets non dangereux qui « ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante, qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas, ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas les matières avec lesquelles ils entrent en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine ». Une grande partie de ces déchets provient du BTP (bitumineux, bétons, briques, tuiles, etc...).

Un rapport publié par l'INERIS en 2016 [92] fournit des explications détaillées par rapport à la classification des déchets.

1.3.1.1.c. Sortie du statut de déchet

La procédure de sortie de statut de déchet est définie par l'article L541-4-3 du code de l'environnement français, en conformité avec la directive cadre déchets. Pour qu'un déchet cesse d'être considéré comme tel, il doit être traité dans une installation autorisée et subir une opération de valorisation, répondant à des critères spécifiques. Ces critères incluent l'utilisation courante de la substance ou de l'objet et donc une demande réelle du marché, la conformité aux normes techniques et légales, ainsi que l'absence d'effets nocifs sur l'environnement ou la santé humaine. Ces critères sont fixés par l'autorité administrative compétente et peuvent inclure des limites de substances polluantes, en tenant compte de leurs effets environnementaux. Il est crucial de démontrer que le déchet recyclé ne présente aucun risque pour l'environnement. Cette réglementation vise à garantir la sécurité et l'efficacité du processus de valorisation des déchets, tout en minimisant leur impact environnemental.

Ces conditions sont générales et ne suffisent pas forcément à accompagner la valorisation d'un déchet. Dans l'industrie de la construction en France, des guides d'acceptabilité sont mis en place

conjointement par le ministère de la transition écologique, le CEREMA et les organisations professionnelles représentatives.

1.3.1.2. Relatif aux produits de construction

1.3.1.2.a. *Règlement Produits de Construction (RPC)*

Le Règlement Produit de Construction [2] a été publié en 2011 et est entré en vigueur en 2013. Il prévoit que pour pouvoir mettre sur le marché de l'Union européenne un produit de construction couvert par une norme harmonisée ou conforme à une évaluation technique européenne dont il a fait l'objet, le fabricant doit établir une déclaration des performances et apposer le marquage CE sur le produit en question. En établissant la déclaration des performances et en apposant le marquage CE, le fabricant assume la responsabilité de la conformité de son produit avec les performances déclarées. La déclaration des performances et l'étiquette CE indiquent les performances de stabilité, de durabilité, de sécurité, celles pour la protection de l'environnement et de la santé des usagers ainsi que celles couvrant les aspects du cycle de vie du produit. Au total, le RPC couvre 7 exigences fondamentales. L'exigence fondamentale 3 concernant l'hygiène, la santé et l'environnement stipule qu'un ouvrage doit être conçu de manière à ne pas constituer de menace pour l'hygiène et la santé des occupants et des voisins du fait, notamment, de la pollution et de la contamination de l'eau ou du sol. Le règlement précise également, au paragraphe 55, que : « L'exigence fondamentale (7) applicable aux ouvrages de construction, qui porte sur l'utilisation durable des ressources naturelles devrait notamment tenir compte de la recyclabilité des ouvrages de construction, de leurs matériaux et de leurs parties après démolition, de la durabilité des ouvrages de construction ainsi que de l'utilisation, dans les ouvrages de construction, de matières premières primaires et secondaires respectueuses de l'environnement. ».

La mise en application de ce règlement nécessite un cadre normatif spécifique confié au Comité Européen de Normalisation (CEN) au travers de mandats délivrés par la Commission pour le développement de normes harmonisées permettant de traduire techniquement ces exigences. Pour l'exigence n°3 « substances dangereuses », c'est le Comité Technique Européen CEN/TC 351 qui a en charge la normalisation des méthodes européennes portant sur l'évaluation des émissions de telles substances. Les aspects de l'économie circulaire ou « cycle de vie » couverts par l'exigence n°7 sont, eux, confiés au Comité Technique Européen CEN/TC 350.

1.3.1.2.b. *Guides d'acceptabilité environnementale*

Pour permettre l'acceptation environnementale des matériaux alternatifs, la technique routière peut s'appuyer sur le guide méthodologique [28], complété par les guides d'applications à différents types de déchets et sous-produits. Ces guides donnent un cadre méthodologique pour l'évaluation de l'acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs, incluant les normes d'essais auxquelles se référer et les seuils qui permettent de statuer sur le caractère acceptable du futur matériau dans un contexte donné.

Le guide méthodologique ainsi que ses guides d'application fournissent une démarche d'évaluation de l'acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs, qui bien souvent sont des déchets.

La démarche d'évaluation environnementale repose sur une connaissance précise :

- du déchet à partir duquel est élaboré le matériau alternatif ;
- du mode d'élaboration du matériau alternatif et du matériau routier associé ainsi que de l'usage routier envisagé ;
- de la caractérisation environnementale du matériau alternatif et/ou routier.

En déclinaison du guide méthodologique, plusieurs guides d'application ont été publiés par le CEREMA : les laitiers [93], les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux [78], les matériaux de déconstruction du BTP [94], les cendres de centrale thermique au charbon pulvérisé [95] et les sables de fonderie [96]. Des guides portant sur d'autres ressources (comme les terres excavées et les sédiments) sont en cours de développement.

Trois types d'usages routiers sont permis par les guides d'acceptabilité environnementale pour les matériaux alternatifs. Des conditions d'application et des valeurs limites des émissions pour les substances considérées sont alors imposées. Ces valeurs limites (Tableau 2) sont associées à une caractérisation du matériau selon les essais de lixiviation NF EN 12457-2 ou NF EN 12457-4 [52].

Usages routiers "type 1"

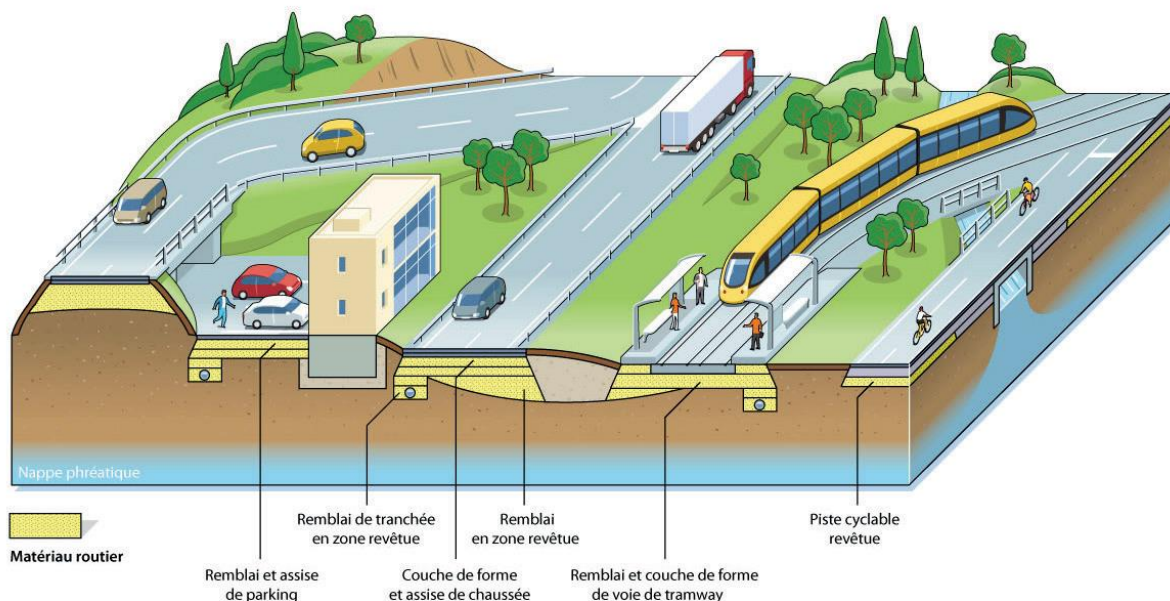


Figure 21 : Usage routier de type 1

Les usages routiers de type 1 (Figure 21) sont les sous-couches de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus d'au plus trois mètres de hauteur. Ils comprennent les remblais sous ouvrage, les couches de forme, de fondation, de base et de liaison.

Usages routiers "type 2"

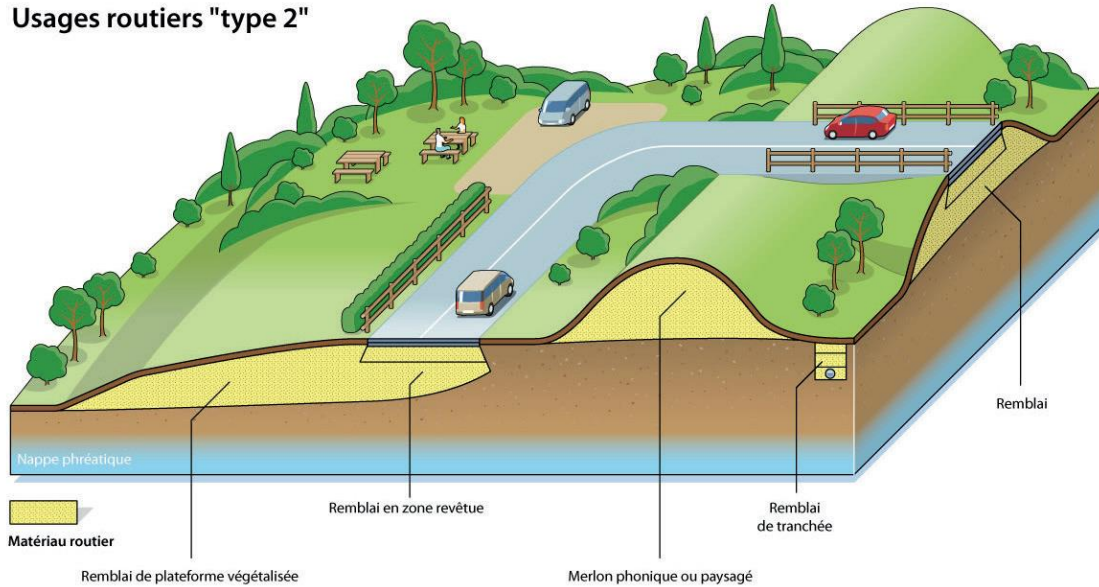


Figure 22 : Usage routier de type 2

Les usages routiers de type 2 (Figure 22) sont :

- les remblais technique connexe à une infrastructure routière (ex : merlon de protection phonique ou paysager) ou en accotement, dès lors qu'il s'agit d'usages au sein d'ouvrages routiers recouverts. Ils sont limités à six mètres de hauteur,
- les sous-couches de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus de 3 à 6 mètres de hauteur.

Usages routiers "type 3"

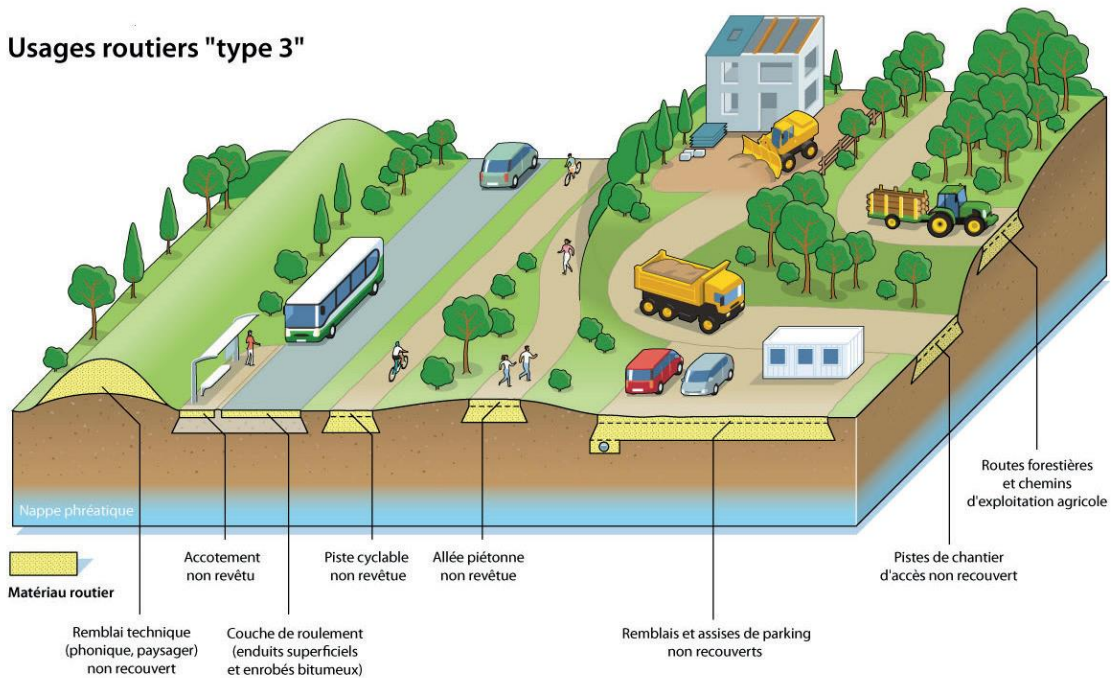


Figure 23 : Usage routier de type 3

Les usages routiers de type 3 (Figure 23) sont :

- les sous-couches de chaussée ou d'accotement, au sein d'ouvrages routiers revêtus ou non revêtus,
- les remblais techniques connexe à l'infrastructure routière (ex : merlon de protection phonique ou paysager) ou en accotement, au sein d'ouvrages routiers recouverts ou non recouverts,
- les couches de roulement,
- les remblais de pré-chargement nécessaires à la construction d'une infrastructure routière,
- les systèmes drainants (ex : tranchée ou éperon drainant, chaussée réservoir),
- les pistes de chantier, les routes forestières, les chemins d'exploitation agricole et les chemins de halage.

Les usages routiers de type 3 ne font l'objet d'aucune restriction d'épaisseur de mise en œuvre.

Tableau 2 : Seuils limites de relargage associés aux normes NF EN 12457-2 et NF EN 12457-4 - Guide d'acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs en technique routière

Matériaux	Seuils de relargage pour l'essai de lixiviation en batch NF EN 12457-2 et NF EN 12457-4 (mg.kg ⁻¹)				
	Type 1	Type 2	Type 3	Recyclés	MIDND
Antimoine	0,7	0,4	0,2	0,08	0,6
Arsenic	2	0,8	0,5	0,6	0,6
Baryum	100	56	28	25	28
Cadmium	1	0,32	0,16	0,05	0,05
Chrome	10	4	2	0,6	1
Cuivre	50	50	50	3	50
Mercure	0,2	0,08	0,04	0,01	0,01
Molybdène	10	5,6	2,8	0,6	2,8
Nickel	10	1,6	0,8	0,5	0,5
Plomb	10	0,8	0,5	0,6	1
Sélénium	0,5	0,5	0,4	0,1	0,1
Zinc	50	50	50	5	50
Fluorures	150	60	30	30	30
Chlorures	15 000	10 000	5 000	5 000	5 000
Sulfates	20 000	10 000	5 000	5 000	5 000

Afin de promouvoir l'utilisation en techniques routières de matériaux dont l'usage est encore aujourd'hui peu répandu pour diverses raisons techniques ou historiques, le CFTR (aujourd'hui l'IDRRIM) a publié en 2004 un document cadre pour la valorisation des matériaux locaux. Ce guide expose une méthodologie générale pour l'étude de ces matériaux. Les usages possibles dans le cadre des travaux routiers concernent la réalisation des remblais, des couches de forme et des assises.

Sur le plan technique, outre la description du gisement et le domaine d'application visé, les guides locaux doivent indiquer soit les performances attendues des matériaux en se référant aux normes existantes, soit les dérogations demandées par rapport aux dispositions normatives. Les retours d'expérience de chantiers réalisés avec ces matériaux alternatifs doivent également être présentés.

Jusqu'en 2017 la démarche suivie par les rédacteurs des guides locaux se sont limités aux performances techniques des matériaux alternatifs. Ainsi, les guides locaux publiés avant 2017 n'abordaient pas ou peu l'acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs locaux et, en l'absence de cadre méthodologique, ignoraient de ce fait les éventuels risques de pollution par le matériau.

Depuis 2017, afin d'être validés les guides locaux instruits par l'IDRRIM doivent notamment préciser pour quel(s) types d'usages ils s'appliquent, en se référant soit à l'un des guides d'applications existants (matériaux de déconstruction, laitiers, MIDND, sables de fonderie, cendres de charbon, et terres excavées), soit au guide d'acceptabilité dit « guide père » pour les autres matériaux alternatifs. Il est important de préciser que les guides d'acceptabilité de référence ne s'appliquent qu'aux matériaux alternatifs (et non aux matériaux naturels).

En 2018, l'UNPG et Routes de France ont engagé un travail de recensement des guides locaux et/ou nationaux existants. Plus d'une cinquantaine de guides ont été identifiés. Certains sont obsolètes en raison du cadre normatif ayant évolué, d'autres sont toujours opérationnels mais ne couvrent pas les aspects environnementaux. La liste est disponible sur le site de l'IDRRIM.

1.3.1.2.c. Matériaux au contact de l'eau potable

Les matériaux au contact de l'eau destinée à la consommation humaine font l'objet d'une réglementation spécifique et stricte. L'arrêté du 29 mai 1997 [97] relatif à ces matériaux associé au décret du 3 janvier 1989 [98] relatif à la qualité de l'eau potable permettent d'encadrer leur utilisation. Ainsi, les matériaux mis en œuvre dans des installations de transport, de stockage ou de traitement des eaux potables ne doivent pas pouvoir dégrader la qualité des eaux telle que définie dans le décret du 3 janvier 1989.

Les matériaux pouvant être utilisés au contact de l'eau potable doivent présenter des preuves de conformité sanitaire qui dépendent :

- De leur nature (métallique, au liant hydraulique, organique)
- De leur utilisation (réservoirs, canalisations, raccords, etc...)

Seuls les matériaux ayant une composition en accord avec les listes de substances et leurs seuils présentées dans les annexes de l'arrêté du 29 mai 1997 peuvent être utilisés pour être au contact de l'eau potable.

L'arrêté du 25 juin 2020 [99] modifie les exigences pour les matériaux métalliques. Ses dispositions sont entrées en vigueur fin 2020.

1.3.1.3. Réglementation dans les pays européens

Plusieurs pays européens se sont munis d'une réglementation à propos des émissions de substances dangereuses depuis les matériaux de construction, comme les Pays-Bas et l'Allemagne. De plus, l'Union Européenne a développé plusieurs textes de loi autour de ces problématiques.

Les listes de substances dangereuses reconnues dans la loi sont susceptibles d'évoluer. Au niveau européen, 45 substances sont considérées néfastes et prioritaires pour la qualité de l'eau dans la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE. Cette directive impose une réduction, voire une disparition de ces substances dans les eaux des pays membres. 21 de ces substances sont considérées « dangereuses prioritaires ».

De plus, la Commission Européenne a établi une base de données des SDR en Europe susceptibles d'être relarguées par des matériaux de construction. Cette base de données a été nommée CP-DS et

est accessible publiquement à l'adresse suivante : https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cp-ds_en

1.3.1.3.a. Les Pays-Bas

Les Pays-Bas disposent depuis 1986 d'une réglementation spécifique vis-à-vis des émissions de substances dangereuses des matériaux de construction, qu'ils soient naturels (les Pays-Bas sont le seul pays à avoir des seuils sur les matériaux naturels), recyclés ou artificiels. Le règlement néerlandais intitulé « Soil Quality Decree » [100] daté de 2007 fixe les limites autorisées vis-à-vis du risque d'émission de substances dans l'eau telles que les ETMM (16 éléments chimiques) ainsi que les chlorures, fluorures et sulfates.

Les essais utilisés aux Pays-Bas suivent les normes :

- NEN 7375 [101] pour la lixiviation de matériaux monolithiques. C'est un essai de lixiviation dynamique des surfaces, où l'échantillon est immergé dans un lixiviant qui est renouvelé à plusieurs reprises (similaire à la norme NF EN 16637-2). Les résultats de relargage et les seuils associés sont exprimés en mg.m^{-2} . Le rapport L/A introduit est de 50 à 200 L.m^{-2} et le temps total de l'essai est de 64 jours.
- NEN 7373 [102] pour la percolation de matériaux granulaires. C'est un essai de percolation à courant ascendant en colonne (similaire à la norme NF EN 16637-3). Ici, les résultats de relargage et les seuils associés sont exprimés en mg.kg^{-1} . Le rapport L/S total en fin d'essai est de 10 L.kg^{-1} .

La liste des éléments (Tableau 3) est en fait très similaire à celle définie par la Directive Européenne « déchets ».

1.3.1.3.b. L'Allemagne

L'Allemagne dispose d'une réglementation sur l'utilisation de déchets dans le secteur de la construction. Cette réglementation définit notamment des seuils vis-à-vis des émissions dans l'eau des substances dangereuses. Deux séries de seuils sont définis pour les matériaux massifs d'une part et pour les matériaux granulaires d'autre part. Outre le pH, la conductivité électrique et l'indice phénol, 10 substances chimiques font l'objet de seuils réglementaires pour le relargage dans l'eau par les matériaux granulaires (voir Tableau 3). Pour ces derniers, les seuils sont donnés en mg.L^{-1} , pour un rapport L/S = 10 L.kg^{-1} , correspondant à l'essai de percolation réalisé selon la norme DIN 19528 [103]. Le facteur de passage de mg.L^{-1} à mg.kg^{-1} est ainsi de 10.

Pour les matériaux massifs, seuls 7 éléments métalliques font l'objet de seuils dans la réglementation allemande (Tableau 3). L'essai sur ces matériaux massifs est réalisé selon le protocole d'essai LTST (Long Term Static Test) défini par la Directive DAfStb 2005-05 [104]. Le rapport L/A imposé est de 80 L.m^{-2} et le temps total de l'essai est de 56 jours.

1.3.1.3.c. Seuils limites de relargage

Que ce soit en percolation sur matériaux granulaires ou en lixiviation sur matériaux massifs, les éléments analysés sont plus nombreux aux Pays-Bas qu'en Allemagne. On note également que les seuils sont plus élevés aux Pays-Bas qu'en Allemagne pour des substances identiques. Le Tableau 3 résume les paramètres principaux de chaque essai et les seuils associés.

Tableau 3 : Seuils limites de relargage selon les réglementations hollandaises et allemandes

Substance	Seuils de relargages pour la lixiviation de matériaux monolithiques (mg.m ⁻²)		Valeurs maximales de relargage pour la percolation de matériaux granulaires (mg.kg ⁻¹)	
Pays	Allemagne	Pays-Bas	Allemagne	Pays-Bas
Essai	LTST	NEN 7375	DIN 19528	NEN 7373
Rapport L/A ou L/S	80 L.m ⁻²	50 – 200 L.m ⁻²	10 L.kg ⁻¹	10 L.kg ⁻¹
Antimoine	-	8,7	-	0,7
Arsenic	5	260	0,5	2
Baryum	-	1 500	-	100
Cadmium	2,4	3,8	0,05	0,06
Chrome	24	120	1	7
Cobalt	-	60	-	-
Cuivre	24	98	2	10
Etain	-	50	-	2,3
Mercure	-	1,4	0,02	0,08
Molybdène	-	144	-	15
Nickel	24	81	1	2,1
Plomb	12	400	1	8,3
Sélénium	-	4,8	-	3
Vanadium	-	320	-	-
Zinc	150	800	4	14
Bromures	-	670	-	-
Fluorures	-	2 500	-	1 500
Chlorures	-	110 000	1 500	8 800
Sulfates	-	165 000	6 000	20 000
Indice phénol	-	-	1	-
pH	-	-	12,5	-
Conductivité électrique (μS.cm ⁻¹)	-	-	3 000	-

I.3.2. Le cadre normatif

Les normes permettent l'accompagnement de la valorisation et de la caractérisation du déchet et du matériau alternatif. Certaines sont directement associées à la réglementation tandis que d'autres permettent seulement de certifier la qualité d'un produit.

I.3.2.1. Echantillonnage

Avant de pouvoir effectuer des essais sur le relargage de substances, il faut obtenir un échantillon représentatif. Pour cela, l'élaboration d'un plan d'échantillonnage est nécessaire.

La norme EN 14899 [105] décrit la procédure-cadre pour l'élaboration et la mise en œuvre d'un plan d'échantillonnage de déchets.

Pour les matériaux de construction, les normes EN 932-1 et EN 932-2 [106], [107] servent généralement de guides pour l'échantillonnage depuis le produit initial jusqu'à la préparation de l'échantillon d'essai au laboratoire.

Enfin, le CEN/TR 16220 [108] propose également des compléments à l'échantillonnage pour les essais de relargage de substances depuis les matériaux de construction.

1.3.2.2. Lixiviation

1.3.2.2.a. Normes relatives aux déchets

Les normes actuelles concernant les déchets ont en grande partie été développées par le Comité Technique européen CEN/TC292 à partir de 1991, puis par le CEN/TC 444 qui le remplace depuis 2015 et dont le champ de compétences a été élargi à la caractérisation des sols, des biodéchets et des boues. Ces comités ont, entre autres, établi une méthodologie permettant d'avoir une appréhension d'une fraction lixiviable. De très nombreuses méthodes de lixiviation existent dans ce domaine. La plus utilisée jusque-là a été développée dans les années 1980 puis publiée comme norme française par AFNOR sous la référence XP X31-210 [109], puis enfin au niveau européen par le CEN publiée par AFNOR sous la référence NF EN 12457 [52] (la norme est présentée en quatre parties : seuls la granulométrie soumise à essai et le rapport L/S diffèrent). Cet essai correspond à une lixiviation en batch : le produit présente une granulométrie inférieure à 4 mm ou à 10 mm et est introduit dans un récipient rempli de lixiviant (eau déminéralisée) qui est agité à 10 tours.min⁻¹ pendant 24 h. Cette norme est celle utilisée dans le cadre des guides d'acceptabilité environnementale publiés par le CEREMA.

Une autre norme de lixiviation applicable aux déchets est la norme de percolation à courant ascendant EN 14405 [110].

D'autre part, la norme EN 12920 [111] propose un guide méthodologique pour étudier l'influence des paramètres physico-chimiques sur le comportement des déchets à la lixiviation.

1.3.2.2.b. Normes relatives aux produits de construction

Dans le domaine de la normalisation des produits de construction, en application de l'exigence 3 du Règlement Produits de Construction, le comité technique TC351 a été créé en 2005. Par un mandat spécifique, la Commission européenne a demandé au TC351 de développer des outils pour appréhender les émissions de substances dangereuses par les produits de construction, d'une part dans le but de préserver la qualité de l'air intérieur des bâtiments (WG2) et d'autre part de déterminer les émissions dans les sols et les eaux naturelles (WG1). Ce dernier groupe de travail s'est donc penché sur l'étude de l'émission de substances à partir de produits de construction via la lixiviation. Ces travaux ont conduit à trois normes, publiées en 2024, à savoir un guide d'orientation général NF EN 16637-1 [112] et deux essais : l'un concerne la lixiviation des produits monolithiques NF EN 16637-2 [46] comme le béton, les briques ou les tuiles, et l'autre concerne la percolation des produits de construction granulaires NF EN 16637-3 [47]. Ces essais sont très similaires à ceux proposés dans les normes hollandaises NEN 7375 [101] et NEN 7373 [102].

1.3.2.2.c. Normes de lixiviation au niveau mondial

Il existe un grand nombre de normes d'essais de lixiviation dans le monde. Certaines sont très semblables et ne diffèrent que sur certains points comme le lixiviant utilisé, le temps de la manipulation, etc... Dans son rapport de 2011, le BRGM a recensé les principaux essais de lixiviation normés dans le monde [3].

On y différencie les essais :

- De caractérisation, qui permettent de comprendre le comportement à la lixiviation du matériau étudié ;
- De conformité, qui permettent de vérifier que les seuils réglementaires de relargage de substances ne soient pas dépassés ;
- D'orientation, qui permettent d'évaluer le potentiel maximum de relargage du matériau étudié.

On distingue également les essais :

- Statiques, en réacteur fermé, qui fournissent des informations sur le relargage à long terme lorsque les conditions d'équilibres sont atteintes.
- Dynamiques, où le lixiviant est renouvelé régulièrement. Les essais de percolation et de diffusion relèvent de cette catégorie.

Les normes de la série NF EN 12457 [52] proposent des essais statiques de conformité. À l'inverse, les essais proposés dans les normes NF EN 16637 sont des essais dynamiques de caractérisation.

1.3.2.3. Analyse

De nombreuses normes permettent d'analyser les lixiviats et le contenu total du matériau. La plupart étant d'abord développées pour les déchets, comme celles indiquées dans le guide d'acceptabilité environnementale dit « guide père » [28], le WG5 du CEN/TC 351 a pour rôle de recenser les normes applicables aux matériaux de construction.

La norme EN 17195 [113] constitue une liste des méthodes d'analyse normalisées pour les substances inorganiques dans les éluats. Cette liste comporte des normes déjà existantes, mais également des projets de norme développés par le CEN/TC 351/WG 5, comme pour l'ICP-OES et l'ICP-MS. Ces projets de normes sont en cours de validation.

1.4. Conclusions

L'étude bibliographique menée précédemment met en lumière ce que l'on sait sur la lixiviation de différents matériaux de construction. On différencie les granulats (et matériaux perméables) des matériaux liés (monolithiques et peu perméables) du fait de leurs comportements différents à la lixiviation. Concernant les granulats, une majorité des études portant sur le sujet se sont concentrées sur les matériaux alternatifs et on ne connaît pas encore très bien les phénomènes de relargage se déroulant dans les roches naturelles utilisées comme granulats de construction.

Moins d'informations sont disponibles pour les matériaux liés, et en particulier ceux liés aux liants hydrocarbonés. Ce manque d'intérêt pour le comportement à la lixiviation de ce type de matériau provient principalement du fait qu'ils ne posent généralement pas de problème pour l'environnement. Pourtant, comprendre comment réagissent ces matériaux permettrait de mieux s'adapter à des utilisations nouvelles et variées, notamment avec l'arrivée progressive de plus en plus de matériaux alternatifs issus de la valorisation et du recyclage de déchets et sous-produits industriels.

Les réglementations évoluent et s'équipent de nouvelles normes, en Europe notamment, où, dans le cadre du RPC, une démarche d'harmonisation des essais de lixiviation pour tous les produits du domaine de la construction est en cours de mise en place, avec la publication de deux normes d'essais : la lixiviation dynamique des surfaces sur les monolithes et la percolation sur granulats à courant ascendant. Jusqu'ici, en France, la norme principalement utilisée pour évaluer les performances à la lixiviation des matériaux de construction est celle de lixiviation en batch NF EN 12457. L'arrivée de nouvelles normes au niveau européen apporte alors des défis : mieux connaître le comportement des matériaux de construction français face à ces essais spécifiques, et tenter de faire un lien entre les résultats de lixiviation en batch et ceux des nouveaux essais.

Afin d'accompagner la réalisation des essais de lixiviation et de permettre de prévoir le comportement au long terme, la modélisation est un outil puissant. Plusieurs modèles ont donc été développés avec un succès relatif. Si ces modèles ont été validés pour certains types spécifiques de matériaux, il serait intéressant d'observer leur applicabilité à une plus grande variété. Pour cela, il est nécessaire de comprendre quels sont les mécanismes et facteurs prépondérants dans le relargage de chaque espèce d'intérêt pour chaque type de matériau, ce qui permettra une modélisation la plus ajustée aux phénomènes de lixiviation.

Compte tenu du grand nombre d'essais portant sur la lixiviation et la caractérisation des matériaux, une sélection doit être faite dans le cadre de cette étude. Le chapitre II présente les matériaux, outils et méthodes utilisées pour remplir les ambitions de ce travail de thèse.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Dans le chapitre I, nous avons compris les enjeux de l'arrivée de nouvelles normes européennes pour la lixiviation des matériaux de construction. Les essais présentés dans ces normes ne sont pas communément réalisés dans l'industrie de la construction française. Il ressort donc une nécessité de comprendre comment les matériaux habituellement utilisés en France se comportent face à ces essais. Ainsi, dans cette étude, une large sélection de matériaux différents est caractérisée, afin de constituer un panel relativement représentatif des produits communément employés pour la construction en France. On étudie d'un côté des granulats (naturels et recyclés, la catégorie des granulats artificiels n'est représentée ici que par les MIDND) caractérisés notamment par l'essai de percolation à courant ascendant [47], et d'un autre côté des éprouvettes (de béton, d'enrobé et de matériaux traités au liant hydraulique), caractérisés notamment par l'essai de lixiviation dynamique des surfaces [46].

Ces deux essais, placés au centre de cette étude, sont accompagnés de différentes méthodes de caractérisation, visant à obtenir un profil détaillé des caractéristiques et du comportement de chaque matériau : contenu total, disponibilité, comportement aux changements de pH... Ces données permettent une meilleure compréhension des phénomènes de relargage qui ont lieu au sein des matériaux étudiés et serviront à la modélisation des essais de lixiviation. De plus, des essais de lixiviation en batch selon les normes de la série NF EN 12457 [52] sont effectués sur tous les matériaux. Les résultats ainsi obtenus seront comparés à ceux des essais européens pour essayer d'observer des potentielles corrélations ou relations entre eux.

Ce chapitre présente les matériaux étudiés dans ces travaux, les méthodes utilisées pour les caractériser ainsi que les techniques d'analyse chimique employées pour quantifier le comportement à la lixiviation des échantillons.

II.1. Matériaux

Les matériaux sélectionnés pour ces travaux de thèse l'ont été afin de couvrir un large panel représentatif de ce qui est communément employé dans le domaine de la construction française. Quelques échantillons moins communs ont été caractérisés dans le but d'observer des résultats de relargage plus importants (voir SM1 et SG1). Afin d'identifier chaque échantillon facilement, un code à deux lettres et un nombre est mis en place selon le Tableau 4.

Tableau 4 : Code utilisé pour identifier les matériaux

	Première lettre	Deuxième lettre
Granulats	N = Naturel	S = Sable
	R = Recyclé	G = Grave ou Gravillon
	A = Artificiel (MIDND)	
	S = Sédiment	
Monolithe	N = Granulat naturel	A = Enrobé
	R = Granulat recyclé	B = Béton
	S = Granulat sédiment	M = Matériau traité au liant hydraulique

II.1.1. Matériaux granulaires

Plusieurs granulats de natures et granulométries différentes sont caractérisés. Ces matériaux sont choisis par le comité de pilotage de la thèse et envoyés au laboratoire par ses membres. Des granulats naturels, recyclés et artificiels sont étudiés dans cette thèse. Tous ces granulats proviennent de carrières et de sites localisés en France, et peuvent être utilisés pour la construction (de routes, d'aménagements, etc...).

Certains de ces échantillons peuvent avoir la même origine mais représentent une fraction granulométrique différente ou des procédés d'élaboration différents afin d'observer l'influence potentielle de ces paramètres sur le comportement à la lixiviation des granulats.

Les courbes granulométriques des échantillons sont disponibles en Annexe A.

II.1.1.1. Granulats naturels

Les granulats naturels sélectionnés (voir Figure 24) sont représentatifs de ceux utilisés habituellement dans le domaine de la construction française. Ces échantillons ont des pétrographies différentes : roches métamorphiques et éruptives, roches alluvionnaires, roches calcaires. On caractérise dans cette étude 11 sables naturels et 10 graves et gravillons naturels. Les fractions granulométriques vont de 0/2 mm à 0/31,5 mm avec plusieurs valeurs intermédiaires.

Les caractéristiques des granulats naturels sont présentées dans le Tableau 5.



Figure 24 : Granulats naturels, de gauche à droite : NS4, NS7, NG2, NG7

Le sable NS1 et la grave NG1 représentent deux fractions granulométriques (avec des degrés d'élaboration différents) pour une même origine. De même, le sable NS6 et la grave NG6 sont de même origine mais représentent deux fractions granulométriques différentes, tout comme le sable NS11 et le gravillon NG11. Enfin, les sables NS3 et NS4 sont issus du même matériau alluvionnaire mais sont élaborés de deux façons différentes : NS3 est recomposé et NS4 est le sable roulé.

Tableau 5 : Matériaux granulaires naturels

Echantillon	Type	Pétrographie/type	Granulométrie (mm)	Commentaire
NG1	Naturel	Eruptif granite (grave non traitée)	0/31,5	Même origine que NS1
NG2	Naturel	Alluvionnaire	0/31,5	
NG3	Naturel	Calcaire	0/31,5	
NG4	Naturel	Calcaire	0/31,5	
NG5	Naturel	Calcaire	0/31,5	
NG6	Naturel	Eruptif quartzite	0/31,5	Même origine que NS6
NG7	Naturel	Calcaire	0/31,5	
NG8	Naturel	Andésite	0/31,5	
NG9	Naturel	Alluvionnaire silico-calcaire	6/10	
NG11	Naturel	Calcaire	4/10	Même origine que NS11
NS1	Naturel	Eruptif granite	0/4	Même origine que NG1
NS2	Naturel	Eruptif rhyolite	0/4	
NS3	Naturel	Alluvionnaire silico-calcaire (recomposé)	0/4	Recomposé à partir de NS4
NS4	Naturel	Alluvionnaire silico-calcaire (roulé)	0/4	Même origine que NS3
NS5	Naturel	Alluvionnaire silico-	0/4	

		calcaire		
NS6	Naturel	Eruptif quartzite	0/4	Même origine que NG6
NS7	Naturel	Alluvionnaire	0/4	
NS8	Naturel	Alluvionnaire	0/4	
NS9	Naturel	Eruptif diorite	0/2	
NS10	Naturel	Alluvionnaire	0/2	
NS11	Naturel	Calcaire	0/4	Même origine que NG11

II.1.1.2. Granulats recyclés

Les granulats recyclés étudiés ici sont répartis en trois catégories : les bétons recyclés, les agrégats d'enrobés et les granulats recyclés mixtes (voir Figure 25). On caractérise deux sables recyclés (de granulométries 0/4 mm et 0/6 mm) et 15 graves et gravillons recyclés (de granulométries comprises entre 0/10 mm et 0/31,5 mm avec plusieurs valeurs intermédiaires).



Figure 25 : Granulats recyclés, de gauche à droite : RS2, RG3, RG15, RG13

Le sable RS1 et la grave RG12 représentent deux fractions granulométriques différentes d'un même échantillon. De même, la grave RG6 et le gravillon RG7 ont la même origine mais des granulométries différentes, tout comme le sable RS2 et le gravillon RG14.

Les échantillons granulaires recyclés et leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Matériaux granulaires recyclés

Echantillon	Type	Péetrographie/type	Granulométrie (mm)	Commentaire
RG1	Recyclé	Agrégats d'enrobés	0/10	
RG2	Recyclé	Agrégats d'enrobés	0/10	
RG3	Recyclé	Mixte	0/31,5	
RG4	Recyclé	Béton recyclé	0/20	
RG5	Recyclé	Mixte	0/31,5	
RG6	Recyclé	Mixte	0/31,5	Même origine que RG7
RG7	Recyclé	Mixte	4/20	Même origine que RG6
RG8	Recyclé	Mixte	0/31,5	
RG9	Recyclé	Mixte	0/31,5	
RG10	Recyclé	Mixte	0/31,5	
RG11	Recyclé	Béton recyclé	0/31,5	
RG12	Recyclé	Béton recyclé	4/16	Même origine que RS1
RG13	Recyclé	Agrégats d'enrobés	0/10	
RG14	Recyclé	Béton recyclé	6/20	Même origine que RS2
RG15	Recyclé	Béton recyclé	0/14	
RS1	Recyclé	Béton recyclé	0/4	Même origine que RG12

RS2	Recyclé	Béton recyclé	0/6	Même origine que RG14
------------	---------	---------------	-----	-----------------------

II.1.1.3. Autres matériaux : MIDND et sédiment

Des MIDND et un sédiment sont caractérisés dans ces travaux (voir Figure 26). Ces matériaux, de natures différentes, sont soumis à des seuils d'acceptabilité environnementale distincts.



Figure 26 : MIDND AG2 (à gauche) et sédiment SG1 (à droite)

Les MIDND étudiés ici ont différentes origines et ont subi des traitements différents. On en caractérise quatre dans cette étude. Les granulométries vont de 0/20 mm à 0/31,5 mm. Les caractéristiques des MIDND sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Mâchefers d'incinération de déchets non-dangereux

Echantillon	Type	Péetrographie/type	Granulométrie (mm)
AG1	Artificiel	MIDND	0/31,5
AG2	Artificiel	MIDND	0/31,5
AG3	Artificiel	MIDND	0/20
AG4	Artificiel	MIDND	0/31,5

Le sédiment marin (SG1) utilisé ici est un matériau plus spécifique et moins communément utilisé dans le domaine de la construction.

Les caractéristiques du sédiment sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Sédiment

Echantillon	Type	Péetrographie/type	Granulométrie (mm)
SG1	Recyclé	Sédiment	0/31,5

II.1.2. Matériaux monolithiques

Des éprouvettes sont fabriquées à partir de certains des granulats (naturels ou recyclés) cités dans la partie précédente associés à différents types de liants et d'additifs. Des éprouvettes d'enrobés, de béton et de matériaux traités au liant hydraulique (MTLH) sont étudiées dans cette thèse. Ces éprouvettes sont fabriquées par les laboratoires des entreprises participant au projet, puis envoyées au L2MGC. Chaque formulation est fournie sous la forme d'au moins 7 éprouvettes.

Plusieurs groupes d'échantillons monolithiques sont établis. Les matériaux dans un même groupe ont des compositions similaires, ou un vieillissement accéléré est appliqué (vieillissement RILEM), afin d'observer l'influence de ces paramètres sur le comportement à la lixiviation des échantillons monolithiques.

II.1.2.1. Enrobés

Différents types de matériaux à base de liant hydrocarbonés sont caractérisés ici (voir Figure 27). Les techniques utilisées pour la réalisation d'éprouvettes représentent ce qui est communément fait pour la construction de routes en France. Dans cette étude, on distingue ainsi les bétons bitumineux semi-grenu (BBSG), les graves-émulsion (GE) et bétons bitumineux à l'émulsion (BBE). Un asphalte de trottoir est également caractérisé.



Figure 27 : Matériaux monolithiques enrobés, de gauche à droite : NA2, RA1, NA7

La forme et les dimensions de chaque échantillon peuvent varier : on compte un échantillon cubique, de côté 10 cm noté C10, et 9 échantillons cylindriques dont 3 de 8 cm de diamètre et 8 cm de hauteur notés D8H8 et 6 de 10 cm de diamètre 10 cm de hauteur notés D10H10.

Les matériaux enrobés et leurs caractéristiques principales sont présentés dans Tableau 9.

Tableau 9 : Matériaux monolithiques enrobés

Echantillon	Nature	Granulat	Liants/ajouts	Dimensions (cm)
NA1	Enrobé BBSG	NS1	Bitume B1	D10 H10
NA2	Enrobé BBSG	NS2	Bitume B1	D10 H10
NA3	Enrobé BBSG	NS9	Bitume B2	D10 H10
NA4	Enrobé BBSG	NS9/RG1	Bitume B2	D10 H10
NA5	Enrobé BBSG	NS9/RG2	Bitume B2	D10 H10
NA6	Enrobé BBSG	NS9/RG1	Bitume B2	D10 H10
NA7	Asphalte de trottoir	NS9	Bitume B3	C10
RA1	Enrobé GE	RG13	Bitume B4	D8 H8
RA2	Enrobé BBE	NG9	Bitume B5	D8 H8
RA3	Enrobé BBE	NG9	Bitume B5	D8 H8

Enrobés contenant le bitume B1 : NA1/NA2

Les matériaux NA1 et NA2 contiennent tous les deux 5,21 % de bitume B1. Ils diffèrent dans les granulats utilisés : NA1 contient le sable NS1 et une fraction de gravillons de même origine (non caractérisée dans cette étude) ; NA2 contient le sable NS2 et une fraction de gravillons de même origine (non caractérisée dans cette étude). Le Tableau 10 présente les compositions précises de chacune des éprouvettes.

Tableau 10 : Composition des échantillons NA1 et NA2

Echantillon	Granulats	Liant
NA1	NS1 (0/4) : 49,29 %	Bitume B1 : 5,21 %
	Fraction 6/10 : 14,22 %	
	Fraction 10/14 : 31,28 %	
NA2	NS2 (0/4) : 50,24 %	Bitume B1 : 5,21 %
	Fraction 6/10 : 18,96 %	
	Fraction 10/14 : 25,59 %	

Les proportions des granulats respectifs et du liant étant similaires, la caractérisation de ces deux éprouvettes permet d'observer l'influence éventuelle du granulat sur les performances environnementales de ces enrobés.

Enrobés contenant le bitume B2 : NA3/NA4/NA5/NA6

Les matériaux NA3, NA4, NA5 et NA6 ont des compositions similaires et sont tous fabriqués avec le liant B2. Alors que le matériau NA3 est composé (en plus du liant) uniquement du sable naturel NS9 et d'une fraction de gravillons de même origine (non caractérisée dans cette étude), le matériau NA4 contient des agrégats d'enrobés RG1 et le matériau NA5 contient des agrégats d'enrobés RG2. Enfin, le matériau NA6 correspond au matériau NA4 ayant subi un vieillissement artificiel accéléré (vieillissement RILEM) qui consiste à chauffer le matériau à 135°C pendant 4 h puis à 85°C pendant 9 j. Le Tableau 11 présente les compositions précises de chacune des éprouvettes.

Tableau 11 : Composition des échantillons NA3, NA4, NA5 et NA6

Echantillon	Granulats	Liant	Traitement
NA3	NS9 (0/2) : 25,0 %	Bitume B2 : 5,20 %	
	Fraction 2/6 : 25,0 %		
	Fraction 6/10 : 39,8 %		
	Filler calcaire : 5,0 %		
NA4	NS9 (0/4) : 14,0 %	Bitume B2 : 3,13 %	
	Fraction 2/6 : 15,0 %		
	Fraction 6/10 : 25,9 %		
	Filler calcaire : 2,0 %		
	RG1 (0/10) : 40,0 %		
NA5	NS9 (0/4) : 13,0 %	Bitume B2 : 3,41 %	
	Fraction 2/6 : 14,0 %		
	Fraction 6/10 : 26,6 %		
	Filler calcaire : 3,0 %		
	RG2 (0/10) : 40,0 %		
NA6	NS9 (0/4) : 14,0 %	Bitume B2 : 3,13 %	Vieillissement RILEM
	Fraction 2/6 : 15,0 %		
	Fraction 6/10 : 25,9 %		
	Filler calcaire : 2,0 %		
	RG1 (0/10) : 40,0 %		

L'étude de ce groupe de matériaux vise à observer l'influence éventuelle de l'ajout d'agrégats d'enrobés (remplaçant une partie du granulat naturel) et l'influence de l'âge de l'enrobé sur les performances environnementales de ce type de matériau (BBSG).

Enrobés contenant le bitume B5 : RA2/RA3

Les matériaux RA2 et RA3 ont la même composition. RA3 correspond au matériau RA2 ayant subi un vieillissement RILEM. Le Tableau 12 présente les compositions précises de chacune des éprouvettes.

Tableau 12 : Composition des matériaux RA2 et RA3

Echantillon	Granulats	Liant	Traitement
RA2	NG9 : 94,8 %	Bitume B5 : 5,2 %	
RA3	NG9 : 94,8 %	Bitume B5 : 5,2 %	Vieillissement RILEM

L'étude de ces deux échantillons permet d'observer l'influence éventuelle de l'âge de l'enrobé sur les performances environnementales de ce type de matériau (BBE).

Enrobés contenant d'autres bitumes : NA7 et RA1

Les matériaux NA7 et RA1 sont des matériaux comportant d'autres bitumes. L'échantillon NA7 est un asphalte de trottoir, et l'échantillon RA1 est un enrobé par grave-émulsion (procédé à froid). Leurs compositions précises sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Composition des échantillons NA7 et RA1

Echantillon	Granulats	Liant
NA7	NS9 (fraction 2/4) : 21,1 % Sable 0/4 : 46,7 % Filler calcaire : 23,8 %	Bitume B3 : 8,4 %
RA1	RG13 (0/10) : 94,4 %	Bitume B4 : 5,6 %

II.1.2.2. Bétons

Les cinq éprouvettes de béton étudiées sont fabriquées avec des granulats naturels et recyclés (différentes fractions granulométriques sont utilisées à des pourcentages précis). Elles subissent une cure de 28 jours afin d'atteindre un niveau d'hydratation du ciment proche de l'équilibre.



Figure 28 : Eprouvettes de béton, de gauche à droite : NB1, RB1

Les éprouvettes de béton sont cylindriques de dimensions 11 cm de diamètre et 11 cm de hauteur notées D11H11 ou 10 cm de diamètre et 10 cm de hauteur notées D10H10 (Tableau 14).

Tableau 14 : Matériaux monolithiques bétons

Echantillon	Nature	Granulat	Liants/ajouts	Dimensions (cm)
NB1	Béton	NS1	CEM II C1, plastifiant P1	D11 H11
NB2	Béton	NS2	CEM II C1, plastifiant P1	D11 H11
NB3	Béton	NS11/NG11	CEM II C2, plastifiant P2	D11 H11
RB1	Béton	RG14/NS11/NG11	CEM II C2, plastifiant P2	D11 H11
RB2	Béton compacté routier	RG15	CEM III	D10 H10

Bétons à base du ciment CEM II C1 : NB1/NB2

Les matériaux NB1 et NB2 ont le même liant et des proportions similaires en composants. A l'instar des enrobés NA1 et NA2, l'origine du granulat diffère et ils contiennent respectivement du sable NS1 (et une fraction de gravillons de même origine) et du sable NS2 (et une fraction de gravillons de même origine). Le Tableau 15 présente les compositions détaillées.

Tableau 15 : Composition des échantillons NB1 et NB2

Echantillon	Granulats	Liant	Ajouts
NB1	NS1 (0/4) : 39 % Fraction 6/10 : 33 % Fraction 10/14 : 15 %	CEM II C1 : 13 %	Plastifiant P1
NB2	NS2 (0/4) : 41 % Fraction 6/10 : 28 % Fraction 10/14 : 18 %	CEM II C1 : 13 %	Plastifiant P1

Les proportions des granulats respectifs et du liant étant similaires, la caractérisation de ces deux éprouvettes permet d'observer l'influence éventuelle du granulat sur les performances environnementales de ces bétons.

Bétons à base du ciment CEM II C2 : NB3/RB1

Les matériaux NB3 et RB1 ont le même liant dans les mêmes proportions. La composition en granulats diffère : NB3 contient le gravillon NG11 (et d'autres fractions granulométriques de même origine non caractérisées ici) et RB1 contient une portion du granulat RG14 venant remplacer une partie du granulat naturel. Le Tableau 16 présente les compositions détaillées.

Tableau 16 : Composition des échantillons NB3 et RB1

Echantillon	Granulats	Liant	Ajouts
NB3	NS11 (0/4) : 40,6 % NG11 (4/10) : 22,3 % Fraction 10/20 : 22,3 %	CEM II C2 : 14,7 %	Plastifiant P2
RB1	NS11 (0/4) : 40,5 % NG11 (4/10) : 22,6 % Fraction 10/20 : 13,1 % RG14 (6/20) : 8,9 %	CEM II C2 : 14,9 %	Plastifiant P2

L'étude de ce groupe de matériaux vise à observer l'influence éventuelle de l'ajout de béton recyclé (remplaçant une partie du granulat naturel) sur les performances environnementales de ces bétons.

Bétons à base de CEM III : RB2

Le matériau RB2 est le seul élaboré à base de CEM III. Sa composition détaillée est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Composition de l'échantillon RB2

Echantillon	Granulats	Liant
RB2	RG15 (0/14) : 88 %	CEM III : 12 %

II.1.2.3. Matériaux traités aux liants hydrauliques

Les quatre éprouvettes de matériaux traités aux liants hydrauliques (MTLH) étudiées sont fabriquées avec des sables naturels, recyclés et le sédiment (Tableau 18). Elles subissent une cure de 28 jours afin d'atteindre un niveau d'hydratation du liant hydraulique proche de l'équilibre.



Figure 29 : MTLH, de gauche à droite : NM1, SM1

Les éprouvettes de MTLH sont cylindriques de dimensions 10 cm de diamètre et 10 cm de hauteur notées D10 H10.

Tableau 18 : Matériaux monolithiques MTLH

Echantillon	Nature	Granulat	Liants/ajouts	Dimensions (cm)
NM1	MTLH	NS11	Liant hydraulique LH1	D10 H10
NM2	MTLH	NS11	Liant hydraulique LH2	D10 H10
RM1	MTLH	RS2	Liant hydraulique LH2	D10 H10
SM1	MTLH	SG1/NS10	Liant hydraulique LH3, chaux	D10 H10

Matériaux traités aux liants hydrauliques routiers : NM1/NM2/RM1

Les matériaux NM1, NM2 et RM1 ont des compositions similaires. Les échantillons NM1 et NM2 ont la même composition en granulats naturels mais leur liant diffère (respectivement LH1 et LH2) tout en gardant les mêmes proportions. L'échantillon RM1 contient le même liant LH2 que l'échantillon NM2 mais un granulat recyclé à la place du granulat naturel. Les compositions détaillées sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Composition des échantillons NM1, NM2 et RM1

Echantillon	Granulats	Liant
NM1	NS11 : 96 %	LH1 : 4 %
NM2	NS11 : 96 %	LH2 : 4 %

RM1	RS2 : 96 %	LH2 : 4 %
------------	------------	-----------

L'étude de ce groupe de matériau permet d'observer l'influence éventuelle du liant et du granulat sur les performances environnementales de ces MTLH.

Matériau traité à la chaux et au liant hydraulique : SM1

Le matériau SM1 est le seul à faire l'objet d'un double traitement à la chaux et au liant hydraulique. Sa composition détaillée est présentée dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Composition du matériau SM1

Echantillon	Granulats	Liant
SM1	NS10 (0/4) : 45,5 %	Chaux : 2,7 %
	SG1 (0/31,5) : 45,5 %	LH3 : 6,3 %

II.2. Méthodes de caractérisation

L'étude du comportement à la lixiviation de matériaux peut s'accompagner de nombreux essais. Parmi les méthodes de lixiviation existantes (voir Chapitre I), dans cette étude on se concentrera sur les essais décrits dans les nouvelles normes européennes et sur les essais de lixiviation en batch à pH naturel et avec ajout d'acide ou de base. Les conditions distinctes dans lesquelles se retrouvent les échantillons dans ces essais permettent d'observer l'influence de différents paramètres et phénomènes.

De plus, on propose dans le cadre de cette étude des données connexes qui seront recueillies afin de mieux expliquer les résultats de lixiviation. Pour cela, des essais de digestion acide, de porosité et de microscopie et de spectroscopie sont réalisés sur les échantillons.

Tous les éléments de verrerie utilisés dans les essais présentés ici sont susceptibles de s'encrasser lors de leur utilisation (par précipitation de surface par exemple). Afin de limiter tout risque de pollution, la verrerie est régulièrement nettoyée à l'aide d'une solution d'acide nitrique dilué (0,1 M) puis à l'aide d'eau distillée.

II.2.1. Caractérisation physico-chimique

Afin d'obtenir des informations diverses sur les échantillons pour aider à expliquer les résultats de lixiviation, plusieurs essais de caractérisation physico-chimique sont effectués. D'abord, des essais de digestion acide à l'eau régale pour estimer le contenu total en éléments inorganiques des matériaux. Des essais de porosité accessible à l'eau sur les matériaux monolithiques sont également réalisés. Enfin, des mesures au microscope électronique à balayage (MEB) associé à une sonde d'analyse élémentaire (EDX, microanalyse dispersive en énergie), et au diffractomètre à rayons X (DRX) sont effectuées pour récupérer des informations sur l'organisation de la matière et les phases minéralogiques principales.

II.2.1.1. Digestion acide à l'eau régale

La digestion acide permet de savoir quelles sont les quantités totales de chaque élément présent dans l'échantillon. Les méthodes de digestion acide présentées ici sont issues de la norme EN 17196 [114]. Cette norme propose deux méthodes de digestion. Ces méthodes s'effectuent toutes les deux dans de l'eau régale. L'une d'elles consiste à porter le mélange à ébullition sous reflux (méthode A), tandis que l'autre consiste à chauffer le mélange avec des micro-ondes (méthode B). La méthode A a été utilisée dans un premier temps, puis, suite au dysfonctionnement d'une partie du montage, et à l'arrivée d'un minéralisateur permettant l'utilisation de la méthode B, cette dernière a finalement été

utilisée pour tous les matériaux. Une comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes est donc donnée dans le chapitre III.

Les procédés expérimentaux de chaque méthode sont décrits ci-dessous. Quelle que soit la méthode utilisée, chaque échantillon est préalablement broyé finement à l'aide d'un vibro-broyeur.

Méthode A

La méthode A consiste à porter le mélange échantillon/eau régale à ébullition sous un reflux pendant 2 h.

On prélève $3 \pm 0,01$ g d'échantillon que l'on introduit dans un ballon en verre de 250 mL. Afin de limiter le moussage, les réactifs sont introduits goutte à goutte et dans l'ordre qui suit : 21 mL d'acide chlorhydrique de concentration 12 M puis 7 mL d'acide nitrique de concentration 16 M. Le récipient d'absorption est rempli de 15 mL d'acide nitrique dilué de concentration 0,5 M afin de piéger les composés volatiles potentiellement présents. On assemble le montage selon la Figure 30 puis on attend que toute effervescence cesse en laissant le système à température ambiante.

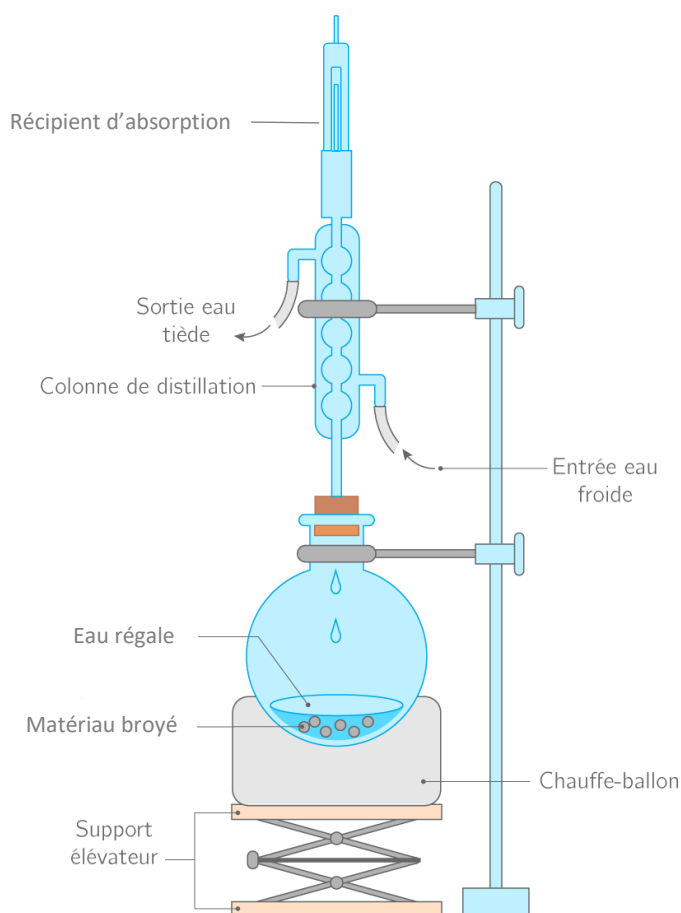


Figure 30 : Montage à reflux pour l'essai de digestion acide (Méthode A)

On chauffe ensuite le milieu réactif à l'aide d'un chauffe ballon afin d'atteindre le reflux, que l'on maintient pendant 2h, en faisant attention à ce qu'il ne monte pas plus haut que le premier tiers du réfrigérant. Une fois le temps écoulé, on laisse refroidir, on verse le contenu du récipient d'absorption dans le ballon par le réfrigérant, puis on rince le récipient d'absorption et le réfrigérant avec 10 mL d'acide nitrique dilué. On ajoute ensuite 20 mL d'eau.

La solution obtenue est filtrée à l'aide d'un filtre 0,45 μ m en acétate de cellulose et ajoutée dans une fiole jaugée de 100 mL. Le filtre et le résidu sont rincés avec un peu d'acide nitrique dilué, puis on finit

de remplir la fiole avec de l'eau.

Le digestat ainsi obtenu est ensuite analysé par ICP-OES. La colonne de chromatographie pouvant être détériorée par la forte acidité de la solution, on n'effectue pas d'essais de chromatographie ionique sur le digestat obtenu.

Méthode B

La méthode B propose de chauffer sous pressions le mélange échantillon/eau régale avec un appareil à micro-ondes prévu à cet effet. L'appareil utilisé est le Microwave GO Plus d'Anton Paar.

Environ 300 mg de l'échantillon sont placés dans un récipient de digestion en PTFE. On ajoute 6 mL d'acide chlorhydrique de concentration 12 M et 2 mL d'acide nitrique de concentration 16 M. Le récipient est ensuite fermé. On prépare de cette manière autant de récipients que voulu (l'appareil a une capacité maximale de 12 échantillons).

On place ensuite les échantillons dans le four à micro-ondes et on les chauffe à une vitesse de 10-15 °C.min⁻¹ jusqu'à 175 °C, puis on maintient à cette température pendant 10 min. Les récipients étant fermés hermétiquement, une pression s'installe à l'intérieur du système.

On attend ensuite que les récipients refroidissent puis on ouvre sous sorbonne afin d'évacuer les vapeurs d'acide. On ajoute 20 mL d'eau et la solution est filtrée sur un filtre 0,45 µm en acétate de cellulose. On verse ensuite le digestat dans une fiole jaugée 100 mL qu'on complète avec de l'eau distillée.

La solution ainsi obtenue est alors analysée par ICP-OES. La colonne de chromatographie pouvant être détériorée par la forte acidité de la solution, on n'effectue pas d'essais de chromatographie ionique sur le digestat obtenu.

II.2.1.2. Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est mesurée en se basant sur la méthode proposée par la norme NF P18-459 [115] sur les éprouvettes béton NB1, NB2 et enrobé NA1, NA2, NA3, NA4, NA5 et NA6. Cette norme est habituellement utilisée pour des éprouvettes de béton et n'est pas utilisée pour les matériaux comportant des liants hydrocarbonés. Cependant, puisque les essais de lixiviation s'effectuent dans un milieu aqueux, l'essai de porosité accessible à l'eau nous paraît adapté dans cette étude.

Les éprouvettes sont d'abord coupées à l'aide d'une scie à matériaux, de manière à obtenir des hauteurs de 5 cm. Cette étape de découpe vise à réduire le temps de mise sous vide des éprouvettes. On introduit alors les éprouvettes dans un dessiccateur dans lequel on applique un vide à l'aide d'une pompe. Le dessiccateur étant relié à un flacon d'eau, il est alors rempli sous l'action du vide. Une fois les éprouvettes immergées, on laisse le montage 72 heures puis on récupère les éprouvettes pour effectuer une pesée hydrostatique et une pesée classique de l'éprouvette saturée en eau. Finalement, les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 40°C, jusqu'à atteindre une masse constante puis pesées.

La porosité accessible à l'eau est alors calculée selon la formule suivante :

$$Porosité (\%) = \frac{m_{air} - m_{sec}}{m_{air} - m_{eau}} \quad (7)$$

Avec m_{air} la masse de l'éprouvette saturée en g

m_{sec} la masse de l'éprouvette séchée en g

m_{eau} la masse d'eau obtenue par pesée hydrostatique en g

II.2.1.3. Mesures microscopiques et spectroscopiques : MEB-EDX, DRX

Les mesures microscopiques et spectroscopiques ont pour but de déterminer dans quelles phases minéralogiques peuvent se trouver les composés surveillés dans cette étude.

Les mesures au microscope à balayage couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) ont été réalisées sur les sables naturels NS1 à NS9 et sur les graves recyclées RG1, RG2 et RG3 à l'aide d'un appareil ZEISS GeminiSEM 300 associé à un spectromètre Bruker Quantax 123 eV. Chaque échantillon est séché à 60 °C puis fixé sur un plot à l'aide de laque de carbone. On métallise alors les échantillons au nickel pour permettre l'évacuation des électrons lors de la mesure microscopique. On observe ensuite chaque échantillon en le plaçant dans la chambre de l'appareil dans laquelle un vide est installé et en appliquant une tension d'accélération de 15 kV. Les résultats obtenus de cette manière n'étant que peu utiles (cf. chapitre III), ces mesures ne sont pas effectuées sur d'autres échantillons.

Une deuxième série de mesures au MEB-EDX a été effectuée sur des sections polies réalisées par un prestataire à partir des matériaux NS1 et NS2. Les échantillons ainsi préparés ne sont pas métallisés. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons plans, plus propices à la cartographie EDX.

Les mesures au diffractomètre à rayons X (DRX) ont été réalisées sur 4 granulats naturels (NS1, NS2, NG1 et NG8), sélectionnés pour leurs relargages visibles, par un prestataire de service extérieur à l'université. Les mesures s'effectuent sur un domaine angulaire allant de 5 à 76° 2 θ , avec un temps d'acquisition de 2 heures et une anode en Cu ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$).

II.2.1.4. Résidu sec

Plusieurs essais utilisés dans cette étude se rapportent à la masse sèche de l'échantillon. Les échantillons caractérisés ici n'étant pas secs pour la plupart et afin d'éviter toute altération des matériaux par l'effet de la température, il est alors nécessaire d'effectuer des mesures de résidu sec sur une portion d'échantillon. Le résidu sec se détermine à partir d'une portion d'essai de masse connue, que l'on fait sécher à 40°C pour les échantillons comportant un liant hydrocarboné et à 105°C pour les autres échantillons, jusqu'à stabilisation de la masse.

On applique alors la formule suivante :

$$w_{rs} = \frac{m_s}{m_r} * 100 [\%] \quad (8)$$

Avec w_{rs} le résidu sec de l'échantillon en pourcentage
 m_s la masse de l'échantillon sec en g
 m_r la masse de l'échantillon avant séchage en g

II.2.2. Caractérisation environnementale

Différents essais de lixiviation sont présentés dans cette partie. Ils permettent, chacun de manière différente, d'obtenir des informations directes sur le comportement environnemental des échantillons. En plus de la réalisation de ces essais, le travail effectué durant le doctorat inclut la mise en place, la validation et l'entretien des appareillages.

Tout d'abord, on présente les méthodes proposées dans les nouvelles normes européennes NF EN 16637-2 et NF EN 16637-3. La méthode de lixiviation en batch est ensuite exposée, et enfin, l'essai visant à observer l'influence de l'ajout d'acide ou de base est expliqué. Les essais présentés ici sont effectués avec de l'eau distillée comme lixiviant. Cette eau présente un pH d'environ 6,5 et une conductivité d'environ 2 $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

II.2.2.1. Lixiviation dynamique des surfaces

L'essai de lixiviation dynamique des surfaces (NF EN 16637-2 [46]) est utilisé pour des matériaux monolithiques, en plaque, feuille ou des matériaux granulaires peu perméables. Dans cette étude, il est utilisé pour caractériser le comportement à la lixiviation des éprouvettes. Il consiste à submerger à température constante (20 °C) un échantillon dans un volume de lixiviant (différent selon la surface

de l'échantillon et le rapport liquide/surface (L/A) choisi) que l'on renouvelle à des temps précis de l'expérience. Cette méthode fournit plusieurs éluats qui sont analysés individuellement.

Préparation des échantillons et du montage

Les dimensions exactes de l'échantillon sont mesurées au dixième de millimètre près à l'aide d'un pied à coulisse. A partir des dimensions on en déduit la surface de l'échantillon. L'échantillon est également pesé.

Le montage correspond à une cuve en verre, le récipient de lixiviation, de 24 cm de diamètre et 30 cm de hauteur. Il est fabriqué sur mesure par un verrier de laboratoire.

Afin de vérifier le bon état du montage, et de voir s'il contamine ou non les éluats, des mesures de blanc sont effectuées régulièrement. Pour cela, on remplit le récipient avec de l'eau distillée sans échantillon, et on le collecte après 24 h (± 1 h). Ce premier éluat de blanc est alors filtré, stocké et analysé comme un éluat normal.

Un second éluat est préparé de la même manière et collecté après une nouvelle période de 24 h (± 1 h) dans le récipient sans échantillon. Ce second éluat est filtré et sa conductivité est mesurée.

Les concentrations en substances d'intérêt du premier éluat de blanc doivent se trouver en dessous des limites de quantification des appareils d'analyse et la conductivité du second éluat doit être inférieure à $0,5 \text{ mS.m}^{-1}$. Lorsque ces conditions ne sont pas respectées, un lavage supplémentaire du récipient est effectué.

L'échantillon est ensuite placé dans le récipient de lixiviation sur un support permettant d'éviter un contact direct avec le fond du récipient (ici deux barres en PE). Pour les échantillons de béton, une seule éprouvette est introduite dans le montage, tandis que pour les enrobés deux éprouvettes sont introduites dans celui-ci. Cette décision a été prise au vu des recommandations de la norme et des dimensions respectives des éprouvettes et du récipient de lixiviation.

Le montage expérimental est le suivant :



Figure 31 : Essai de lixiviation dynamique des surfaces

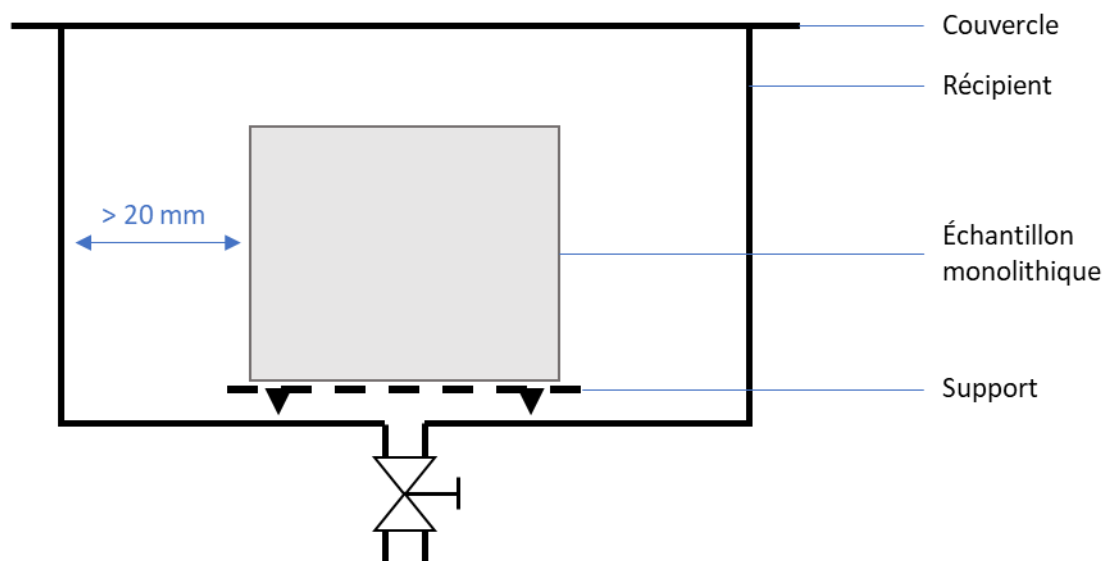


Figure 32 : Schéma du montage expérimental de lixiviation dynamique des surfaces

À tout moment de l'expérience, la température est maintenue autour de 20°C à l'aide d'un climatiseur dans le laboratoire.

Le volume L de lixiviant à introduire dans le récipient est calculé de façon à avoir un ratio L/A de $80 \pm 10 \text{ L.m}^{-2}$ (90 L.m⁻² pour les éprouvettes de béton et 70 L.m⁻² pour les éprouvettes d'enrobé), de façon à ne pas trop diluer les substances relarguées.

Etapas de la méthode

Cette méthode de lixiviation propose de renouveler le lixiviant à des temps précis. Au total, un essai de lixiviation dynamique selon la norme NF EN 16637-2 dure 64 jours.

Chaque étape se déroule comme suit : le volume d'eau distillée calculé au préalable est versé dans le récipient contenant l'échantillon, puis le récipient est fermé. L'étape commence alors, le montage est laissé pendant le temps de l'étape. Une fois le temps écoulé, l'éluat est évacué du récipient, en évitant d'évacuer les potentiels morceaux d'échantillon qui se seraient détachés. La prochaine étape commence alors.

Les détails des temps de chaque étape sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 21 : Renouvellement du lixiviant

Étape	Durée de l'étape	Durée depuis le début de l'essai
1	6 h ± 15 min	6 h
2	18 h ± 15 min	24 h
3	1 j 6 h ± 45 min	2 j 6 h
4	1 j 18 h ± 75 min	4 j
5	5 j ± 75 min	9 j
6	7 j ± 75 min	16 j
7	20 j ± 7 h	36 j
8	28 j ± 12 h	64 j

Les éluats sont traités rapidement après leur récupération du récipient de lixiviation. Le pH et la conductivité sont mesurés (cf. II.2.3.1.), puis l'éluat est filtré sous vide avec un filtre 0,45 µm en acétate de cellulose. Le liquide obtenu à l'issue de cette étape est stocké dans une bouteille en verre. Il est ensuite préparé aux différentes analyses présentées dans la partie 2.3.

II.2.2.2. Percolation à courant ascendant

L'essai de percolation selon la norme NF EN 16637-3 [47] correspond à un essai de lixiviation sur un matériau granulaire tassé dans une colonne que le lixiviant traverse de bas en haut à un débit défini et constant. La colonne est ainsi totalement saturée en eau. Plusieurs fractions d'éluats sont prélevées au cours de l'essai et analysées séparément.

Préparation des échantillons et du montage

Le montage utilisé est la Leaching Unit avec une Column 100 de ecoTech. Cet appareillage comprend une colonne en verre borosilicaté de 10 cm de diamètre et 44 cm de hauteur, un couvercle et une base en polyéthylène, des joints thoriques permettant d'assurer l'étanchéité du système, des tuyaux en FEP et une pompe à membrane.

Afin de vérifier le bon état du montage, et de voir s'il contamine ou non les éluats, des mesures de blanc sont effectuées régulièrement. Pour cela, la colonne sans échantillon et les tuyaux d'entrée et de sortie sont remplis avec le lixiviant à l'aide la pompe. Après 2 jours, l'éluat est récupéré. Cette étape est répétée une deuxième fois.

Les éluats de blanc sont filtrés puis analysés comme des éluats normaux. Les concentrations en substances d'intérêt du premier éluat de blanc doivent se trouver en dessous des limites de quantification des appareils d'analyse et la conductivité du second éluat doit être inférieure à $0,2 \text{ mS.m}^{-1}$. Si une de ces conditions n'est pas respectée, le nécessaire est fait pour nettoyer suffisamment le matériel.

Pour introduire la portion d'essai dans la colonne, et afin que le compactage soit uniforme, le protocole suivant est respecté :

- Installer la partie basse de la colonne avec une couche de billes de verres, servant de couche filtrante à l'entrée de la colonne.
- Peser la colonne sans la portion d'essai.
- L'introduction de l'échantillon se fait en 5 couches :
 - o Chaque couche est introduite en aplanissant régulièrement
 - o Chaque couche est compactée à l'aide d'un outil de compactage en acier
- Peser la colonne ainsi remplie. On peut alors déduire la masse de l'échantillon introduit.
- Ajouter une couche de billes de verre en haut de la colonne, servant de filtre à la sortie de la colonne.
- Finir l'installation du montage.

Il est important de noter que l'usage de l'outil de compactage en acier peut amener à une certaine contamination de l'échantillon, notamment en fer, non vérifiée dans le cadre de ces travaux.

Avec le résidu sec déterminé au préalable, on déduit la masse sèche de l'échantillon introduit.

Enfin, la colonne est saturée en eau distillée à l'aide de la pompe. Une fois rempli, le montage est alors laissé tel quel pendant environ 70 h après arrêt de la pompe, afin que l'équilibre s'installe.



Figure 33 : Montage expérimental de l'essai de percolation à courant ascendant

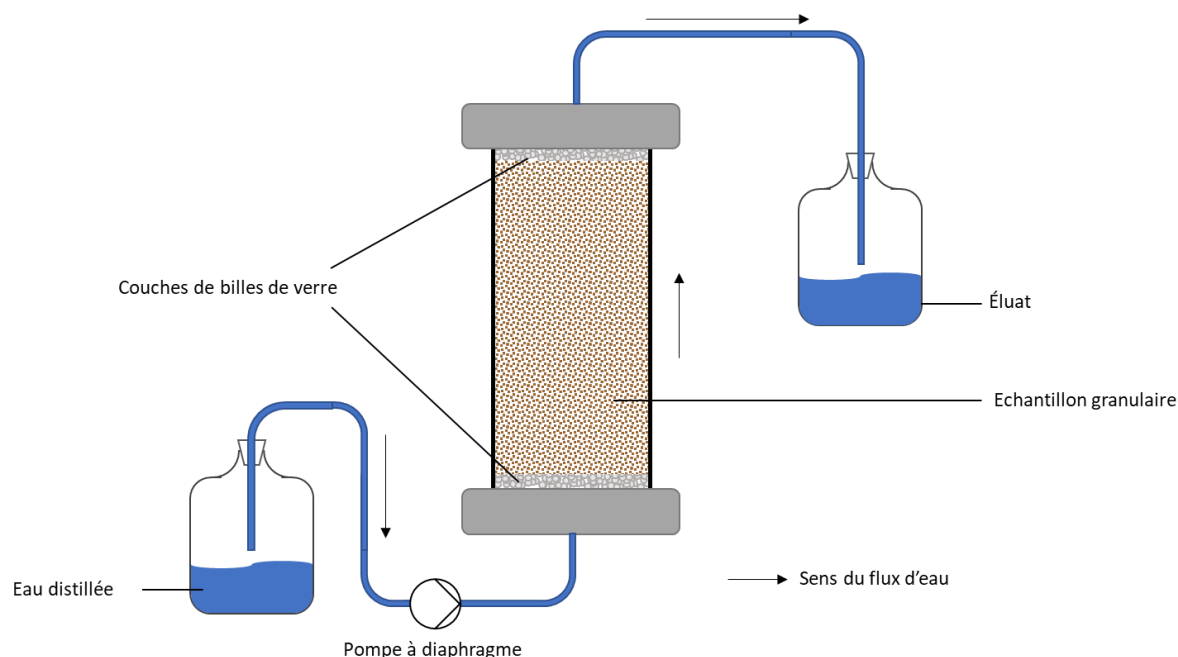


Figure 34 : Schéma du montage expérimental de percolation à courant ascendant

À tout moment de l'expérience, la température est maintenue autour de 20°C à l'aide d'un climatiseur dans le laboratoire.

Étapes de la méthode

Après la fin de la période de mise à l'équilibre, la pompe est démarrée de manière à obtenir une vitesse linéaire de l'eau dans la colonne de $300 \pm 40 \text{ mm.jour}^{-1}$. Avec l'appareillage utilisé ici, cela permet des débits allant de 85 mL.h^{-1} à 111 mL.h^{-1} , fixés entre chaque éluat de manière à ce que les changements de flacon s'effectuent dans les heures ouvrées. Un essai de percolation avec le matériel employé dans ces travaux dure en moyenne 21 jours.

Plusieurs éluats sont collectés à différents rapports L/S (voir Tableau 22), jusqu'à obtenir un rapport égal à 10 L.kg^{-1} .

Tableau 22: Collecte des fractions d'éluats
 m_s est la masse sèche de la portion d'essai

Numéro de la fraction	Volume de la fraction en L	Ratio L/S cumulé en L.kg^{-1}
1	$(0,1 \pm 0,02) * m_s$	0,1
2	$(0,1 \pm 0,02) * m_s$	0,2
3	$(0,3 \pm 0,05) * m_s$	0,5
4	$(0,5 \pm 0,05) * m_s$	1,0
5	$(1,0 \pm 0,05) * m_s$	2,0
6	$(3,0 \pm 0,1) * m_s$	5,0
7	$(5,0 \pm 0,2) * m_s$	10,0

Le pH et la conductivité sont mesurés. L'éluat est ensuite filtré sous vide avec un filtre $0,45 \mu\text{m}$ en acétate de cellulose. Le liquide obtenu à l'issue de cette étape est stocké dans un flacon en verre borosilicaté. Il est alors préparé aux différentes analyses présentées dans la partie 2.3.

II.2.2.3.NF EN 12457 : essai de lixiviation en batch

Des essais de lixiviation en batch sont effectués selon la norme NF EN 12457 (-2 ou -4 selon les échantillons) [52] sur tous les échantillons granulaires et monolithiques. Cette norme est initialement prévue pour vérifier la conformité de déchets vis-à-vis du relargage de substances dans l'eau, mais est la méthode majoritairement utilisée aujourd'hui en France pour accompagner la valorisation de déchets et sous-produits industriels en granulats de construction. Cet essai a l'avantage d'être court (24 h), mais ne permet pas d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de relargage ayant lieu dans un matériau donné (contrairement aux essais des normes NF EN 16637). On effectue cet essai afin de pouvoir comparer ses résultats à ceux des essais des normes NF EN 16637.

Pour réaliser cet essai, on introduit environ 90 g (en équivalent masse sèche) d'échantillon préalablement concassé (si besoin, pour obtenir, selon l'essai réalisé – NF EN 12457-2 ou NF EN 12457-4 – une granulométrie inférieure à 4 mm ou inférieure à 10 mm pour au moins 95 % des particules en masse) dans un flacon de 1 L et on ajoute 900 mL d'eau distillée, de façon à obtenir un rapport L/S de 10 L.kg⁻¹. Le flacon est ensuite agité pendant 24 h à l'aide d'un agitateur rotatif Heidolph Reax 20/4 à 10 tr.min⁻¹. À l'issue de l'essai, le flacon est laissé à décanter pendant environ 15 min.

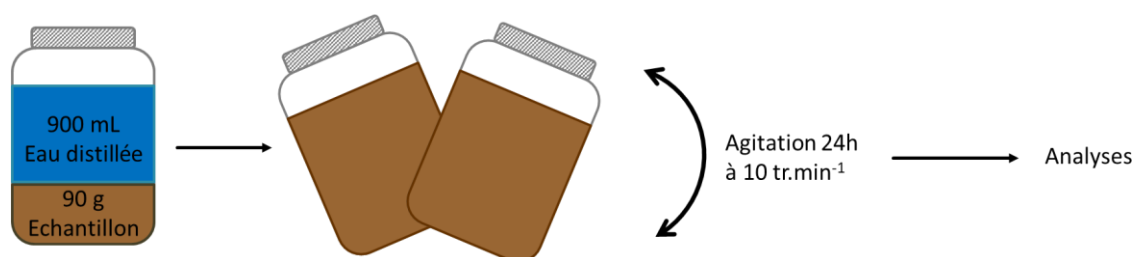


Figure 35 : Schéma de l'essai de lixiviation en batch

Le pH et la conductivité sont alors mesurés. L'éluat est ensuite filtré sous vide avec un filtre 0,45 µm en acétate de cellulose. Le liquide obtenu à l'issue de cette étape est stocké dans un flacon en verre. Il est alors préparé aux différentes analyses présentées dans la partie 2.3.

II.2.2.4.Essai de lixiviation en batch avec ajout initial d'acide/base

L'essai de lixiviation en batch avec ajout initial d'acide/base permet d'abord d'observer l'influence du pH sur le relargage des espèces. Il consiste à fixer le pH de la solution de lixiviation à plusieurs valeurs afin de constituer une gamme allant de 2 à 12. On peut alors afficher le relargage d'une espèce en fonction du pH, et déterminer quelles formes chimiques sont prédominantes à quel pH. Les valeurs de pH extrêmes permettent également d'obtenir la disponibilité d'une espèce (quantité lixiviable maximum). Enfin, cet essai permet de calculer les capacités de neutralisation acide et basique (CNA et CNB) du matériau. Il convient de noter que cet essai ne représente aucunement les conditions réelles d'utilisation du matériau, et donc ne permet pas d'effectuer des conclusions quant aux performances environnementales d'un matériau, mais est utile pour étoffer la base de données disponibles sur ce matériau. La méthode utilisée se base sur la norme NF EN 14429 [116].

Plusieurs étapes préliminaires à l'essai sont nécessaires pour chaque matériau, afin de déterminer les quantités d'acide ou de base à ajouter pour atteindre un pH voulu. Ainsi, une prise d'essai de 60 g (en matière sèche) d'échantillon est introduite dans une bouteille en verre borosilicaté de 1 L. Le choix a été fait de ne pas broyer les échantillons (de granulométrie inférieure à 4 mm) contrairement à ce qui est indiqué par la norme (qui stipule que la granulométrie doit être inférieure à 1 mm), afin de rester au plus proche du matériau tel qu'il est employé. On y ajoute 600 mL de solution d'acide nitrique ou de soude à concentration voulue. Le flacon est mis à agiter sur un agitateur rotatif (Heidolph Reax

20/4) à 10 tr.min^{-1} pendant 1 h avec une prise de pH intermédiaire à $t = 30 \text{ min}$. Si les valeurs de pH mesurées sont différentes de celle prévue, un nouveau flacon est rempli de la même manière en corrigeant la concentration d'acide ou de base.

Si les valeurs de pH mesurées correspondent à celle prévue, le flacon est alors mis sous agitation à 10 tr.min^{-1} pendant 48 h. Des mesures de pH sont effectuées à 4 h, 44 h et 48 h. À l'issue de l'essai, le flacon est laissé à décanter pendant environ 15 min.

Le pH et la conductivité sont alors mesurés. L'éluat est ensuite filtré sous vide avec un filtre $0,45 \mu\text{m}$ en acétate de cellulose. Le liquide obtenu à l'issue de cette étape est stocké dans un flacon en verre borosilicaté. Il est alors préparé aux différentes analyses présentées dans la partie 2.3.

II.2.3. Analyses

Afin de pouvoir quantifier et comprendre le relargage de substances dans un matériau, il est nécessaire d'effectuer une série d'analyses. Ces analyses sont réalisées selon des normes et des protocoles précis sont mis à disposition. Les analyses peuvent se faire directement sur les digestats obtenus par digestion acide, ou bien depuis les éluats récupérés lors d'un essai de lixiviation. Elles sont effectuées au département Chimie de CY Cergy Paris Université.

Le type d'analyses à effectuer dépend des substances d'intérêt. De plus, il peut exister différentes analyses pour quantifier une espèce. Il est nécessaire que celle choisie soit suffisamment précise (avec une limite de quantification inférieure aux seuils d'acceptabilité, par exemple), cependant, pour des questions de coûts, une analyse d'une précision suffisante peut être préférable à une analyse plus précise mais plus coûteuse.

La connaissance de certains paramètres tels que le pH ou la conductivité électrique est très utile pour obtenir une idée générale du comportement du matériau étudié. La mesure de ces paramètres est systématiquement effectuée sur les éluats de lixiviation.

II.2.3.1. pH et conductivité électrique

La mesure de pH est importante car c'est un des paramètres prépondérants dans le relargage de la plupart des espèces. La conductivité électrique permet d'avoir une idée sur la quantité d'espèces ioniques en solution : plus la conductivité électrique est faible, plus les valeurs de relargage attendues sont faibles.

L'appareil Seven Compact Duo S213 de Mettler Toledo est utilisé, associé à une électrode pH InLab Expert Pro ISM, une électrode de conductivité InLab 731 ISM et un système d'agitation magnétique. Cet appareil permet de mesurer le pH et la conductivité électrique simultanément. L'étalonnage de l'électrode de pH est effectué régulièrement avec des solutions tampon de pH : 4, 7, 10 et 12.

Les électrodes sont nettoyées à l'eau distillée puis séchées entre chaque mesure et l'électrode de pH est conservée dans une solution de KCl à 3 M.

II.2.3.2. Analyse des substances inorganiques

Les analyses présentées ici servent à quantifier les composés chimiques majeurs (pour aider à la compréhension des phénomènes de lixiviation) et traces (associés à des seuils de relargage). On en compte deux principales : la spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la chromatographie par échange d'ions (IC).

Spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectroscopie à plasma à couplage inductif permet de quantifier la majorité des éléments simultanément, qu'ils soient présents sous forme de traces ou en grande quantité. Elle peut être associée à un détecteur optique (OES) ou à un spectromètre de masse (MS). Ce dernier permet une

meilleure précision que l'OES, mais est plus coûteux. Dans cette étude, on utilise l'ICP-OES, suffisamment précise pour les quantités que l'on souhaite mesurer.

L'ICP-OES est utilisée ici pour mesurer les quantités des éléments traces métalliques et métalloïdes : Sb, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Ni, Se, Zn. Ces éléments sont quantifiés pour tous les éluats et digestats. Pour certains échantillons, on analyse également les éléments : Ca, Na, K, Al, Fe, Mg, P, Sr. L'appareil servant à effectuer ces mesures est un ICP-OES iCAP Pro X de Thermo Scientific qui fonctionne sous plasma d'argon. La méthode consiste à ioniser les éléments de l'éluat en l'injectant dans le plasma, après l'avoir vaporisé. Une fois excités thermiquement, les atomes se désexcitent en émettant de l'énergie sous forme de photons de longueurs d'ondes spécifiques séparées à l'aide d'un polychromateur, puis détectées par un spectromètre d'émission atomique. L'intensité des pics obtenus permet alors de quantifier les éléments.

Afin d'obtenir des mesures précises, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage sur une gamme correspondant aux valeurs de relargage attendues. Les gammes d'étalonnage choisies pour les séries d'éléments sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Gammes d'étalonnage pour l'analyse par ICP-OES

Gamme d'étalonnage	
Eléments traces : Sb, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Ni, Se, Zn	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 1 mg.L^{-1}
Eléments majeurs : Ca, Na, K, Al, Fe, Mg, P, Sr	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 1 mg.L^{-1}

Avant d'être analysés et après avoir été filtrés, les éluats de lixiviation sont acidifiés avec 1% massique d'acide nitrique. Un blanc d'eau distillée est acidifié de la même manière. Ce blanc permet de soustraire les potentielles traces d'éléments déjà présents dans l'eau distillée et/ou l'acide nitrique lors des mesures sur les éluats.

Les digestats étant déjà très acides, ils sont directement analysés (sans étape d'acidification supplémentaire).

Les limites de quantification sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Limites de quantification pour l'analyse par ICP-OES

Eléments traces	Limite de quantification (mg.L^{-1})	Eléments majeurs	Limite de quantification (mg.L^{-1})
Sb	0,007	Ca	0,009
As	0,009	Na	0,011
Ba	0,006	K	0,008
Cd	0,005	Al	0,009
Cr	0,003	Fe	0,006
Cu	0,005	Mg	0,007
Hg	0,005	P	0,01
Mo	0,003	Sr	0,009
Pb	0,004		
Ni	0,005		
Se	0,01		
Zn	0,003		

L'appareil ne comporte pas de module de génération d'hydrures, ce qui ne permet pas d'obtenir des valeurs fiables en mercure.

Chromatographie par échange d'ions (IC)

La chromatographie par échange d'ions est utilisée ici pour mesurer les quantités des halogénures (F^- , Cl^-) et sulfates (SO_4^{2-}). Le principe de la mesure repose sur les affinités de chaque ion avec la résine échangeuse d'ions présente dans la colonne de chromatographie. Les différences d'affinité vont permettre de séparer les ions qui vont alors sortir de la colonne à différents temps. La conductivité est alors mesurée grâce à un détecteur de conductivité, et l'intensité des pics obtenus permet de quantifier les composés ioniques d'intérêt.

Le choix de la colonne et de l'éluant est primordial pour pouvoir étudier les bons composés. Ainsi, puisque les composés étudiés ici sont anioniques, la colonne doit comporter une résine cationique. De plus, afin d'obtenir des mesures précises, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage sur une gamme correspondant aux valeurs de relargages attendues. La gamme d'étalonnage choisie pour les substances est présentée dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Gamme d'étalonnage pour l'analyse par chromatographie ionique

Gamme d'étalonnage	
Composés ioniques : F^- , Cl^- , SO_4^{2-}	1 mg.L ⁻¹ , 5 mg.L ⁻¹ , 10 mg.L ⁻¹ , 50 mg.L ⁻¹ , 100 mg.L ⁻¹ , 250 mg.L ⁻¹

L'appareil servant à effectuer ces mesures est un Thermo Dionex ICS900. Une colonne AS22 associée à une précolonne AG22 est utilisée et un détecteur de conductivité permet de quantifier les espèces. Les mesures se font dans un éluant de $Na_2CO_3 - NaHCO_3$, permettant de séparer convenablement les composés d'intérêt.

L'éluat est introduit dans la vanne d'injection à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue en nylon de 0,45µm.

Les limites de quantification sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Limites de quantification pour l'analyse par chromatographie ionique

Elément	Limite de quantification (mg.L ⁻¹)
F^-	0,05
Cl^-	0,05
SO_4^{2-}	0,5

II.2.3.3.Limites de quantification et de détection – seuils réglementaires

Les appareils d'analyse cités ci-dessus ont tous des limites de quantification en dessous desquelles l'élément d'intérêt ne peut pas être quantifié avec une précision suffisamment bonne pour être pertinente. Cette limite dépend de l'appareil, de l'étalonnage et de l'élément. Ainsi, il faut s'assurer que les limites de quantification se situent en dessous des seuils réglementaires.

Il n'existe pas encore de seuils réglementaires pour les essais décrits par les normes NF EN 16637-2 et NF EN 16637-3. Cependant, ces essais sont très semblables à ceux décrits par les normes hollandaises [101], [102] et allemandes [103], [104]. Aussi, l'essai de percolation NF EN 16637-3 est similaire à celui de la norme NF EN 14405 [110], pour lequel des seuils sont proposés dans le guide routier père d'acceptabilité environnementale [28].

Pour les essais de lixiviation en batch selon les normes de la série NF EN 12457 [52], les différents

guides routiers pour l'acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs proposent des seuils de relargage adaptés à chaque type de matériau.

Le Tableau 27 regroupe tous les seuils auxquels les résultats de lixiviation sont comparés. Il est important de rappeler que les unités de ces seuils diffèrent en fonction de l'essai auquel ils sont rattachés : en mg.m^{-2} pour l'essai de lixiviation dynamique des surfaces et en mg.kg^{-1} pour l'essai de percolation à courant ascendant et l'essai de lixiviation en batch.

Tableau 27 : Seuils limites de relargage utilisés pour la comparaison aux résultats de lixiviation

	Seuils de relargage pour l'essai de lixiviation dynamique des surfaces NF EN 16637-2 (mg.m^{-2})		Seuils de relargage pour l'essai de percolation à courant ascendant NF EN 16637-3 (mg.kg^{-1})			Seuils de relargage pour l'essai de lixiviation en batch NF EN 12457 (mg.kg^{-1})		
	All.	P.-B.	All.	P.-B.	France	France		
Pays	LTST	NEN 7375	DIN	NEN	NF EN	NF EN 12457-2 ou -4		
Norme associée			38414-4	7373	14405			
Matériaux	Tous	Tous	Tous	Tous	Tous	Recyclés	MIDND	Autres
Antimoine	-	8,7	-	0,7	0,2	0,08	0,6	0,7
Arsenic	5	260	0,5	2	0,5	0,6	0,6	2
Baryum	-	1 500	-	100	28	25	28	100
Cadmium	2,4	3,8	0,05	0,06	0,16	0,05	0,05	1
Chrome	24	120	1	7	2	0,6	1	10
Cuivre	24	98	2	10	50	3	50	50
Mercure	-	1,4	0,02	0,08	0,04	0,01	0,01	0,2
Molybdène	-	144	-	15	2,8	0,6	2,8	10
Nickel	24	81	1	2,1	0,8	0,5	0,5	10
Plomb	12	400	1	8,3	0,5	0,6	1	10
Sélénium	-	4,8	-	3	0,4	0,1	0,1	0,5
Zinc	150	800	4	14	50	5	50	50
Fluorures	-	2 500	-	1 500	30	30	30	150
Chlorures	-	110 000	1 500	8 800	5 000	5 000	5 000	15 000
Sulfates	-	165 000	6 000	20 000	5 000	5 000	5 000	20 000

All. : Allemagne et P.-B. : Pays-Bas

En comparant ces données avec celles du Tableau 24 et du Tableau 26 présentant les limites de quantification des appareillages, on peut conclure que les mesures effectuées sont adaptées aux seuils.

II.3. Conclusions

Ce chapitre montre la variété de matériaux sélectionnés pour cette étude, et les essais de caractérisation chimique, physique et environnementale auxquels ils sont soumis.

Le grand nombre d'échantillons traduit ici l'ambition d'obtenir des informations représentatives des matériaux de construction français sur leur comportement à la lixiviation. Dans ces travaux, on considère d'un côté des matériaux granulaires naturels, recyclés et artificiels, et de l'autre des matériaux monolithiques représentant l'utilisation des granulats en association avec des liants hydrocarbonés ou hydrauliques. Afin d'étudier l'influence de paramètres tels que la granulométrie, les procédés d'élaboration, l'âge et la composition des matériaux, certains échantillons présentent des similarités (d'origine, de composition, etc...). La comparaison des résultats des essais auxquels ils

sont soumis a pour but d'aboutir à des conclusions quant à l'importance de ces facteurs sur le comportement à la lixiviation des matériaux de construction.

Différentes méthodes sont employées pour caractériser les échantillons. La caractérisation physico-chimique a pour but d'obtenir des informations sur leur composition et leur structure par le biais d'essais de digestion acide, de porosité accessible à l'eau (sur les monolithes) et d'analyses microscopiques et spectroscopiques. Le chapitre III expose les résultats de ces essais, et les premières conclusions que l'on peut en tirer.

La caractérisation à l'aide d'essais de lixiviation permet de statuer sur les performances environnementales des matériaux. On se concentre ici sur les méthodes proposées par les nouvelles normes européennes, que l'on souhaite comparer à la méthode habituellement utilisé en France, la lixiviation en batch, avec pour objectif de mettre en lumière des relations entre les résultats des différents essais.

L'obtention de données quantifiées à l'issue des manipulations nécessite des analyses particulières. Afin d'obtenir des résultats pertinents, il est important de sélectionner des méthodes adaptées. Ici, on choisit des analyses communément utilisées lors de l'étude du comportement à la lixiviation de matériaux : la pH-métrie et conductimétrie, l'ICP-OES pour quantifier les éléments métalliques et métalloïdes en trace, et la chromatographie pour quantifier les éléments ioniques. Les mesures effectuées ont une précision suffisante pour une comparaison aux seuils limites de relargage.

Chapitre III : Caractérisations physico-chimiques

Les phénomènes de lixiviation sont complexes. Ainsi, afin d'avoir des outils pour tenter de les comprendre et de les expliquer, plusieurs essais de caractérisation physico-chimique (décrits au Chapitre II) ont été réalisés sur les matériaux : la digestion acide, donnant une information sur le contenu total ; des mesures microscopiques au MEB et spectroscopiques à l'EDX et au DRX donnant des informations sur la composition et l'organisation de la matière ; l'essai dit de pH-dépendance (lixiviation en batch avec ajout initial d'acide/base), permettant de mieux comprendre le comportement à la lixiviation sur une gamme de pH, et d'observer des similitudes dans les relargages de certains éléments. Les résultats des essais de porosité accessible à l'eau réalisés sur les échantillons monolithiques sont disponibles en Annexe B.

Lorsque c'est possible, les résultats de chacun de ces essais sont discutés et des hypothèses ou des conclusions en sont tirées. Enfin, puisque ces données sont valorisables notamment en les comparant entre elles, on se propose de les mettre en lien afin d'appuyer certaines suppositions préalablement effectuées.

Dans ce chapitre, une absence de barre dans un graphique indique que l'élément n'est pas quantifiable dans le matériau dont il est question.

III.1. Digestion acide

Les essais de digestion acide ont été effectués sur tous les échantillons. Ces méthodes permettent d'obtenir les valeurs de contenu total en substances. En réalité, il s'agit d'un contenu « pseudo-total », car on ne dissout jamais totalement le matériau. Comme expliqué dans le chapitre II, les deux méthodes proposées par la norme EN 17196 [114] (méthode A : chauffage à reflux ; méthode B : chauffage sous pression à micro-ondes) ont été mises en œuvre dans ces travaux, on se propose donc de les comparer.

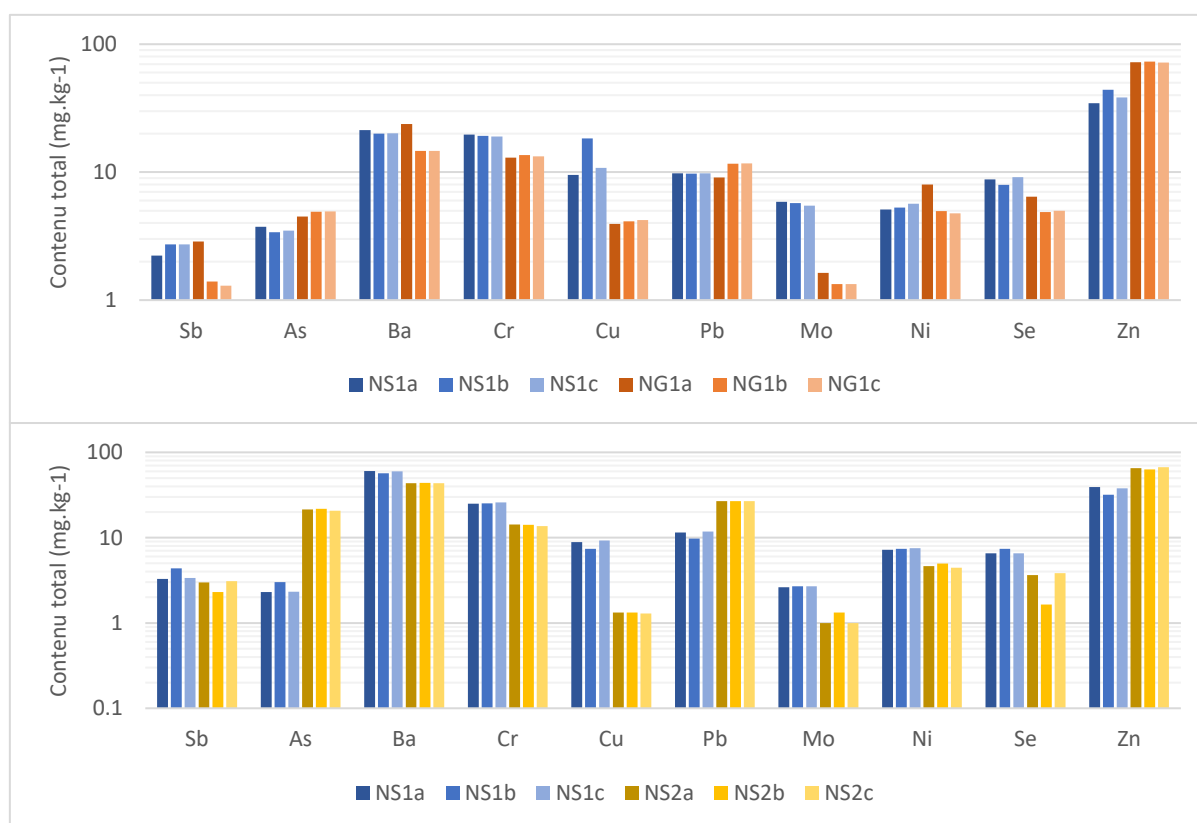


Figure 36 : Répétitions des essais de digestion acide, méthode A (en haut) et méthode B (en bas)

Des répétitions sont effectuées sur certains échantillons pour les deux méthodes : pour la méthode A, sur les échantillons NS1 et NG1, et pour la méthode B, sur les échantillons NS1 et NS2. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 36. De façon générale, on observe des valeurs relativement répétables pour tous les échantillons, et ce quelle que soit la méthode.

Par la suite, les valeurs de contenu total sont comparées entre elles. Au vu des valeurs obtenues ici, deux résultats sont considérés significativement différents lorsqu'un facteur supérieur à 1,5 les sépare.

III.1.1. Comparaison des méthodes A et B

Bien que la méthode B soit la seule des deux utilisée sur tous les échantillons, il est intéressant de comparer les deux méthodes de la norme EN 17196. Le Tableau 28 rappelle les principaux paramètres des deux méthodes.

Tableau 28 : Paramètres des méthodes de digestion acide

	Méthode A	Méthode B
Masse sèche (g)	3	0,3
Quantités d'acide (mL)	21 mL HCl + 7 mL HNO ₃	6 mL HCl + 2 mL HNO ₃
Volume final (mL)	100	100
Temps de réaction (min)	120	10
Température (°C)	100	175
Nombre d'échantillons simultanés	1	12

Du point de vue de la praticité, la méthode B est plus rapide et permet de réaliser l'essai sur plusieurs échantillons à la fois (jusqu'à 12 avec l'appareil utilisé). Dans les deux méthodes, on observe un résidu solide à la fin de l'essai. Il faut noter que la méthode B propose une dilution plus forte du matériau que la méthode A (respectivement, 300 mg dans 100 mL au total et 3 g dans 100 mL au total), ce qui impose inévitablement des résultats moins précis.

Il convient tout de même de vérifier la proximité des résultats entre les deux méthodes. Les résultats des deux méthodes de digestion acide sur les matériaux NS1 et NS2 sont donc comparés (Figure 37).

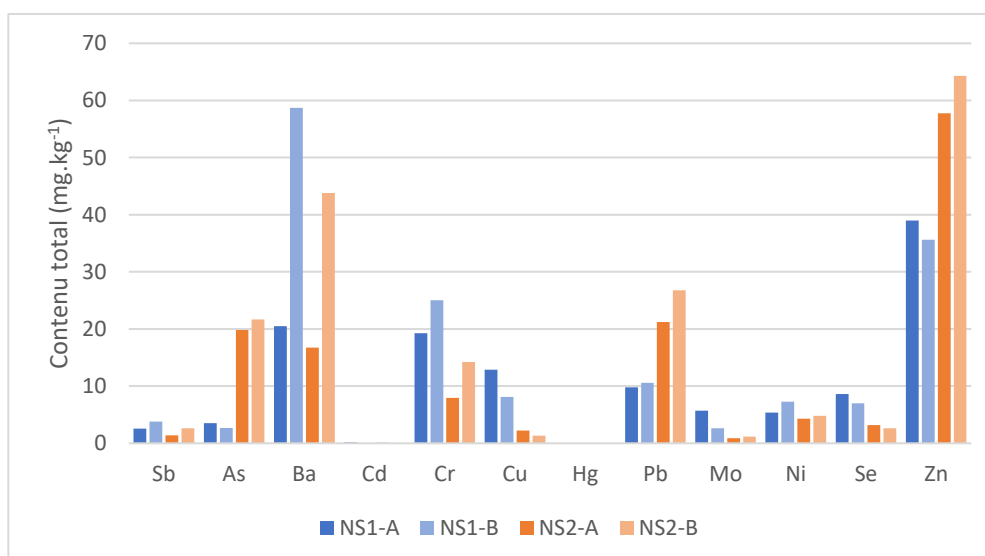


Figure 37 : Comparaison des deux méthodes de digestion acide

De manière générale, on observe des résultats d'ordres de grandeur similaires entre les deux méthodes, sauf pour le baryum qu'on retrouve en plus grande quantité pour les deux échantillons avec la méthode B.

La méthode B imposant une pression (permettant une température plus élevée) et une dilution plus élevées, on aurait pu s'attendre à des résultats beaucoup plus élevés que pour la méthode A, or ici ce n'est le cas que pour le baryum. Au vu des résultats en baryum, la méthode B semble tout de même atteindre une digestion plus aboutie du matériau, et nous semble donc plus intéressante à utiliser pour caractériser les échantillons. Ainsi, seuls les résultats obtenus par la méthode B sont exploités par la suite.

III.1.2. Contenu total

Les principaux résultats de l'essai de digestion acide selon la méthode B sont présentés dans cette partie. Les résultats numériques précis sont disponibles en Annexe C.

Les résultats se situent généralement autour de 10-100 mg.kg⁻¹, mais peuvent monter jusqu'à 60 g.kg⁻¹ (pour le cuivre et le zinc dans les MIDND). On observe que sur toutes les SDR analysées dans cette étude, le baryum et le zinc sont généralement celles présentes en plus grandes quantités.

Les MIDND contiennent globalement une plus grande proportion des éléments étudiés que les autres matériaux, à l'exception de l'arsenic qui est plus présent dans les matériaux naturels et dans le sédiment que dans les MIDND et les matériaux recyclés. Cela traduit l'effet de concentration des éléments traces lors de l'incinération des déchets pour les MIDND [79].

Il est important de préciser que les résultats de contenu total présentés ici ne peuvent en aucun cas permettre de statuer à eux seuls sur les performances environnementales d'un matériau. En effet, le contenu total ne saurait représenter le comportement réel du matériau, notamment parce qu'en conditions d'utilisation normales, la plupart des substances sont piégées sous des formes chimiques et/ou dans des matrices minérales insolubles et leur relargage est donc limité [4], [5]. De plus, la présence de la plupart des éléments analysés ici n'est qu'à l'état de traces.

Dans cette partie, les différences de contenu total entre matériaux d'un même groupe (fractions granulométriques différentes d'un même granulats, procédé d'élaboration, ajout de liant, etc... voir Chapitre II) sont utilisées pour estimer la source principale de l'élément.

Pour améliorer la lisibilité, les éléments en quantités inférieures à la limite de quantification des appareils ne sont pas représentés dans les différents graphiques.

III.1.2.1. Influence de la granulométrie/du procédé d'élaboration

Plusieurs groupes nous permettent d'observer les différences de contenu total entre fractions granulométriques d'un même matériau : NS6/NG6, NS11/NG11, RS1/RG12, RG6/RG7 et RS2/RG14 (voir Figure 38).

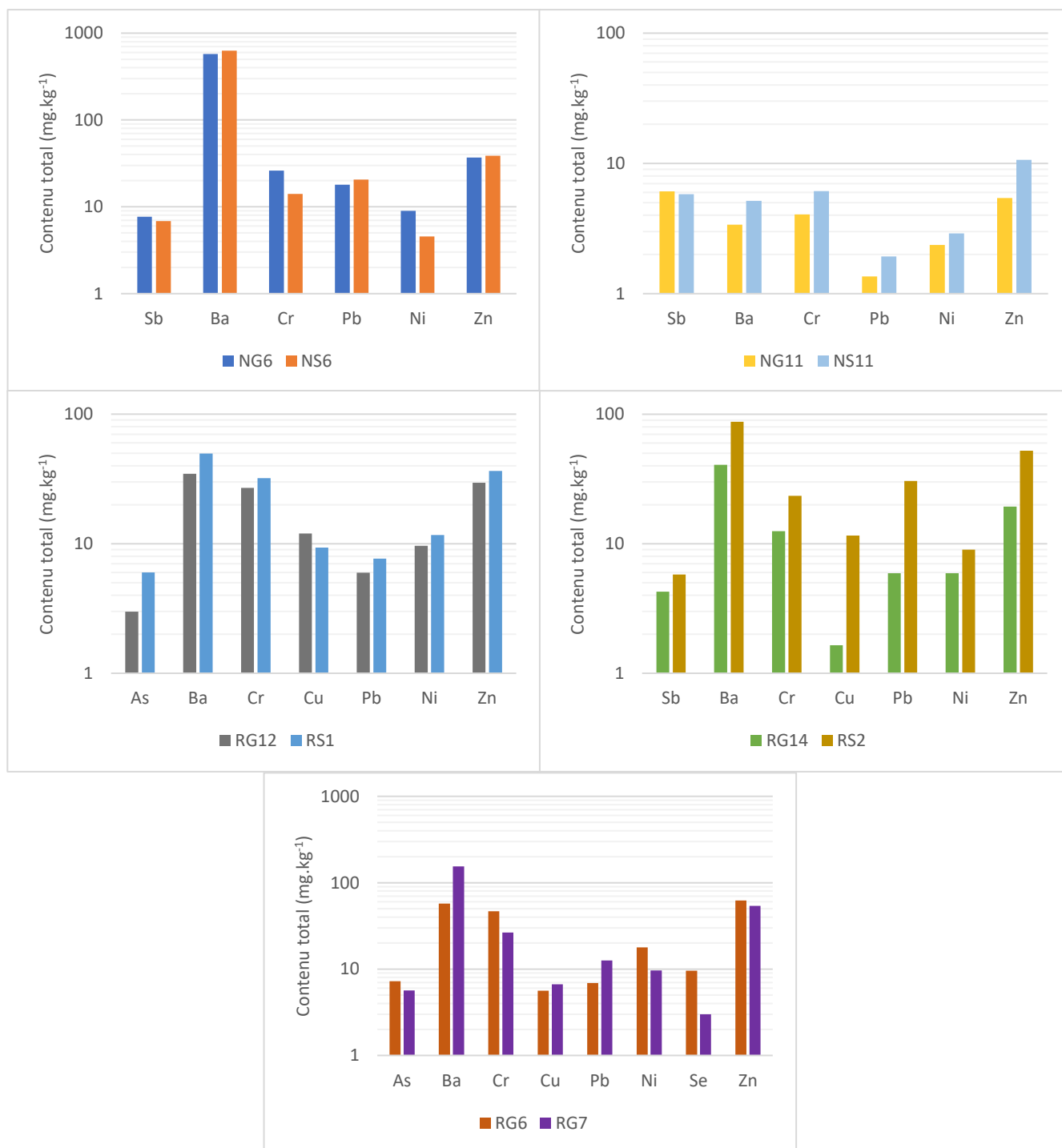


Figure 38 : Effet de la granulométrie sur le contenu total

Les granulats naturels (NG6/NS6, NG11/NS11) ne présentent pas de différence notable en contenu total entre la fraction sable et la fraction grave, ce qui semble logique puisque la composition d'un granulats naturels issu d'une carrière spécifique est relativement homogène, quelle que soit sa granulométrie.

Pour les granulats recyclés (RG12/RS1, RG14/RS2), on observe plus de disparité, comme observé dans la littérature [9], [45]. En effet, ces matériaux sont généralement moins homogènes, et les parties plus fines peuvent par exemple comporter plus de ciment, de sol, de plâtre, etc... tandis que les parties plus grossières comportent une plus grande portion de granulats d'origine, de terre-cuite, etc... Cela induit des variations en contenu total plus grandes entre fractions granulométriques : sur

nos matériaux, les fractions comportant des particules fines contiennent plus de chrome (provenant majoritairement du ciment), de nickel et de zinc.

Un groupe de granulats nous permet d'observer l'influence du procédé d'élaboration sur le contenu total : NS3 (sable recomposé à partir de NS4)/NS4 (sable roulé) (voir Figure 39).

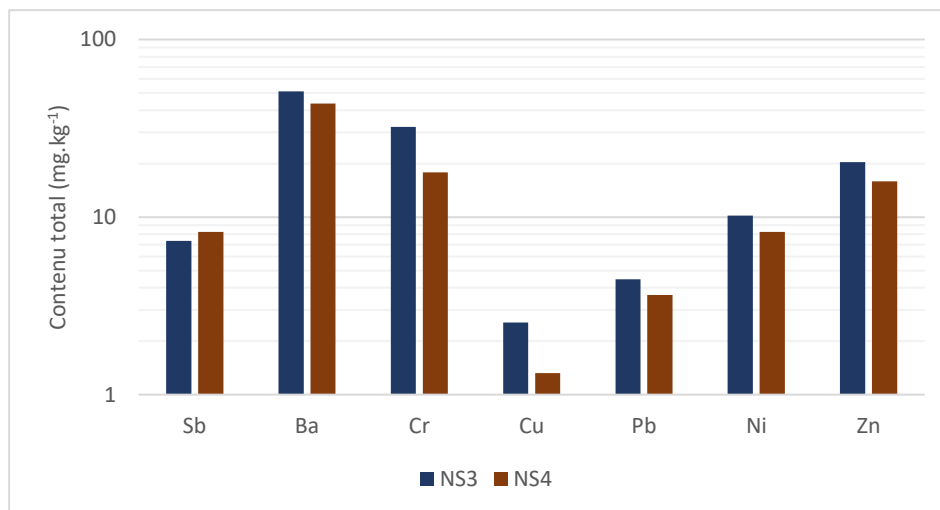


Figure 39 : Effet du procédé d'élaboration sur le contenu total

On observe des contenus totaux similaires entre les deux matériaux.

III.1.2.2. Ajout de liant

Les résultats de contenu total sur les monolithes nous permettent d'estimer qualitativement l'apport en éléments par le liant, en les comparant à ceux des granulats auxquels il est associé et, quand c'est possible, en observant le contenu total de différentes éprouvettes comportant un même liant mais des granulats différents. On distingue alors plusieurs ensembles d'échantillons : le groupe 1 (NA1/NS1/NA2/NS2), le groupe 2 (NB1/NS1/NB2/NS2), le groupe 3 (NA3/NA4/NA5/NA6/NS9/RG1/RG2), le groupe 4 (NB3/RB1/NS11/NG11/RG14), le groupe 5 (RB2/RG15), le groupe 6 (NM1/NM2/RM1/RS2/NS11), le groupe 7 (SM1/SG1/NS10), le groupe 8 (RA1/RG13) et le groupe 9 (RA2/RA3/NG9).

De manière générale, un monolithe est composé d'un mélange de granulats et d'un liant. On estime donc que lorsque le contenu total en un élément du monolithe est supérieur à celui du grnatul étudié c'est que cet élément est apporté par le liant. Cette méthode ne permet pas de conclure sur la teneur précise d'un élément dans le liant ou de savoir s'il est absent dans ce liant mais uniquement de connaître la source principale de cet élément. Pour les matériaux des groupes 4 et 6, les liants seuls ont été caractérisés par digestion acide.

Groupe 1 et 2 : bitume B1 et CEM II C1

Les éprouvettes NA1 et NA2 comportent le même bitume B1 et les éprouvettes NB1 et NB2 comportent le même ciment CEM II C1. NA1 et NB1 contiennent du sable NS1 (et des fractions granulométriques plus grossières de même origine que NS1) tandis que NA2 et NB2 contiennent du sable NS2 (et des fractions granulométriques plus grossières de même origine que NS2). La Figure 40 présente les résultats de contenu total sur ces deux groupes.

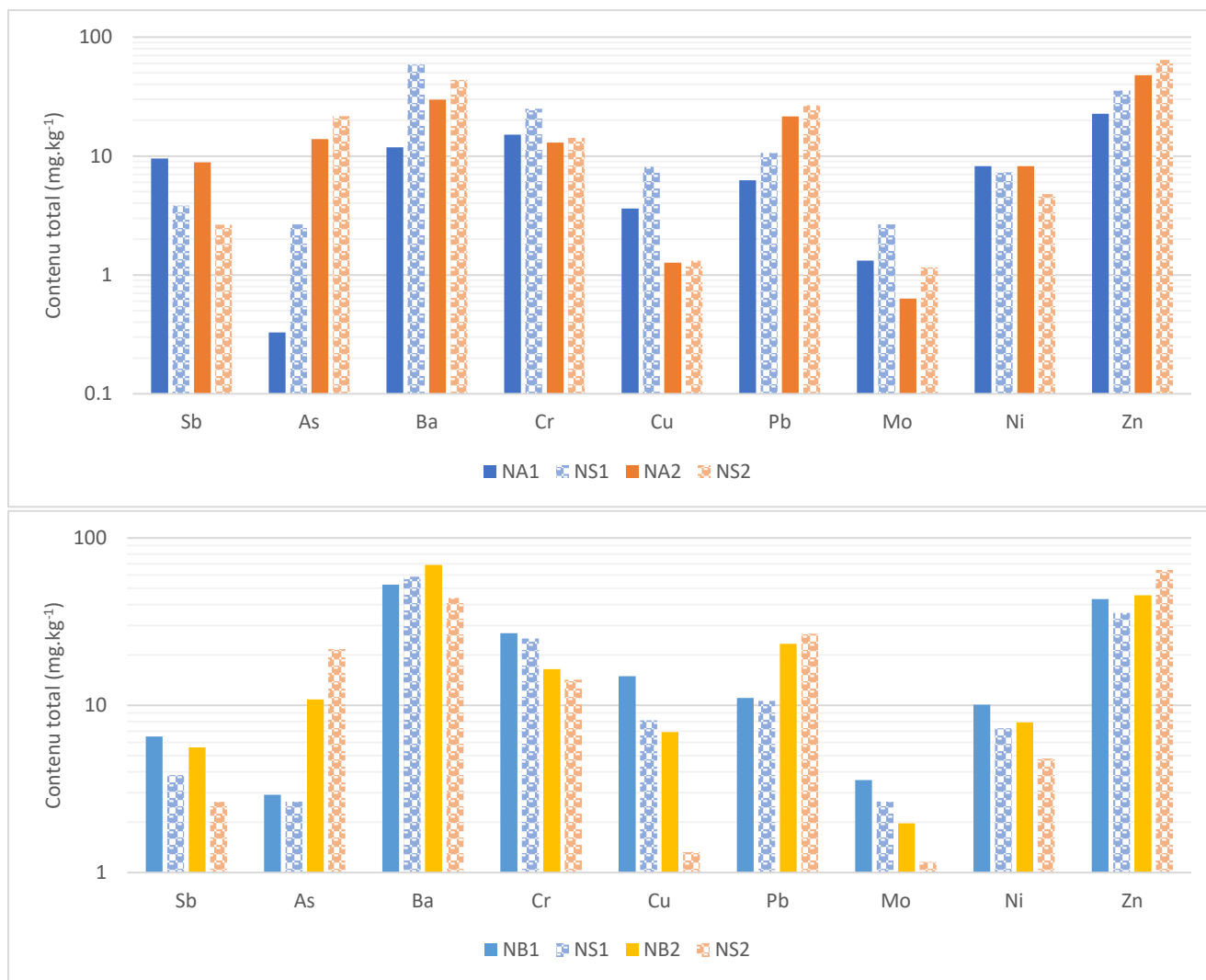


Figure 40 : Contenus totaux des matériaux du groupe 1 formulés avec le bitume B1 (en haut) et des matériaux du groupe 2 formulés avec le CEM II C1 (en bas)

Le liant B1 utilisé dans NA1 et NA2 semble contenir de l'antimoine et du nickel. Le reste des éléments provient principalement des granulats.

Le CEM II C1 utilisé dans NB1 et NB2 semble contenir de l'antimoine, du baryum, du cuivre et du molybdène.

Groupe 3 : bitume B2

Les 4 éprouvettes d'enrobés NA3, NA4, NA5 et NA6 ont pour liant le bitume B2. Pour rappel, le sable naturel NS9 est présent dans toutes les éprouvettes, l'agrégat d'enrobé RG2 dans les éprouvettes NA4 et NA6 (qui sont formulées de la même manière, NA6 ayant subi un vieillissement accéléré), et l'agrégat d'enrobé RG1 dans l'éprouvette NA5. La Figure 41 présente les résultats de contenu total pour ce groupe.

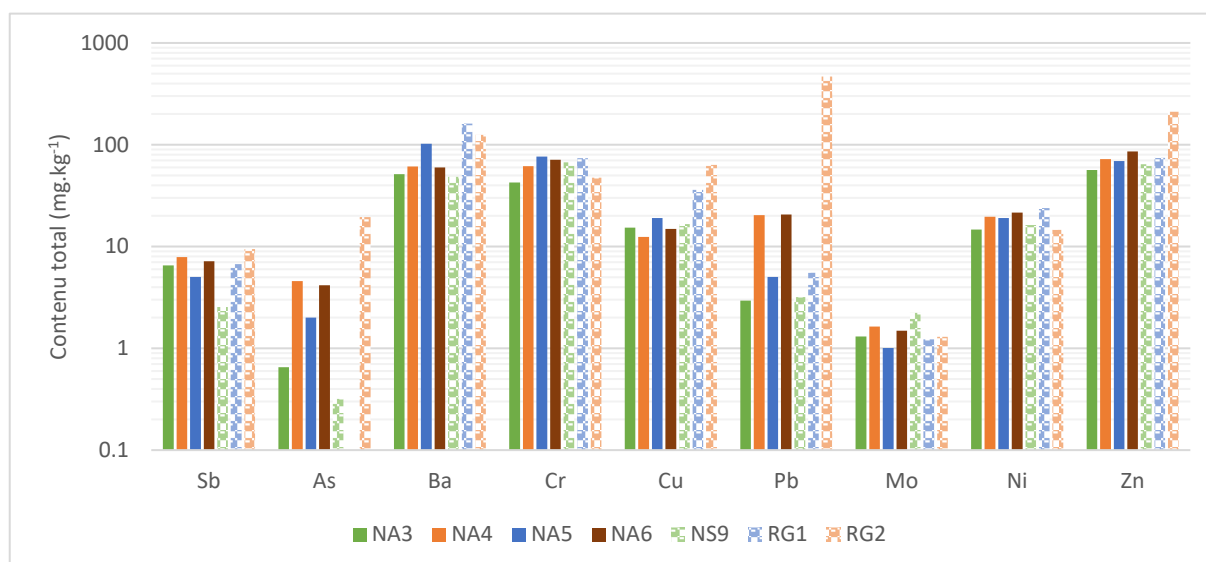


Figure 41 : Contenus totaux des matériaux du groupe 3 formulés avec le bitume B2

On peut observer des contenus totaux très proches entre l'éprouvette NA4 et NA6, résultat attendu puisque le vieillissement accéléré ne devrait pas avoir d'influence sur la composition de l'éprouvette en éléments métalliques. Le matériau RG2 comporte une plus grande proportion en éléments analysés, en particulier en arsenic, en plomb, et en zinc, ce qui se répercute sur les valeurs observées pour les éprouvettes NA4 et NA6 qui le contiennent.

Les résultats pour l'éprouvette NA3, comparés à ceux du sable NS3, indiquent que le liant B2 contient au moins de l'antimoine.

Groupe 4 : CEM II C2

Les éprouvettes NB3 et RB1 comportent le même ciment CEM II associé au même plastifiant P1. Elles comportent toutes les deux les granulats NS11 et NG11 et une fraction 10/20 de même origine, et RB1 contient 20% du granulat RG14 remplaçant une partie de la fraction 10/20. La Figure 42 présente les résultats de contenu total pour ce groupe.

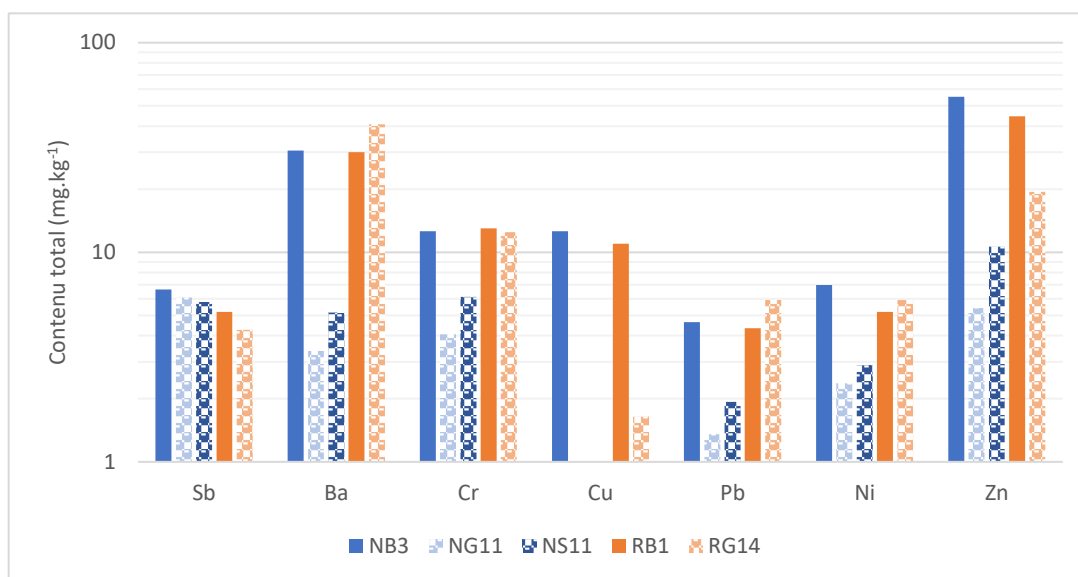


Figure 42 : Contenus totaux des matériaux du groupe 4 formulés avec le CEM II C2

On observe que le liant CEM II C2 et/ou le plastifiant P1 utilisés ici contribuent à l'apport d'antimoine, de baryum, de chrome, de cuivre, de plomb, de nickel et de zinc dans le contenu total des éprouvettes. Le granulat recyclé RG14 introduit dans l'éprouvette RB1 présente des relargages plus importants que le granulat naturel pour tous éléments sauf l'antimoine. En observant les résultats, les contenus totaux des deux éprouvettes semblent très similaires, indiquant que la quantité du granulat RG14 n'exerce qu'une influence limitée sur le contenu total de l'éprouvette RB1.

Dans le cas de ce groupe, le ciment C2 seul a également été caractérisé par digestion acide afin d'appuyer les conclusions effectuées à partir des valeurs de contenu total sur les éprouvettes et les granulats qu'elles contiennent (voir Figure 43).

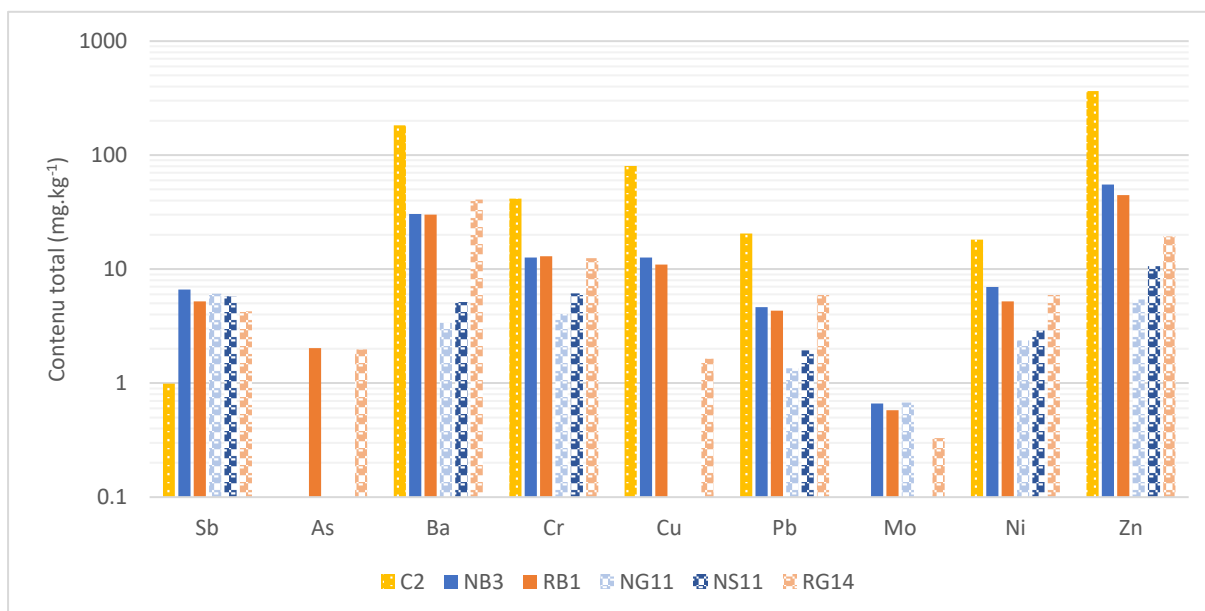


Figure 43 : Contenus totaux des matériaux du groupe 4 et du ciment C2

On observe bien ici un apport non négligeable de baryum, de chrome, de cuivre, de plomb, de nickel et de zinc du ciment utilisé (les valeurs de contenu total du ciment étant systématiquement plus importantes que celles des éprouvettes et des autres constituants).

Il est également intéressant d'observer si les valeurs de contenu total mesurées pour les éprouvettes peuvent être retrouvées en faisant un calcul à partir des valeurs de contenu total des constituants et de leurs proportions. Par exemple, l'échantillon NB3 contient 85,2 % de granulat naturel (pour ce calcul, les différentes fractions d'un même granulat naturel sont considérées de compositions identiques, ce qui est raisonnable au vu des résultats montrés précédemment), et 14,7 % de ciment. Le contenu total calculé de l'éprouvette NB3 sera alors de :

$$CT_{NB3, cal} = 0,852 \times CT_{granulat} + 0,147 \times CT_{ciment} \quad (9)$$

On procède de même pour l'échantillon RB1. La Figure 44 présente la comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

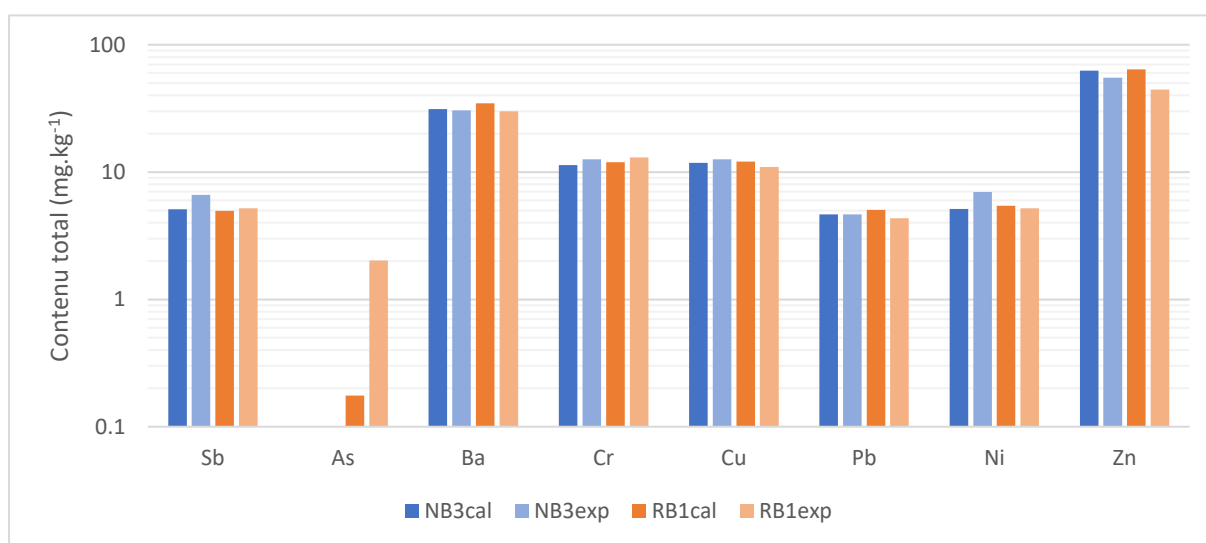


Figure 44 : Epreuves du groupe 4 - Comparaison entre le contenu total mesuré et le contenu total calculé

On observe des valeurs proches entre celles calculées et celles expérimentales, sauf pour l'arsenic (présent en quantités faibles et uniquement dans RB1), pour lequel la valeur calculée est largement sous-estimée. Cela peut être dû à une dissolution incomplète d'un des composants de l'éprouvette (plus particulièrement du liant), ce qui mènerait à des valeurs inférieures à la réalité.

Groupe 5 : CEM III

L'éprouvette de béton compacté routier RB2 est composée de CEM III et du granulat recyclé RG15. La Figure 45 présente les contenus totaux des deux matériaux.

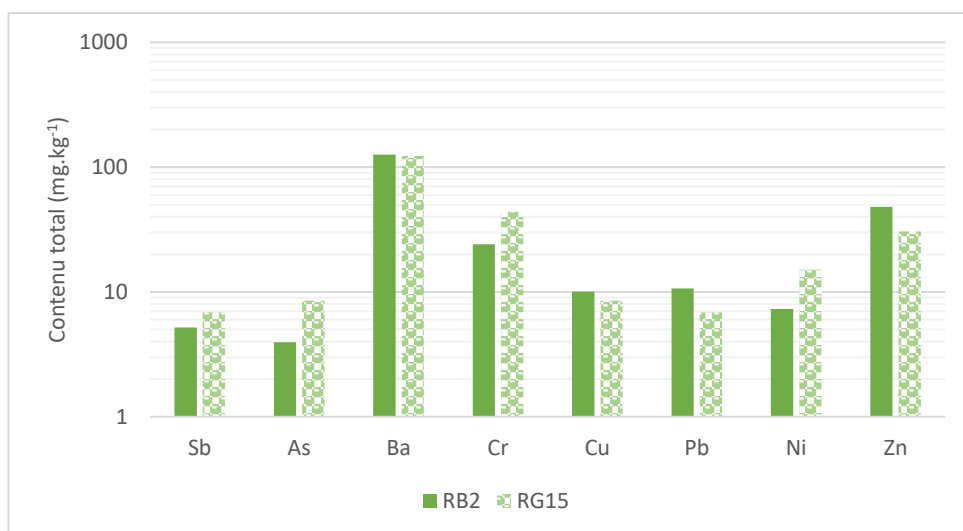


Figure 45 : Contenus totaux des matériaux du groupe 5 formulés avec le CEM III

Le liant CEM III utilisé ici semble contenir au moins du plomb et du zinc.

Groupe 6 : liants hydrauliques LH1 et LH2

L'éprouvette NM1 comporte le liant hydraulique LH1 et le sable naturel NS11, tandis que NM2 est composé du même sable naturel NS11 et du liant hydraulique LH2. RM1 est composé du liant LH2 et du sable recyclé RS2. Ces matériaux traités au liant hydraulique comportent 96% en masse de granulats, les résultats de contenu total attendus devraient donc être assez similaires entre les éprouvettes et les granulats qu'elles contiennent. La Figure 46 présente les contenus totaux pour ce groupe.

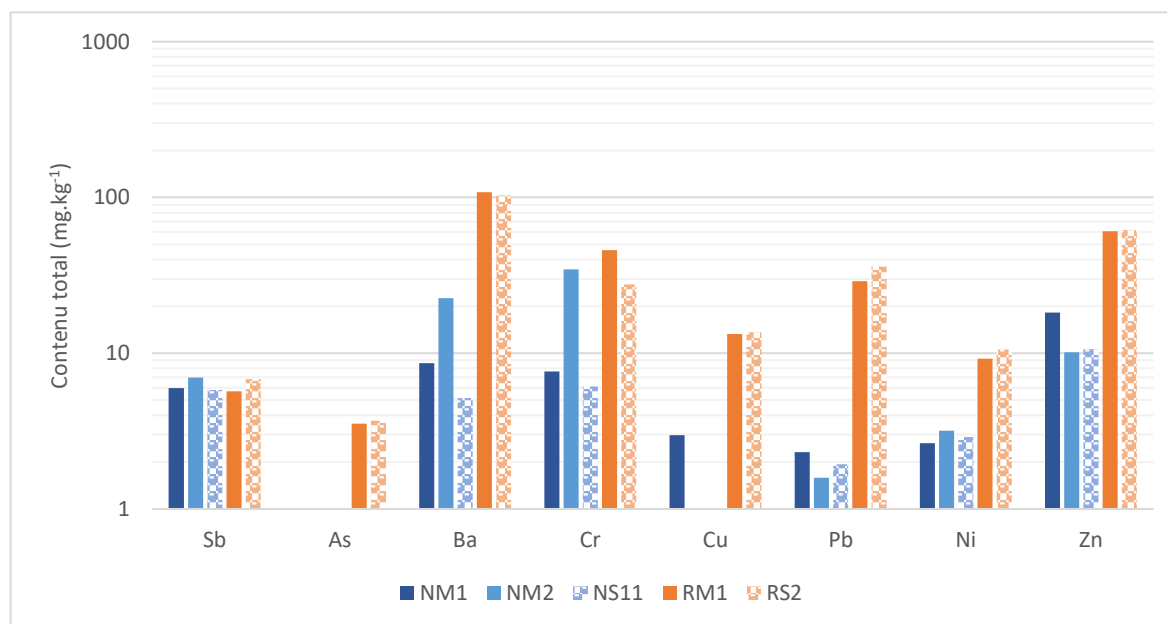


Figure 46 : Contenus totaux des matériaux du groupe 6 formulés avec les liants hydrauliques LH1 et LH2

On observe un apport non négligeable en baryum pour les deux liants LH1 et LH2 (LH2 semble en contenir plus), en cuivre et en zinc pour le liant LH1, en chrome pour le liant LH2. Le sable recyclé RS2 contient également plus d'éléments métalliques traces que le sable naturel NS11.

De la même manière que pour le groupe 4, les liants LH1 et LH2 seuls ont été caractérisés par digestion acide, afin de vérifier les conclusions effectuées à partir des valeurs de contenu total des éprouvettes et des granulats qu'elles contiennent.

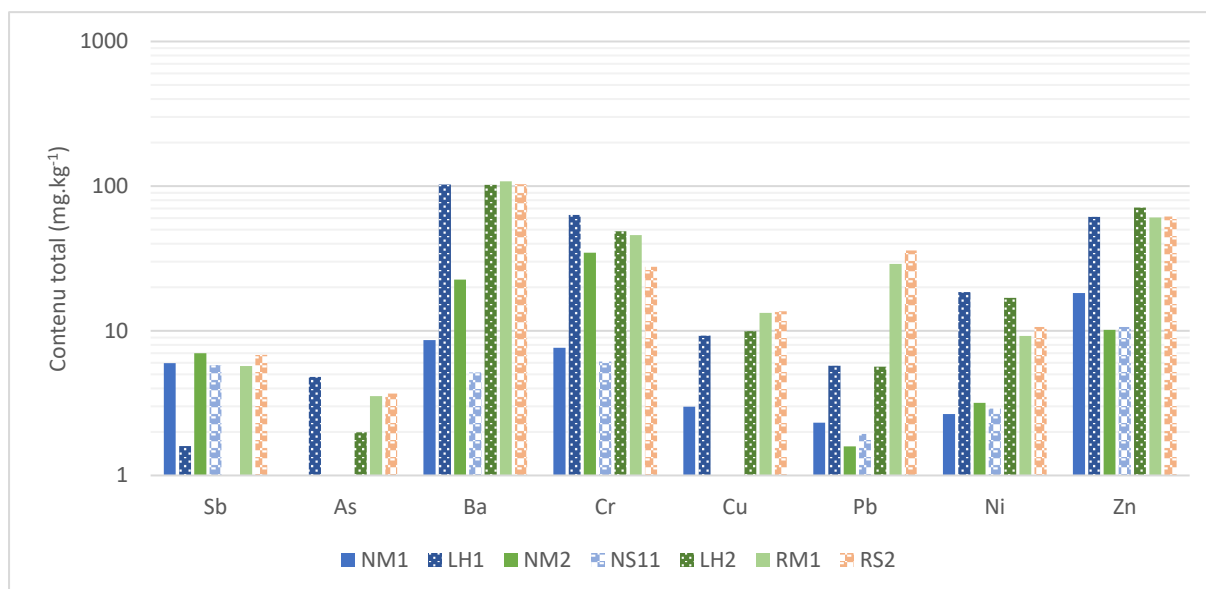


Figure 47 : Contenus totaux des matériaux du groupe 6 et des liants LH1 et LH2

Pour les deux liants, on observe des quantités en baryum, en chrome, en cuivre, en nickel et en zinc non négligeables et similaires. On observe donc des valeurs non négligeables sur plus d'éléments que lors de l'observation des valeurs précédemment effectuée. Le faible pourcentage des liants dans ces éprouvettes (4 %) camoufle en partie l'apport en substances depuis les liants.

Les valeurs de contenu total mesurées pour les échantillons NM1, NM2 et RM1 sont comparées avec celles calculées à partir des contenus totaux de leurs composants dans la Figure 48.

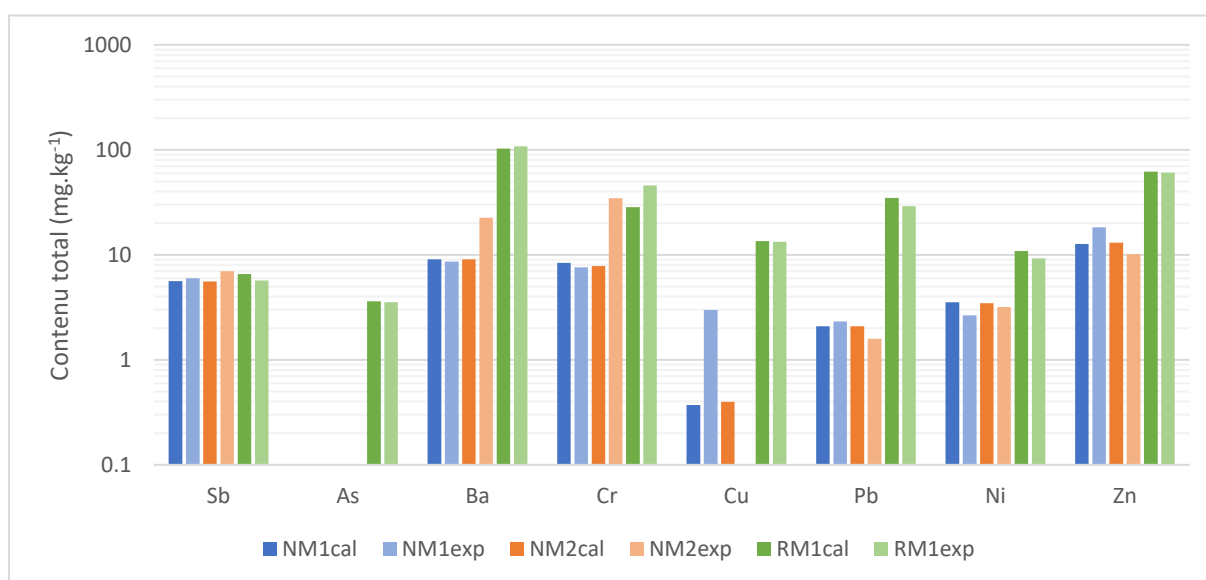


Figure 48 : Epreuves du groupe 6 - Comparaison entre le contenu total mesuré et le contenu total calculé

Ici, les valeurs calculées pour NM1 et RM1 sont proches des valeurs expérimentales pour tous les éléments, sauf en cuivre pour NM1 où la valeur calculée est sous-estimée. Pour NM2, les valeurs calculées en baryum et en cuivre sont sous-estimées. Cela peut être dû à une dissolution incomplète

d'un des composants de l'éprouvette (plus particulièrement du liant), ce qui mènerait à des valeurs inférieures à la réalité.

Groupe 7 : liant hydraulique LH3 et chaux

L'éprouvette SM1 est composée du sédiment SG1 et du sable naturel NS10 en mêmes proportions, et du liant hydraulique LH3 associé à de la chaux. La Figure 49 présente les résultats de contenu total pour ce groupe.

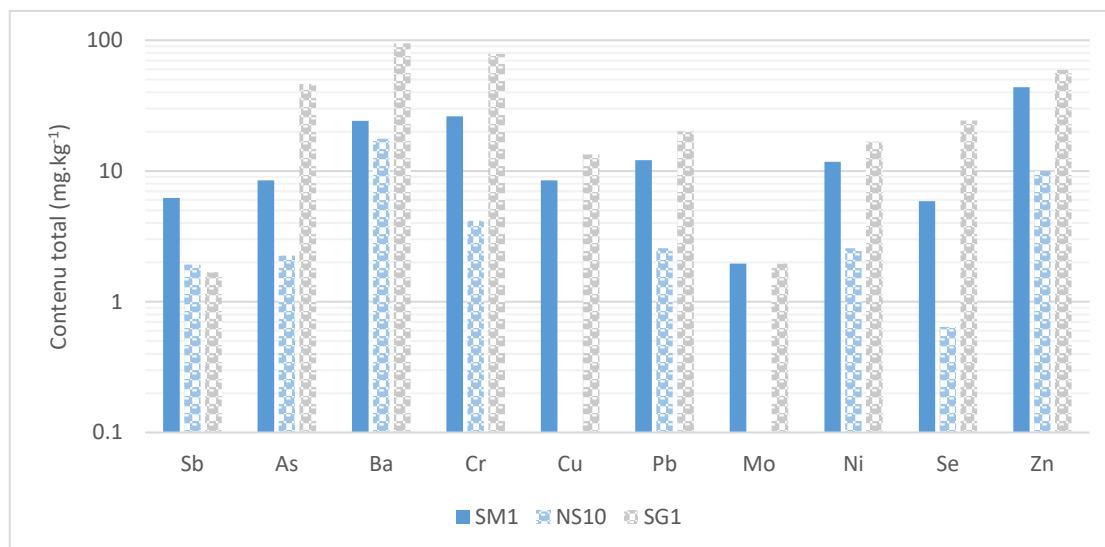


Figure 49 : Contenus totaux des matériaux du groupe 7 formulés avec le liant hydraulique LH3 et la chaux

Le liant LH3 et la chaux ne semblent pas apporter d'éléments métalliques traces en quantités importantes, relativement à ce que contient le sédiment SG1 (dont les contenus totaux sont supérieurs à ceux de NS10), sauf pour l'antimoine.

Groupe 8 : bitume à l'émulsion B4

L'éprouvette RA1 est composée du bitume à l'émulsion B4 et de l'agrégat d'enrobé RG13. La Figure 50 présente les résultats de contenu total pour ce groupe.

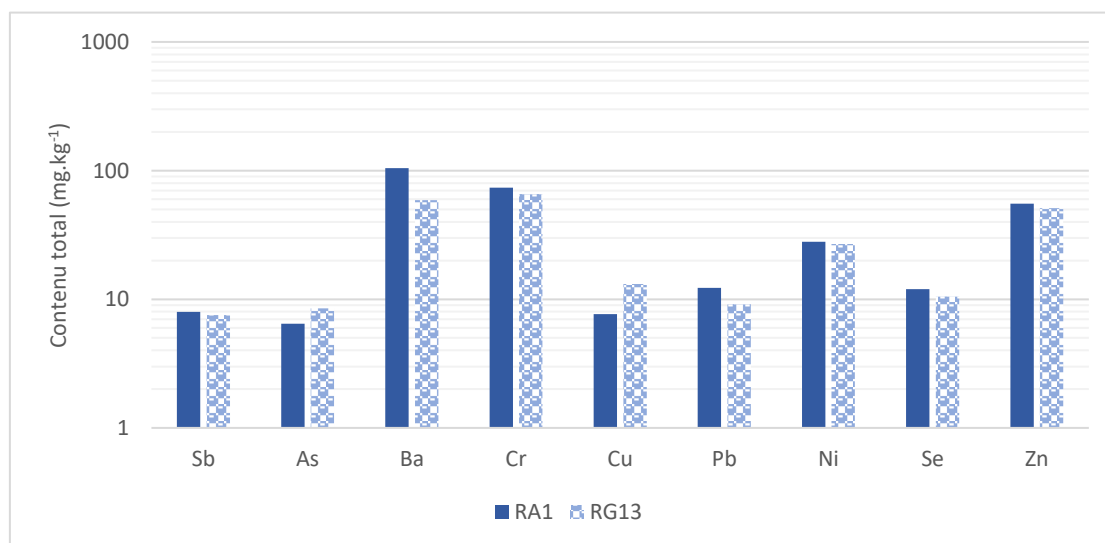


Figure 50 : Contenus totaux des matériaux du groupe 8 formulés avec le bitume à l'émulsion B4

Le bitume B4 ne semble pas apporter d'éléments métalliques traces en quantités suffisantes pour être distinctes des quantités apportées par le granulat RG13.

Groupe 9 : bitume à l'émulsion B5

L'éprouvette RA2 contient le bitume à l'émulsion B5 et le granulat naturel NG9. L'éprouvette RA3 est une éprouvette RA2 qui a subi un vieillissement accéléré. La Figure 51 présente les résultats de contenu total pour ce groupe.

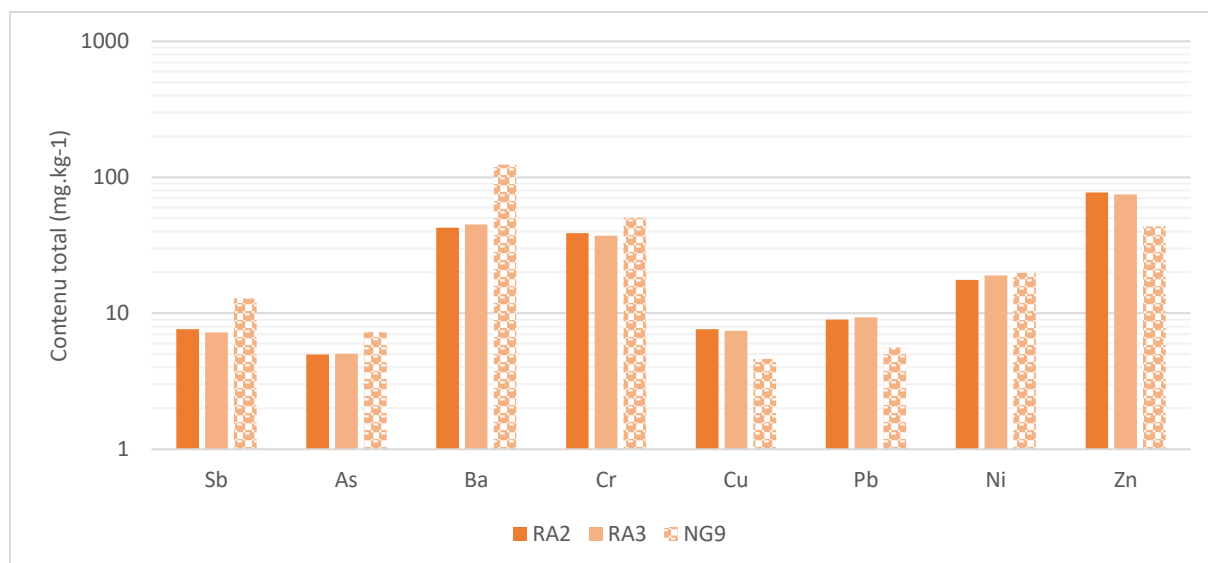


Figure 51 : Contenus totaux des matériaux du groupe 9 formulés avec le bitume à l'émulsion B5

Le bitume B5 ne semble pas apporter d'éléments métalliques traces en quantités suffisantes pour être distinctes des quantités apportées par le granulat NG9.

III.2. Mesures microscopiques et spectroscopiques

L'objectif principal des mesures microscopiques et spectroscopiques est d'obtenir des informations sur la structure et la composition des matériaux. Les appareils utilisés ici pour effectuer des mesures de MEB-EDX et de DRX ne sont pas suffisamment précis pour observer la plupart des éléments métalliques traces que l'on analyse dans les différents essais de caractérisation, mais nous permettent d'observer les constituants majeurs et leur organisation.

III.2.1. Diffraction des rayons X

Les mesures DRX nous permettent d'observer les phases minéralogiques cristallines majeures des échantillons NS1, NS2, NG1 et NG8. Les diffractogrammes sont disponibles en Annexe D. Il est également possible de quantifier les composés identifiés en utilisant la méthode de Rietveld [117]. Le Tableau 29 présente les pourcentages de chaque composé dans les matériaux analysés.

Tableau 29 : Quantification des phases cristallines par DRX dans les matériaux NS1, NS2, NG1 et NG8

	NS1	NG1	NS2	NG8
Pétrographie	Eruptif granite	Eruptif granite	Eruptif rhyolite	Andésite
Quartz	34,4 %	42 %	31,2 %	12,8 %
Plagioclase	29,6 %	28,6 %	19,5 %	21,9 %
Microcline	28,9 %	21,7 %	24 %	-
Chlorite	3,6 %	4,4 %	-	24,4 %
Annite	2,5 %	-	-	-
Actinote	3 %	1,4 %	-	-
Rutile	0,6 %	0,8 %	-	0,4 %
Calcite	-	-	9,9 %	9,8 %
Chamosite	-	-	2,3 %	-
Biotite	-	-	2 %	-
Illite	-	-	1,1 %	-
Muscovite	-	-	-	13,3 %
Monétite	-	-	-	6,9 %
Ankérite	-	-	-	4,3 %
Cordiérite	-	-	-	3,6 %
Hématite	-	-	-	2,5 %

Les phases observées et leurs pourcentages correspondent à ce qu'on trouve habituellement pour ces types de roches naturelles.

III.2.2. MEB-EDX

Comme expliqué au Chapitre II, des premières mesures au MEB-EDX ont été effectuées sur les sables naturels NS1, NS2, NS3, NS4, NS5, NS6, NS7, NS8, NS9 posés sur une laque de carbone et métallisés au nickel. Les observations effectuées sur ces échantillons ne nous permettent pas d'arriver à des conclusions sur la composition de ces matériaux. Les résultats de cette série sont disponibles en Annexe E.

La non-planéité des échantillons (sable sur un plot recouvert de laque de carbone) ne permet pas de réaliser des cartographies EDX pertinentes avec l'appareil utilisé (à cause des interférences liées à la topographie de l'échantillon). La décision a donc été prise de réaliser des sections polies pour les matériaux NS1 et NS2 afin d'obtenir des échantillons plans.

Ces échantillons de sable imprégnés de résine puis polis ne sont pas métallisés. Des cartographies au MEB-EDX sont alors réalisées. Dans cette partie, on ne présentera qu'un cliché par matériau. La totalité des résultats de cartographies EDX est disponible en Annexe E.

III.2.2.1. Sable naturel NS1

Pour NS1 (voir Figure 52), on retrouve des structures similaires dans différentes parties de l'échantillon. On observe d'abord en phases principales des phases siliceuses, identifiées comme du quartz, et des phases où l'on retrouve de l'aluminium, du silicium, du calcium, du sodium et du potassium à différents degrés indiquant la présence de plagioclases et de microcline. Ces phases sont en accord avec les résultats de DRX.

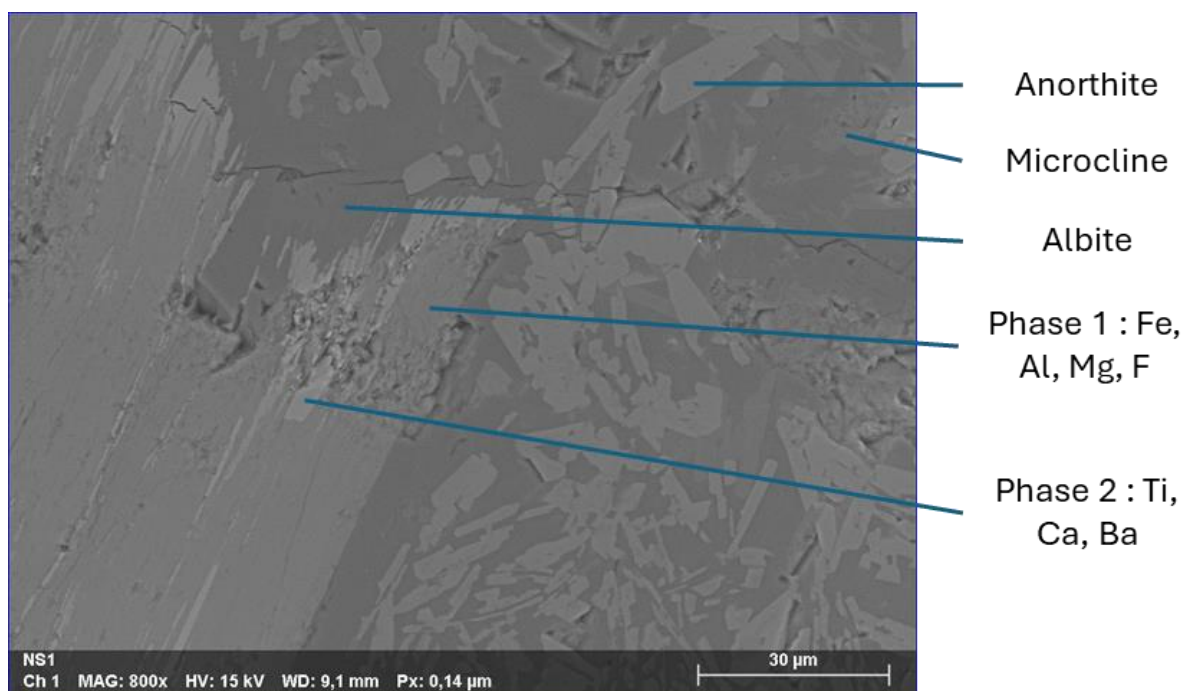
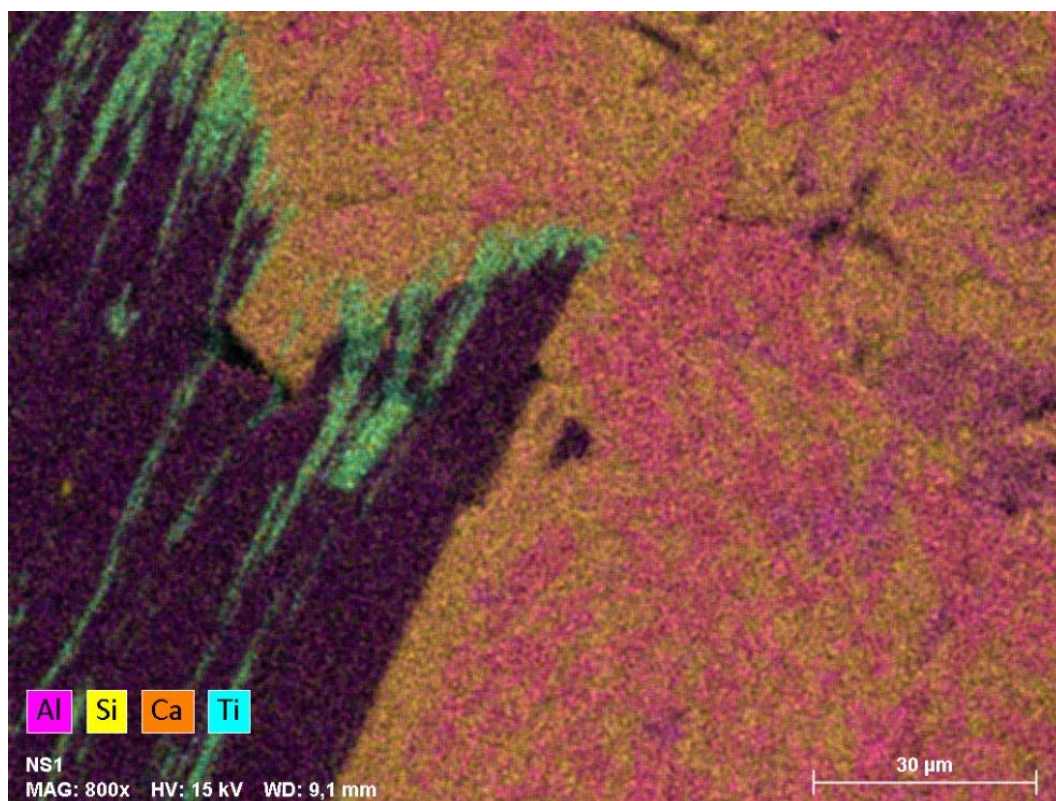


Figure 52 : Cliché MEB de NS1

On observe également des phases ferriques associées à de l'aluminium, du magnésium et du fluor. Enfin, des phases comprenant du titane sont régulièrement identifiées dans l'échantillon. Ces phases sont soit associées à du baryum et du calcium (voir Figure 53) soit à du fer, soit à du calcium et du silicium (voir en Annexe E). Les quantités d'éléments mesurées dans ces phases ne permettent pas d'identifier cette phase comme du rutile (comme observé en DRX).



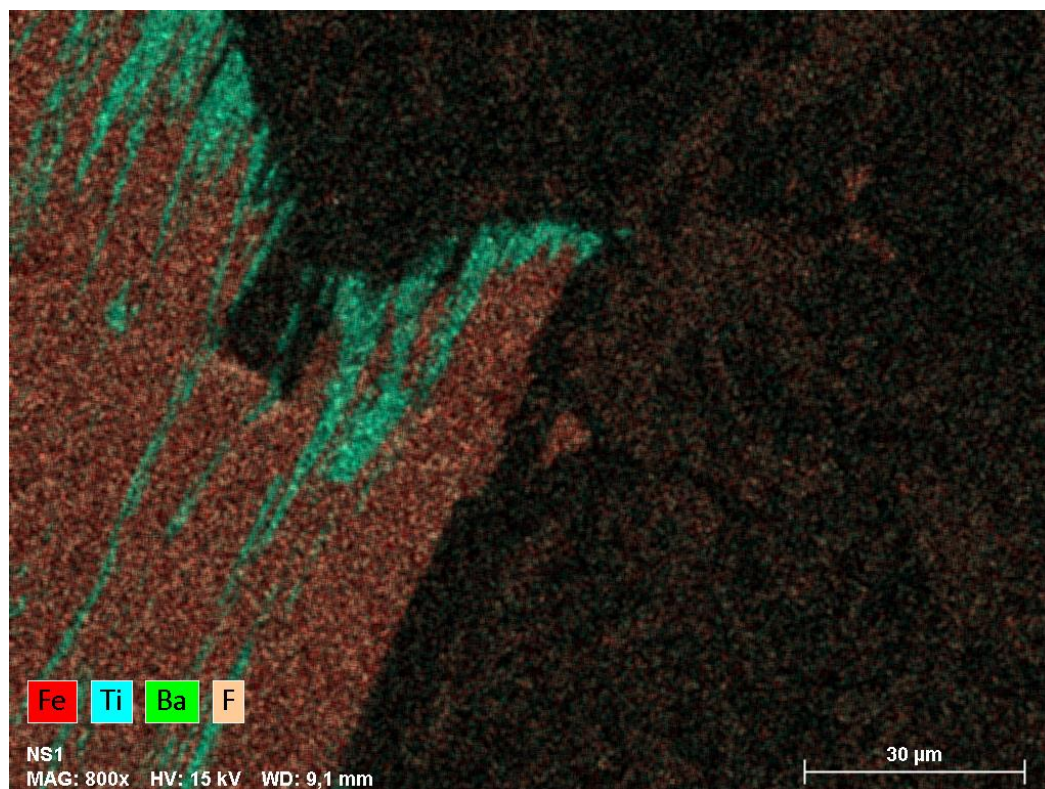


Figure 53 : Cartographies MEB-EDX du matériau NS1

III.2.2.2. Sable naturel NS2

Des phases principales de quartz, de plagioclases et de microcline sont également facilement identifiées dans le matériau NS2 (voir Figure 54), ce qui correspond aux résultats obtenus en DRX.

Des phases ferriques riches en oxygène sont observées, associées à de l'aluminium, du silicium, et en moindres quantités à du fluor et de l'arsenic (voir Figure 55).

Autour de ces phases, on observe la présence de phases riches en aluminium, et contenant du silicium et du potassium. Il semblerait que des traces d'arsenic soient également présentes dans ces phases.

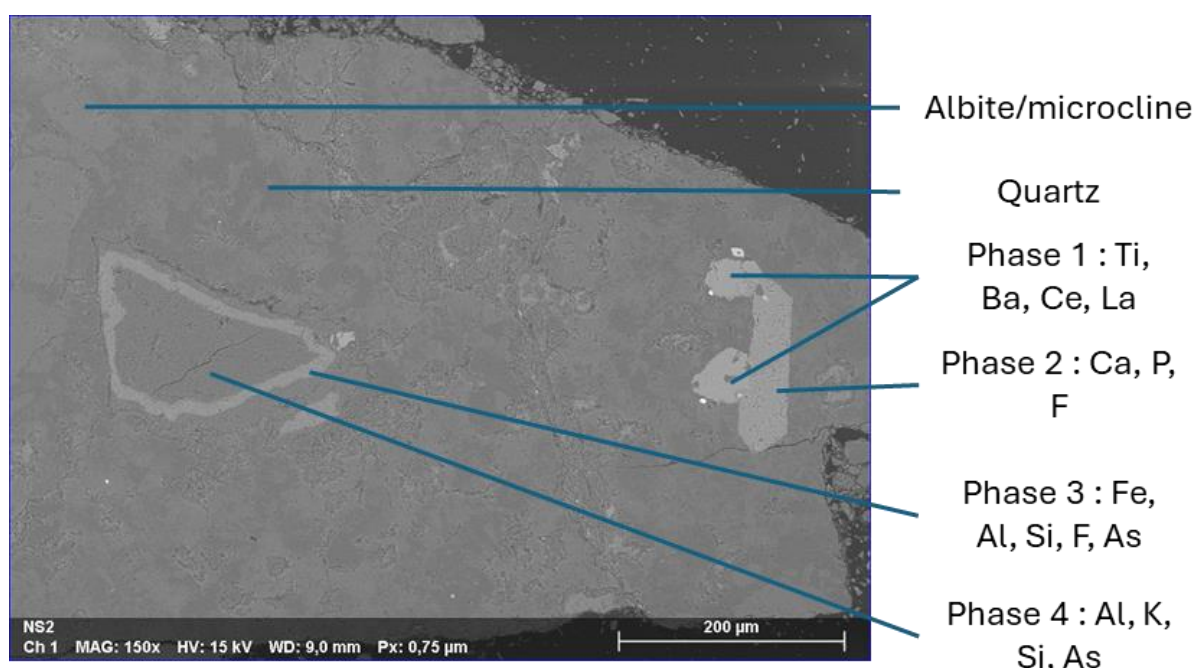


Figure 54 : Cliché au MEB du matériau NS2

On observe aussi des phases contenant du titane. Ces phases renferment également du baryum, du phosphore et en moindre quantités, du cérium et du lanthane.

Enfin, des phases riches en calcium associées à du phosphore et du fluor sont observées.

La présence de résine (qui contient du carbone en grande quantité) rend l'identification de calcite (comme observé en DRX) difficile.

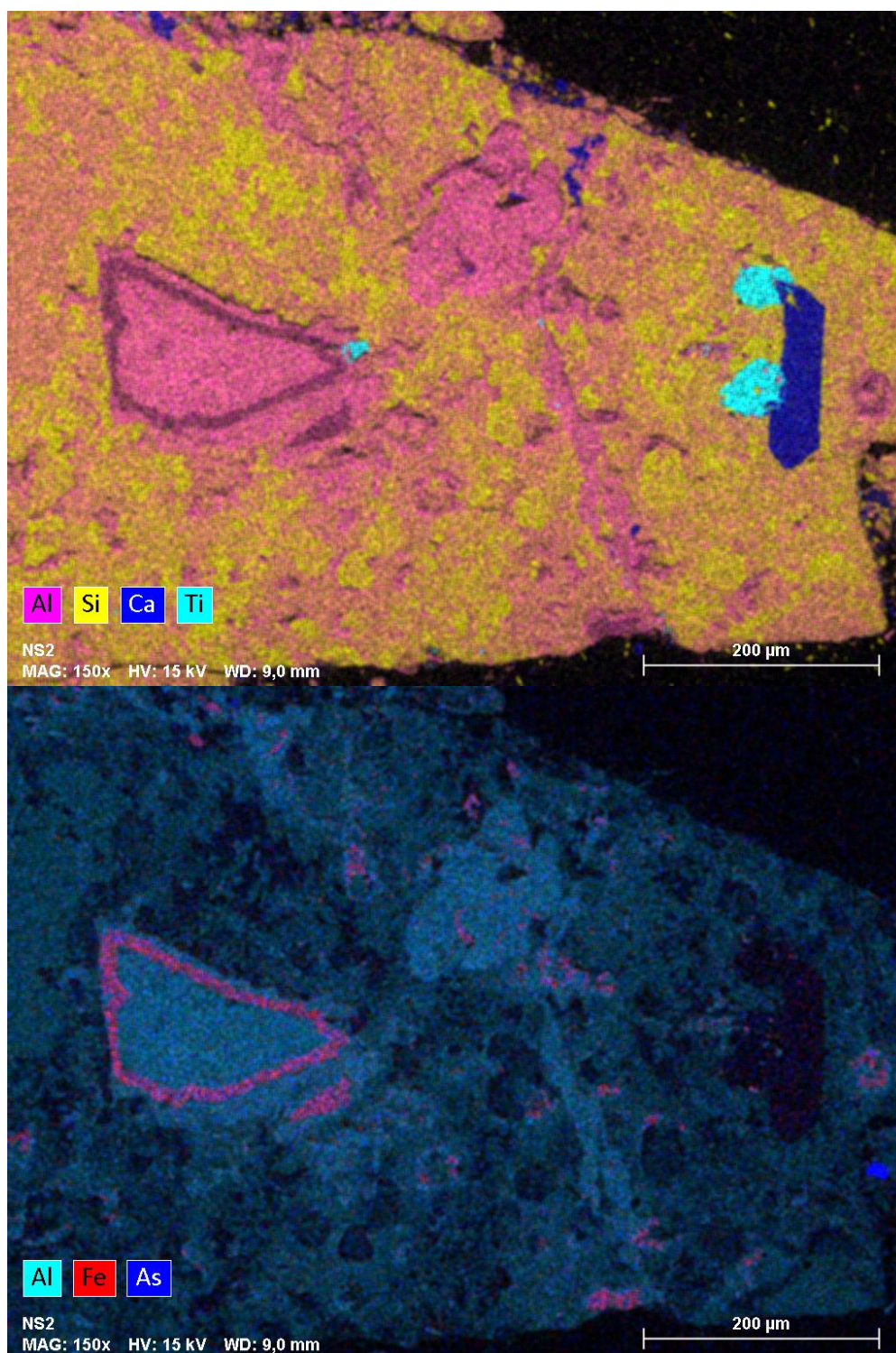


Figure 55 : Cartographies MEB-EDX du matériau NS2

III.3. Essais de pH-dépendance

Les essais de pH-dépendance nous permettent d'obtenir plusieurs informations pour un matériau donné : la capacité de neutralisation acide ou basique, le relargage de chaque substance en fonction du pH et la disponibilité de ces substances. Ces essais n'ont été effectués que sur certains échantillons : NS1, NS2 et RS1. L'antimoine, le cadmium, le mercure et le sélénium se trouvant systématiquement en dessous des limites de quantification, ils ne sont pas représentés dans cette partie.

III.3.1. CNA/CNB et cinétiques

Les capacités de neutralisation acide et basique (resp. CNA et CNB) traduisent le pouvoir tampon du matériau. Il s'agit de déterminer les ajouts d'acide ou de base nécessaires pour atteindre un pH donné dans la solution. La Figure 56 illustre les CNA et CNB de chaque matériau.

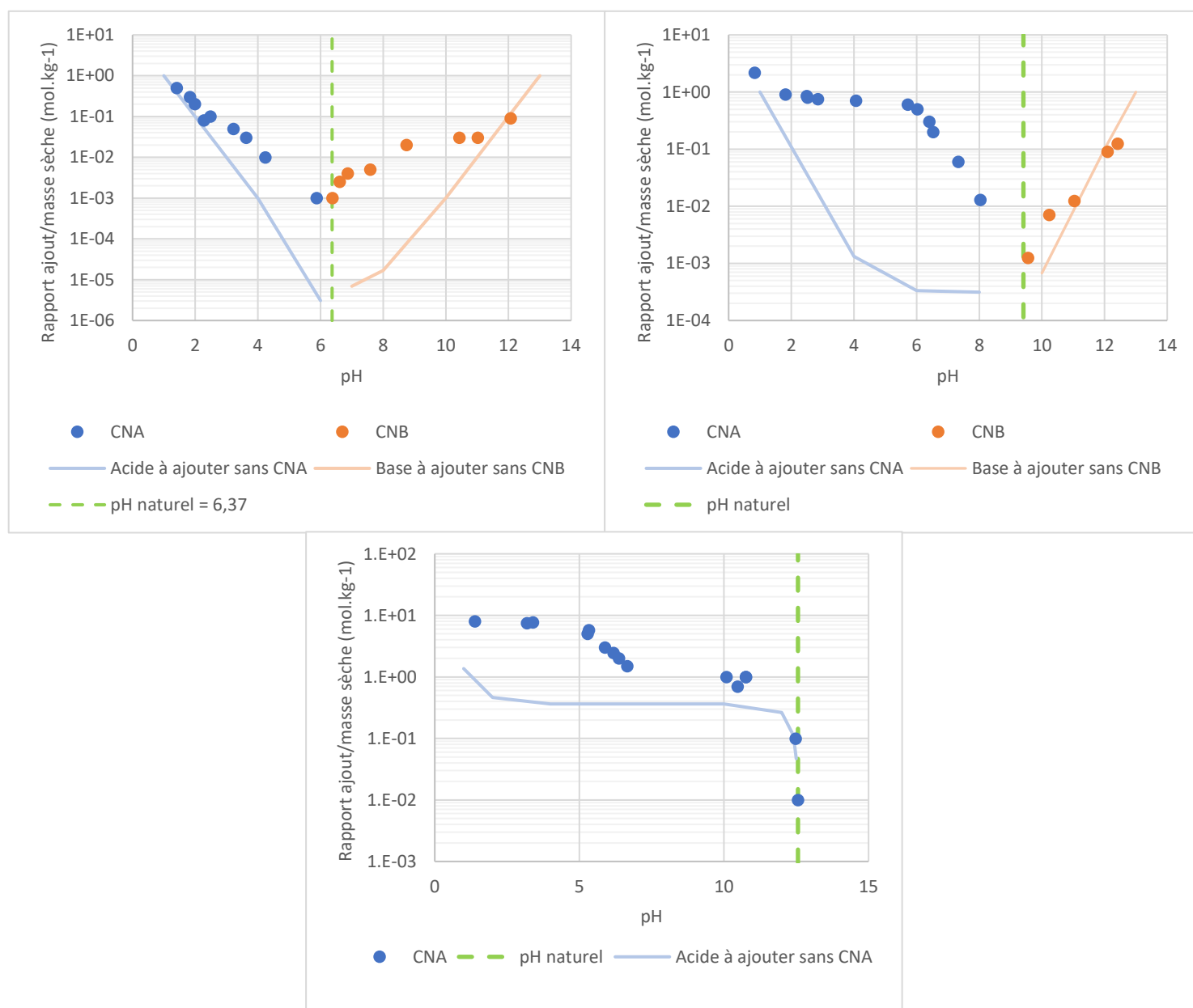


Figure 56 : Courbes de CNA et CNB pour les matériaux NS1 (en haut à gauche), NS2 (en haut à droite) et RS1 (en bas)

Sur ces graphes, on observe des comportements différents face à l'ajout d'acide ou de base selon le matériau. En effet, le matériau NS1 présente une courbe de CNA droite, donc les espèces jouant un rôle dans les réactions tampons sont dissoutes dès les premiers ajouts de solution. Au contraire, le matériau NS2 présente une courbe de CNA en deux parties : une pente forte avec les premiers ajouts d'acide entre pH 8 et 6, indiquant la dissolution d'espèces spécifiques qui permettent de stabiliser le pH dans une certaine mesure, puis un palier entre pH 2 et 6, mettant en évidence l'absence de réactions tampon à partir de pH 6 et en dessous. Le matériau RS1 étant un sable issu de béton recyclé, il présente un pH naturel basique (à 12,5). Les espèces propres au ciment (portlandite, ettringite, CSH) vont jouer le rôle de tampon lors des premiers ajouts d'acide. Il faut donc atteindre un ajout d'acide de 1 mol.kg^{-1} avant de pouvoir sensiblement modifier le pH de la solution, pour atteindre pH 10-11, correspondant à la disparition des phases cimentaires. Entre pH 7 et pH 10, il est difficile d'atteindre des solutions à des pHs intermédiaires. Cela est dû à l'absence d'espèce réagissant dans cet intervalle (ne pouvant donc jouer le rôle de tampon) et à la concentration déjà importante de l'acide (nécessaire pour atteindre un pH inférieur à 12). Entre pH 5 et 7, on observe à nouveau une pente, indiquant la réaction d'espèces spécifiques. Bestgen et al. [16] font également cette observation et expliquent cet effet tampon par une dissolution de calcite (indiquant une carbonatation du matériau). Enfin, entre pH 2 et 5, un deuxième palier est observé.

Le pH naturel du matériau RS1 étant déjà supérieur à 12, on n'effectue pas d'ajout de base.

Si on s'intéresse aux ajouts de base chez NS1 et NS2, on observe que les CNB des deux matériaux sont moins importantes que leurs CNA, notamment pour le matériau NS2. Le matériau NS1 présente tout de même une légère CNB lors des premiers ajouts de base entre le pH naturel du matériau et pH 7.

De plus, l'essai tel que décrit par la norme EN 14429 [116] permet également d'obtenir la cinétique globale des réactions acido-basiques qui se déroulent lors de l'ajout de base ou d'acide. Les courbes présentées à la Figure 57 et à la Figure 58 correspondent à ces cinétiques, plus ou moins importantes selon le matériau, et la quantité introduite d'acide ou de base.

A $t = 0 \text{ h}$, $t = 0,5 \text{ h}$ et $t = 2 \text{ h}$, le lixiviant est ajouté en quantités égales de sorte à obtenir un rapport L/S final de 10 L.kg^{-1} . Ainsi, la première mesure effectuée après l'ajout total de la solution acide ou basique correspond au point à $t = 4 \text{ h}$.

De même que pour les CNA et CNB, les cinétiques dépendent du matériau et de sa composition. Entre $t = 4 \text{ h}$ et $t = 48 \text{ h}$, les solutions en contact avec le matériau NS1 présentent une variation de pH en dessous de 1 unité (qu'elles soient acides ou basiques), indiquant une cinétique rapide des réactions acido-basiques qui ont lieu dans le système. Au contraire, notamment avec l'ajout d'acide, les solutions en contact avec le matériau NS2 peuvent varier de 2 unités de pH sur le même intervalle de temps et celles en contact avec le matériau RS1, jusqu'à 4 unités de pH. Ces variations entre $t = 4 \text{ h}$ et $t = 48 \text{ h}$ correspondent à des cinétiques de réactions acido-basiques lentes.

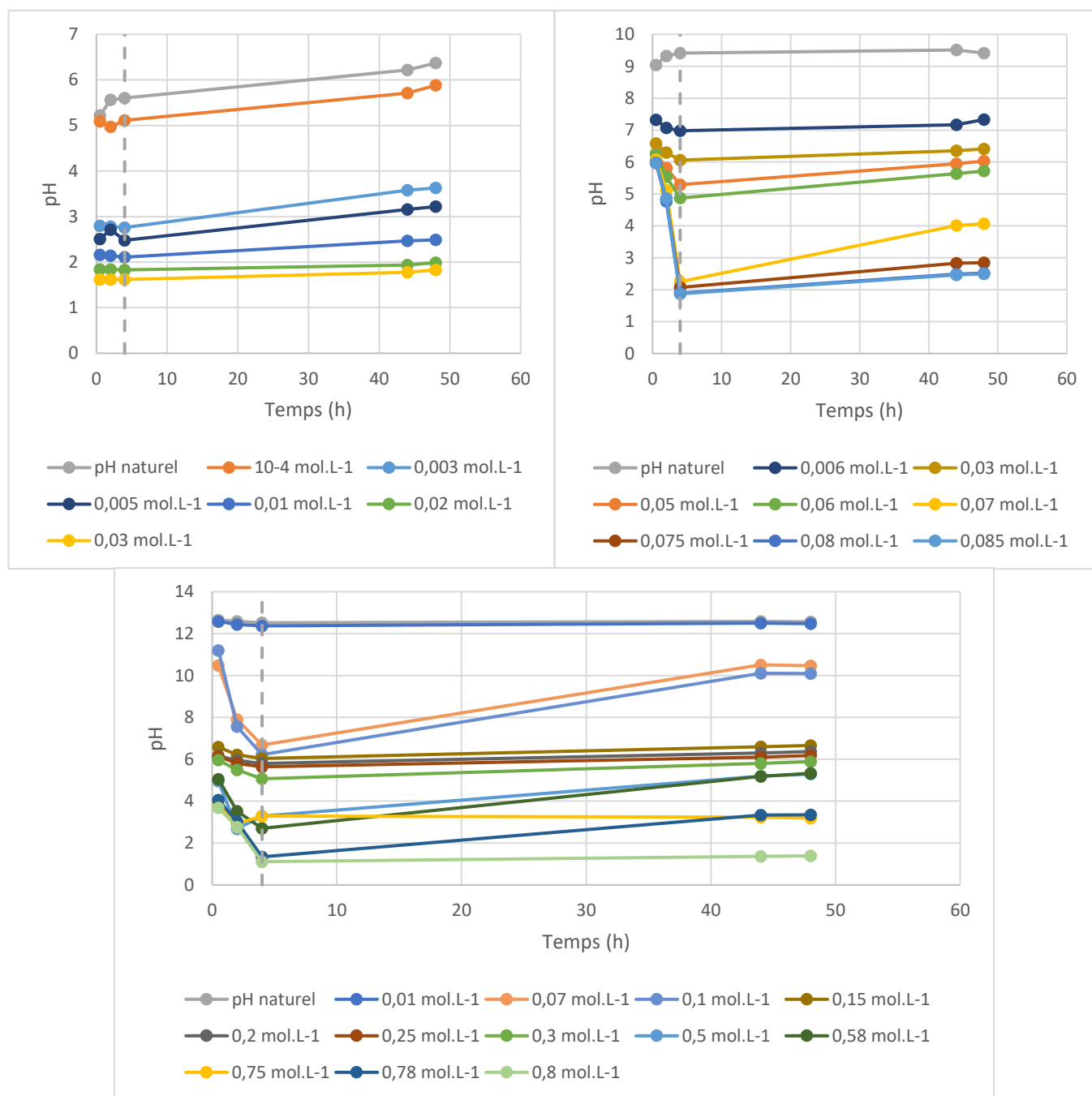
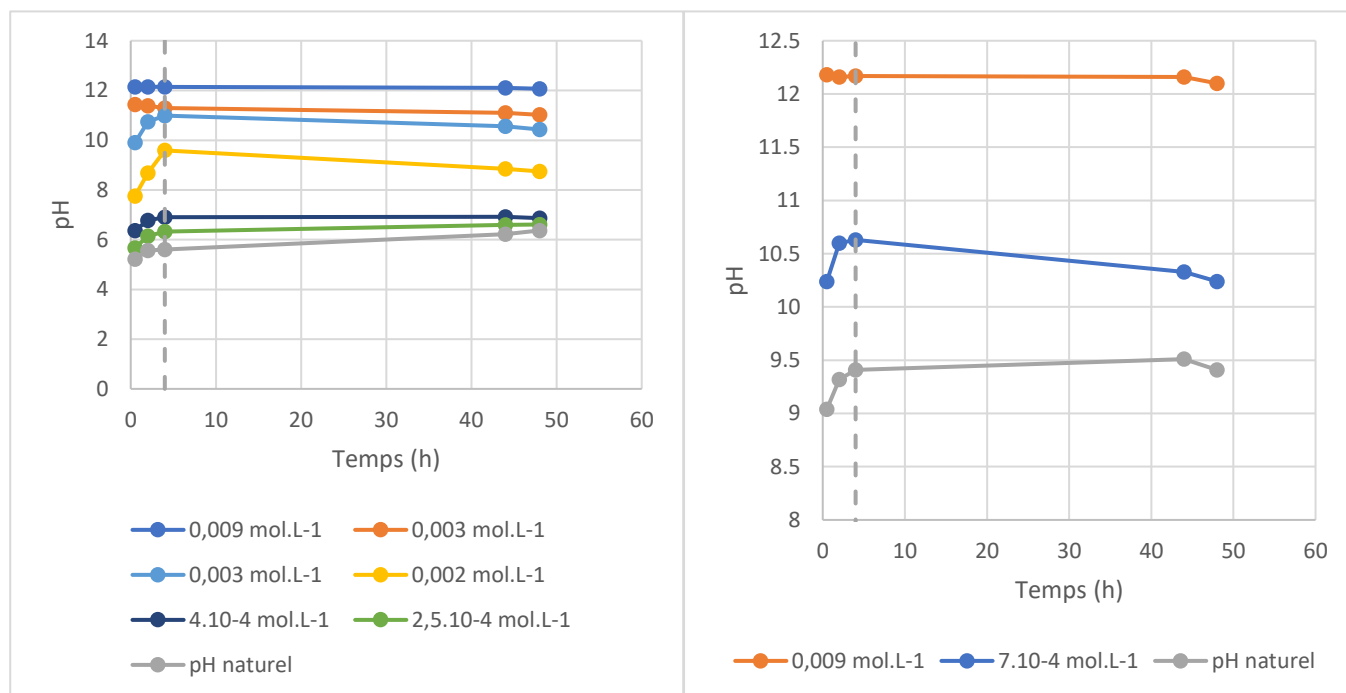


Figure 57 : Cinétiques des réactions acido-basiques après ajout d'acide : à gauche NS1, à droite NS2, en bas RS1

Ces courbes permettent également de mettre en lumière les fortes CNA des matériaux NS2 et RS1. Pour NS2, on observe que la première mesure à $t = 0,5$ h, après l'ajout de seulement un tiers de la solution, quelle que soit la concentration d'acide entre $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,085 \text{ mol.L}^{-1}$, se trouve à un pH autour de 6. A partir d'une quantité d'acide d'environ $0,02 \text{ mol}$ (correspondant à l'ajout de deux tiers de la solution à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), la capacité tampon du matériau (pour les 60 g introduits) n'est plus suffisante pour stabiliser le pH.

Pour RS1, on observe plusieurs comportements en fonction de la quantité d'acide ajouté. Pour des solutions de concentrations inférieures à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, la quantité d'acide n'est pas suffisante pour modifier le pH de la solution induit par la présence du matériau. Entre $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, des réactions acido-basiques lentes ont lieu. Elles correspondent probablement à une dissolution des phases cimentaires [14]. A partir de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, la totalité de ces phases est dissoute et on n'observe



plus de fortes variations de pH au cours du temps, pour des concentrations allant jusque $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Enfin, de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, on observe à nouveau des variations de pH au cours du temps, probablement associées encore une fois à la dissolution d'espèces jouant un rôle tampon.

Dans les deux matériaux NS2 et RS1, cette capacité tampon est liée à une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans le matériau qui, en réagissant avec l'acide ou la base permettent de stabiliser le pH. En observant le comportement des différents éléments en fonction du pH, on peut alors potentiellement déterminer lesquels jouent ce rôle, et dans quelles formes chimiques ils se trouvent.

III.3.2. Evolution du relargage des substances en fonction du pH

Grâce aux essais de pH-dépendance, il est possible d'observer le comportement de chaque élément ou composé observé en fonction du pH. De cette manière, et en s'appuyant sur nos connaissances de chaque substance, il est possible d'émettre des hypothèses sur les spéciations principales sur toute la plage de pH, et en particulier autour du pH naturel. La totalité des courbes pour chaque matériau et chaque élément se trouve en Annexe F. Le sodium n'est représenté que pour les pH où aucune soude n'a été introduite.

Comme l'indique la littérature, le relargage de la plupart des éléments métalliques augmente lorsque le pH diminue. Ces éléments sont relargués sous forme de cations et une forte augmentation du relargage avec la diminution du pH peut être observée sur la plage 4-9 (selon les éléments).

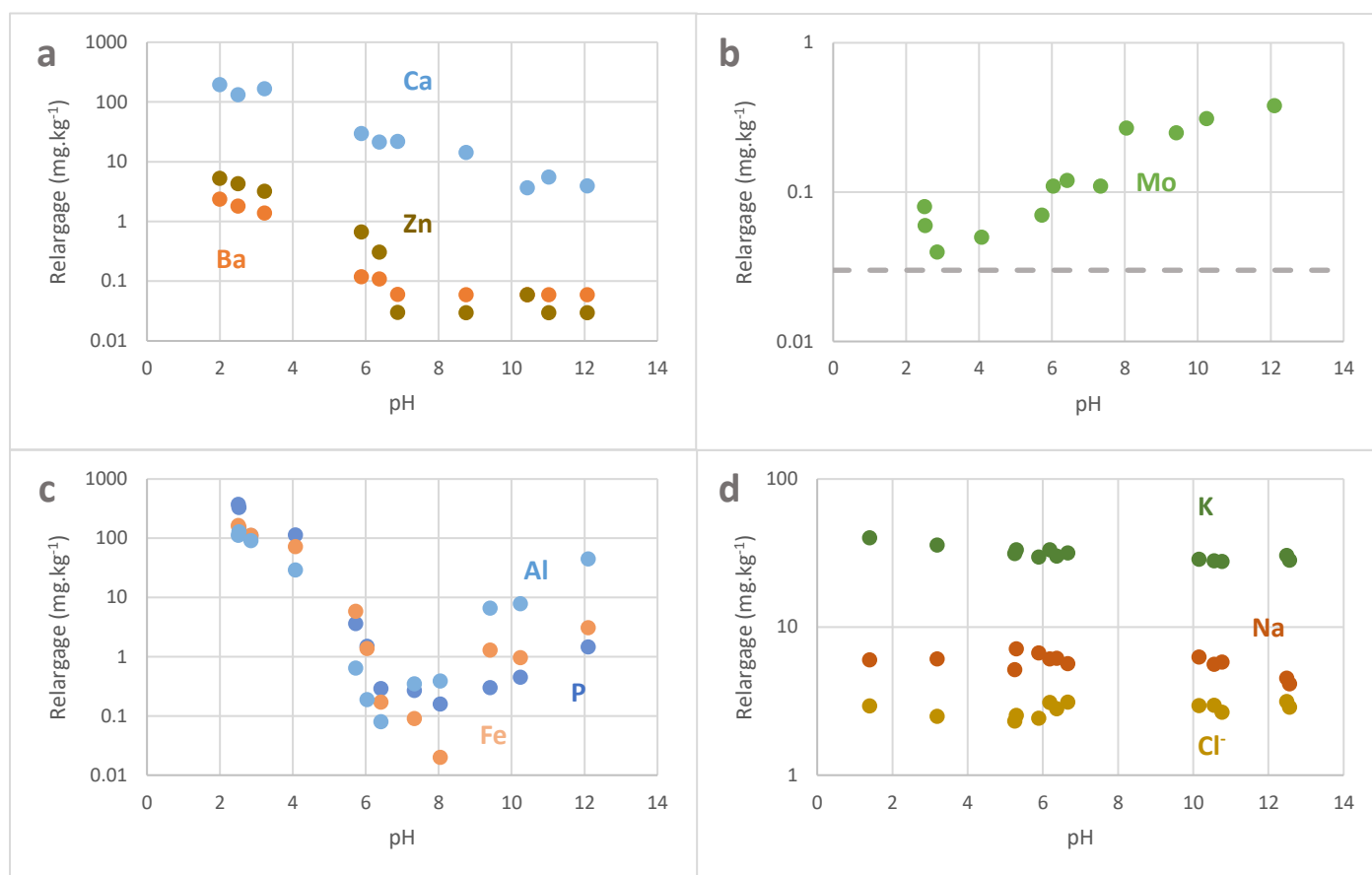


Figure 59 : Tendances de relargages en fonction du pH.

- a. Relargage cationique : en haut à gauche, exemple de Ca, Zn et Ba pour NS1
 - b. Relargage oxyanionique : en haut à droite, exemple de Mo pour NS2
 - c. Relargage amphotère : en bas à gauche, exemple de Al, Fe et P pour NS2
 - d. Relargage indépendant du pH : en bas à droite, exemple de K, Cl⁻, et Na pour RS1
- La courbe pointillée représente la limite de quantification propre à l'élément

On parle alors de comportement cationique (voir exemple sur la Figure 59a). Un autre type de comportement au pH est le comportement oxyanionique : le relargage augmente avec le pH (voir exemple sur la Figure 59b). Dans les substances analysées, seul le molybdène entre dans cette catégorie. Certains éléments présentent un comportement amphotère, avec une courbe de relargage en fonction du pH en forme de U ou de V (voir exemple sur la Figure 59c). Ces éléments ont un minimum de relargage à pH neutre et les quantités dans les solutions augmentent vers les pH extrêmes. Les quantités relarguées pour ces éléments restent tout de même généralement plus hautes à pH acide qu'à pH basique.

Enfin, le relargage de certaines substances ne dépend pas (ou très peu) du pH : dans nos échantillons, c'est généralement le cas des chlorures, du sodium et du potassium (voir exemple sur la Figure 59d).

Sur le matériau NS2, il est intéressant d'observer des similarités dans les courbes de relargage en fonction du pH. C'est le cas d'abord du baryum, du calcium et du zinc (voir Figure 60).

Ces éléments présentent une augmentation importante du relargage avec la diminution du pH sur la plage 6-9. A partir de pH 6 et en dessous, le relargage se stabilise, indiquant un épuisement des composés chimiques dissous lors de l'ajout d'acide. Cette valeur coïncide avec la courbe de CNA du matériau NS2. Il est donc probable que la CNA de cet échantillon autour de pH 6 soit principalement due à la spéciation du baryum, du calcium et/ou du zinc.

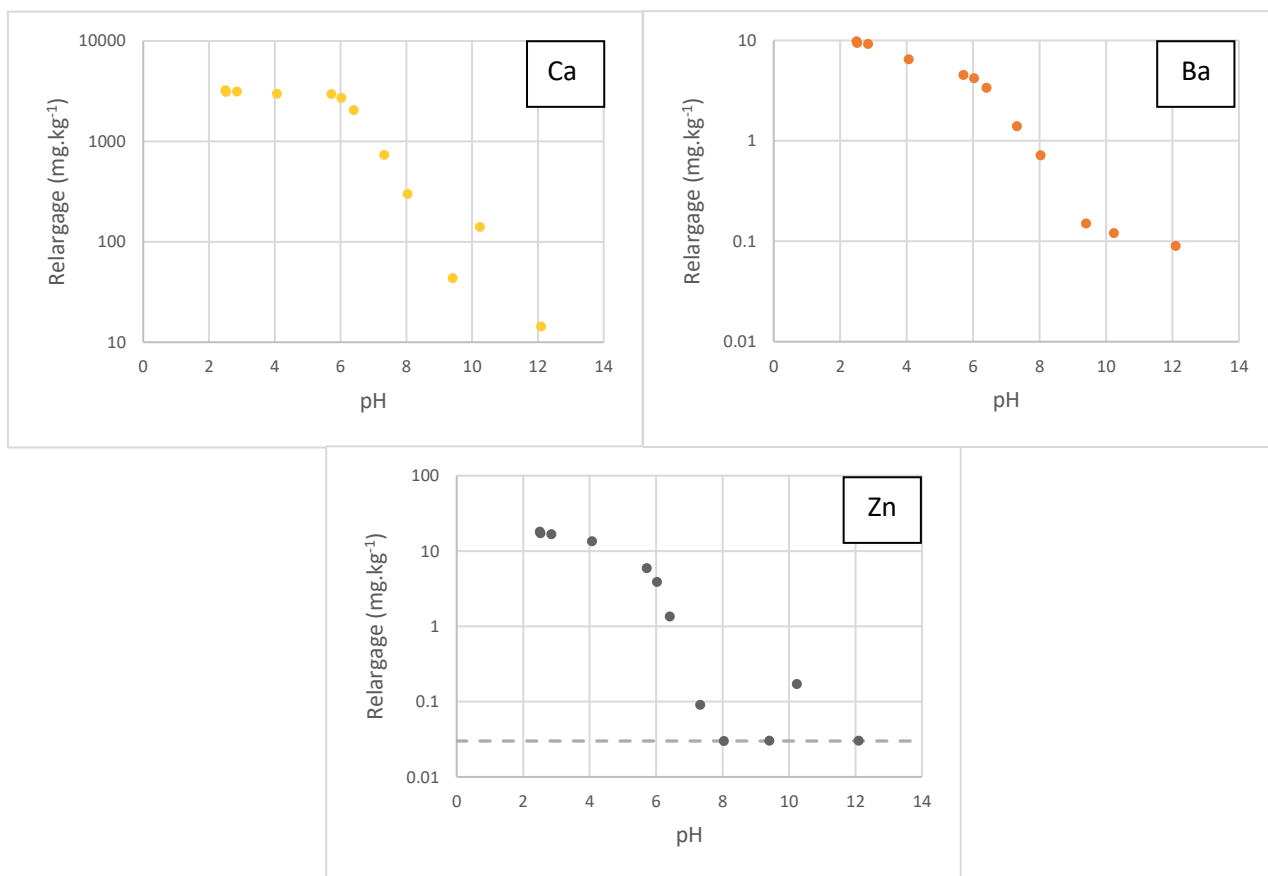


Figure 60 : Courbes de pH-dépendance pour Ca, Ba et Zn dans le matériau NS2
(les droites pointillées correspondent aux limites de quantification)

Les relargages de l'arsenic et de l'aluminium ont également de fortes similitudes dans leur évolution (voir Figure 61).

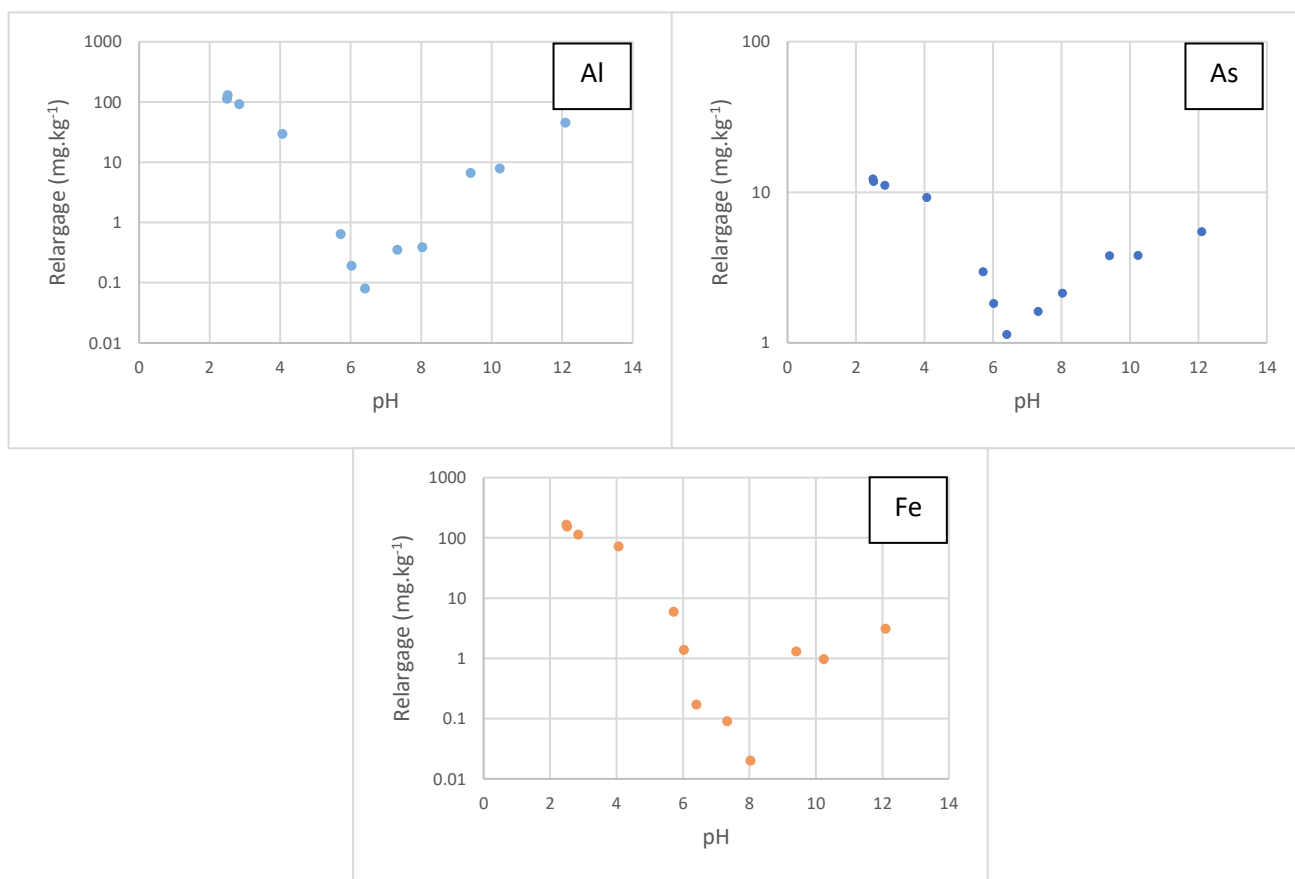


Figure 61 : Courbes de pH-dépendance pour Al, As et Fe dans le matériau NS2

Cette forme de courbe, habituellement assez spécifique du comportement de l'aluminium et du fer [14], [22] est ici retrouvée pour l'arsenic. Cela indique un lien entre le relargage de l'aluminium et celui de l'arsenic.

Il a été montré que le relargage de certains éléments métalliques peut être influencé par la présence de surfaces d'hydroxydes d'aluminium et de fer [9], [14], [16], [22] stables à pH neutre, sur lesquelles les éléments s'adsorbent. Lorsque ces surfaces disparaissent avec la diminution ou l'augmentation du pH, les espèces alors adsorbées se retrouvent mobiles. C'est potentiellement le cas de l'arsenic ici, principalement présent sur ces surfaces.

Pour le matériau RS1, on observe un comportement particulier que l'on retrouve dans le relargage du chrome, du molybdène, et dans une moindre mesure, des sulfates (voir Figure 62).

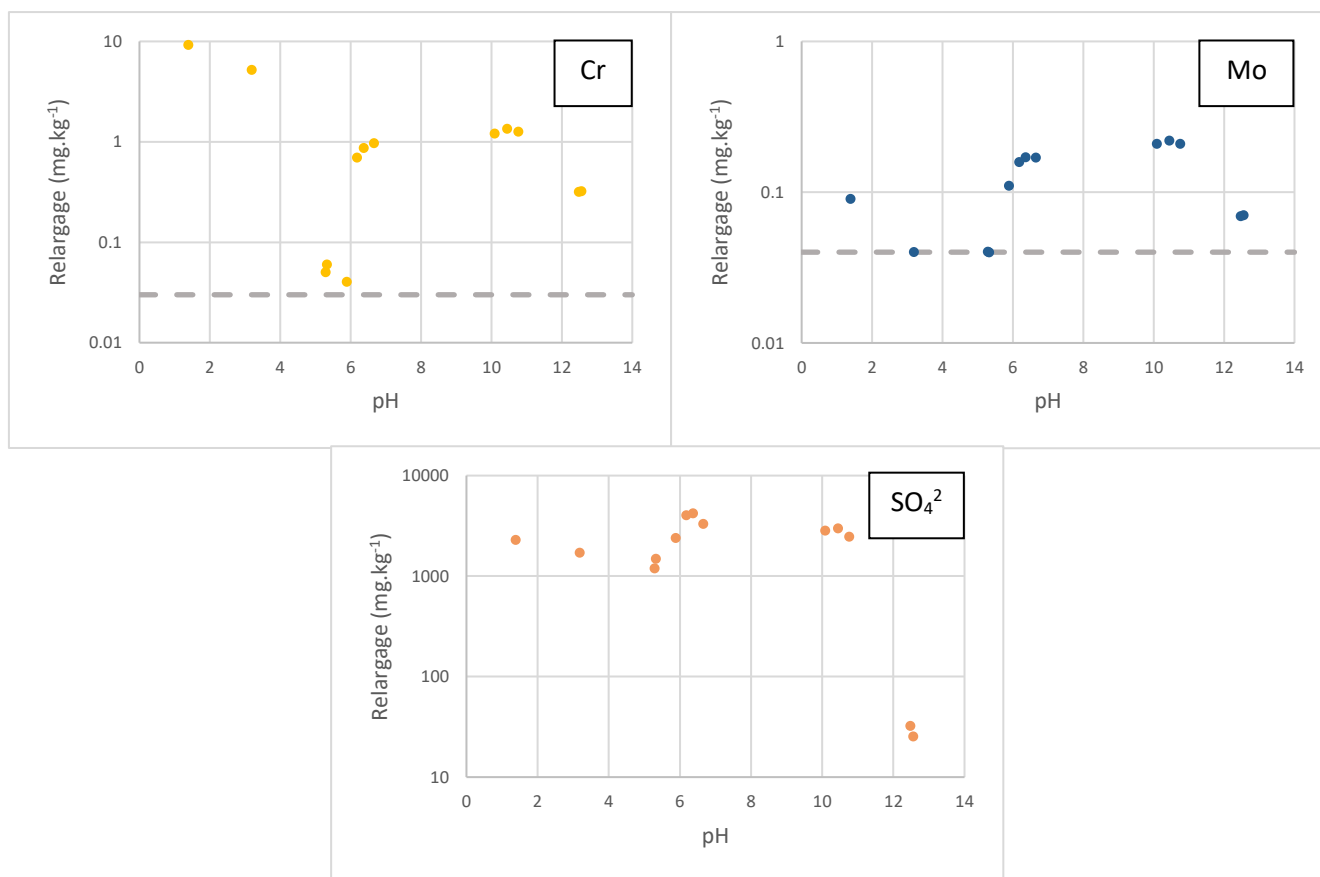


Figure 62 : Courbes de pH-dépendance pour Cr, Mo et SO_4^{2-} dans le matériau RS1

Pour ces substances, on observe deux zones de pH distinctes : une première de pH 1 à 5-6, sur laquelle on peut voir une augmentation du relargage avec la diminution du pH. Un minimum de relargage (au moins local pour les sulfates) est alors atteint à pH 5-6, puis une augmentation jusqu'à pH 7 est observée, suivie d'un palier jusqu'à pH 11-12. Au-delà, on observe à nouveau une diminution du relargage. Ce comportement est typique des oxyanions dans les matériaux cimentaires : il a été montré que le chrome et le molybdène (respectivement sous les formes CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-}) ont tendance à substituer une partie des sulfates dans l'ettringite pour former des solutions solides [9], [16]. Cela explique qu'à pH basiques (> 12), pour lesquels ces éléments sont habituellement fortement solubles (car ce sont des oxyanions), on observe une diminution du relargage. Engelsen et al. [9] montrent également qu'en dessous de pH 5-6, les relargages de chrome et molybdène sont contrôlés par les phénomènes d'adsorption sur les surfaces d'hydroxydes de fer.

Lorsqu'on compare les courbes de relargage en fonction du pH entre les matériaux NS1, NS2 et RS1, on peut voir des comportements similaires pour certains éléments et différents pour d'autres (voir Figure 63). Il est probable qu'un comportement similaire pour un élément (par exemple pour le zinc) implique une spéciation proche entre les matériaux, pour cet élément. A l'inverse, des comportements différents (ici, le calcium par exemple) impliqueraient des spéciations différentes.

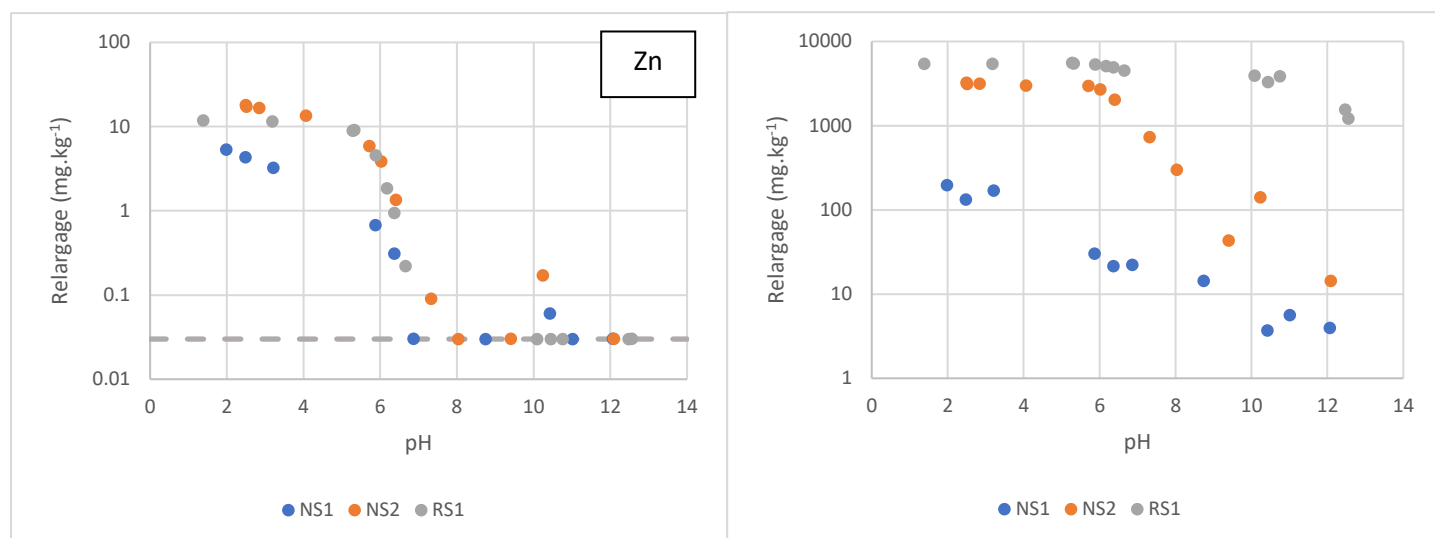


Figure 63 : Courbes de pH-dépendance pour Zn et Ca dans les matériaux NS1, NS2 et RS1

Les données fournies par ces courbes permettent également d'obtenir une idée de l'évolution des relargages lors de l'association de ces granulats avec un liant. En effet, la plupart des éléments analysés dans les trois échantillons présentent des minima de relargage à pH basique. Ainsi, avec l'ajout d'un liant hydraulique (ciment, chaux, etc...), notamment pour les matériaux NS1 et NS2, l'augmentation du pH permettrait l'inhibition du relargage de la plupart des éléments (en plus du piégeage de certaines espèces dans les matrices cimentaires). C'est d'ailleurs pour cela que plusieurs études se sont penchées sur la stabilisation de déchets à l'aide de liant hydraulique [30], [35], [118], [119], [120].

Enfin, à l'aide de logiciels de modélisation, il est possible de calculer des indices de saturation d'espèces à tous les pH mesurés à partir des concentrations observées pour déterminer lesquelles sont les plus susceptibles d'être responsables du relargage des substances surveillées dans cette étude (voir Chapitre V).

La disponibilité de chaque élément dans un matériau peut également être tirée de ces résultats : elle correspond au maximum de relargage sur la plage 2-12 (ou 2-13 si le matériau est très alcalin, comme le matériau RS1). Pour la plupart des éléments, et ce quel que soit le matériau, la valeur de disponibilité se situe à pH acide. Ce n'est pas le cas pour le molybdène, dont la valeur de disponibilité se trouve à pH basique, et pour les espèces dont le relargage est indépendant du pH, comme le chlorure, le sodium, etc... dont la valeur de disponibilité est obtenue en faisant une moyenne des relargages. Le Tableau 30 regroupe les valeurs de disponibilité pour chaque matériau caractérisé ici. Ces données servent alors de quantités initiales (données d'entrée) pour chaque élément pour la modélisation (voir Chapitre V).

Tableau 30 : Valeurs de disponibilité issues des essais de pH-dépendance pour les matériaux NS1, NS2 et RS1 (en mg.kg^{-1})

Elément	NS1	NS2	RS1
Al	255,9	128,9	997,2
As	0,310	12,18	2,009
Ba	2,360	9,750	24,86
Ca	196,1	3222	5529
Cl ⁻	26,69	23,85	57,72
Cr	2,410	0,957	9,165
Cu	0,810	0,710	7,506
F ⁻	103,4	72,31	109,7

Fe	631,8	164,2	1431
K	180,6	141,6	313,0
Mg	121,2	210,0	190,7
Mo	0,050	0,379	0,219
Na	11,99	16,60	27,80
Ni	1,250	0,489	6,047
P	37,29	372,0	33,27
Pb	2,890	6,638	3,218
SO₄²⁻	466,3	139,4	4194
Sr	0,530	7,607	104,0
Zn	5,310	17,84	11,70

III.4. Discussions

En associant les différentes données obtenues précédemment, il est possible d'arriver à des hypothèses et conclusions supplémentaires. Ainsi, en calculant le rapport entre la disponibilité et le contenu total (possible seulement pour les éléments traces), on accède au pourcentage relargable (PR), qui représente le pourcentage maximal relargable d'un élément lors d'un essai de lixiviation :

$$PR (\%) = \frac{\text{Disponibilité (mg.kg}^{-1}\text{)}}{\text{Contenu total (mg.kg}^{-1}\text{)}} \quad (10)$$

Ces valeurs de PR permettent de déterminer la fraction maximale potentiellement soluble de la substance (donc non associée à la matrice insoluble de l'échantillon).

La Figure 64 présente ces PR pour les matériaux NS1, NS2 et RS1.

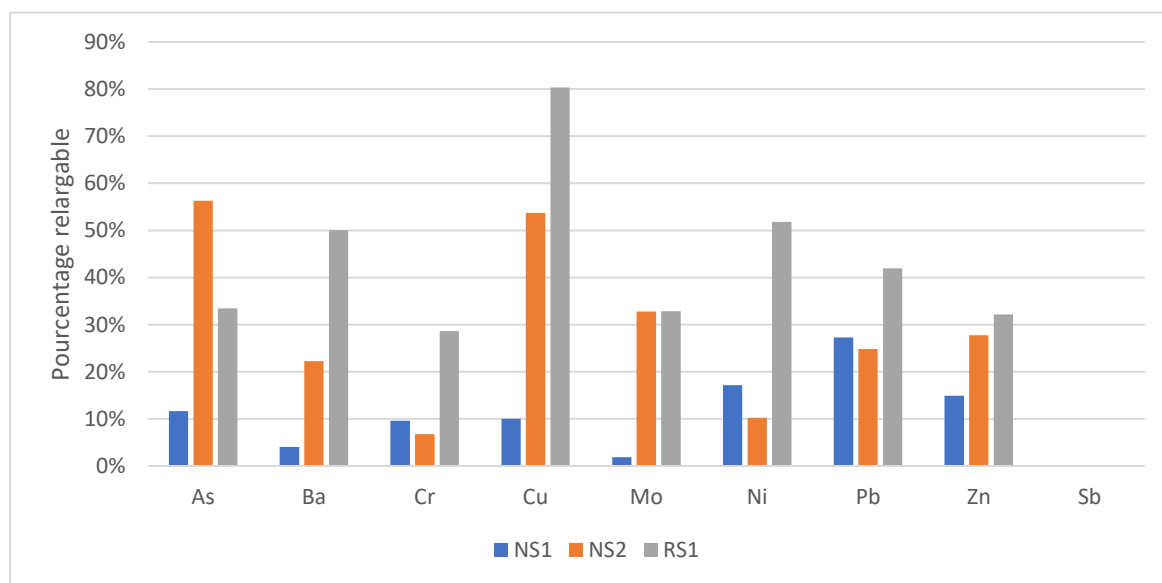


Figure 64 : Pourcentages relargables en SDR pour les matériaux NS1, NS2 et RS1

Pour la majorité des éléments (à l'exception de l'arsenic), le matériau RS1 présente les pourcentages relargables les plus importants (jusqu'à 80% pour le cuivre). Ce résultat s'explique par le passage d'un extrême de pH (basique) à un autre (acide) pour RS1 : les éléments relativement stables au pH naturel du matériau se retrouvent instables à pH très acides (la grande majorité des valeurs de disponibilité pour RS1 sont obtenues à pH acide). Dans des conditions normales, le matériau RS1 n'atteindrait probablement jamais ces valeurs (à l'exception des éléments formant des composés oxyanioniques).

On observe également des pourcentages plus élevés pour NS2 que pour NS1 sur tous les éléments sauf le chrome, le nickel et le plomb. Cela indique que les formes chimiques dans lesquelles se trouvent les éléments pour le matériau NS2 sont beaucoup plus susceptibles d'être relarguées que pour le matériau NS1. Cette observation est particulièrement vraie pour l'arsenic et le cuivre qui dépassent les 50% en pourcentage relargable. Il est important de noter que ces résultats sont très différents entre les deux matériaux, ce qui est lié à des organisations différentes de la matière, bien que les matériaux soient tous deux naturels. En effet, chaque matériau a une composition qui lui est propre, et il est difficile d'établir des tendances permettant de prévoir le relargage d'un élément donné dans un matériau donné, sans avoir une idée initiale de sa composition.

Le haut pourcentage relargable en arsenic pour NS2 pourrait être lié à sa présence sous une forme facilement relargable telle que l'arsenic adsorbé sur certaines phases, comme le suggèrent Suzuki et Katoh [29]. Or, comme observé avec les essais de pH-dépendance, dans le matériau NS2, l'arsenic pourrait être adsorbé sur les surfaces d'(hydr)oxydes d'aluminium et de fer. Ces composés, probablement présents à l'origine mais non formellement détectés par les analyses présentées dans ce chapitre, pourraient également se former lors de l'ajout de lixiviant, en ayant d'abord une dissolution des composés contenant du fer et/ou de l'aluminium, puis une précipitation d'hydroxydes de fer ou d'aluminium, par réaction avec les ions présents dans la solution.

De plus, Singh et al. [121] ont montré que l'arsenic peut s'adsorber sur des feldspaths, dont la présence dans NS2 est montrée par DRX sous la forme de plagioclase et de microcline. Les maximum et minimum d'adsorption en fonction du pH trouvés dans leur étude correspondent à ceux observés ici pour NS2. On pourrait donc imaginer l'adsorption de l'arsenic sur ces phases minéralogiques. A partir des mesures de MEB-EDX, il semblerait que l'arsenic soit initialement plutôt présent sur des phases ferriques. Il est possible que lors de la mise en contact avec le matériau, une partie de l'arsenic se retrouve en solution, puis entre en contact avec les feldspaths pour s'adsorber dessus.

De plus, la présence de calcite dans le matériau NS2 comme observé en DRX explique la courbe de relargage du calcium en fonction du pH dans ce matériau : elle représente la dissolution totale de la calcite en dessous de pH 6.

De manière générale, afin de bien comprendre le comportement à la lixiviation de matériaux, il est important d'obtenir le plus de données possibles sur leurs propriétés physico-chimiques. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette partie ont été choisies pour leur pertinence et leur facilité de réalisation dans le contexte de la thèse (appareils existants localement, temps nécessaire, coût faible, etc...), mais de nombreuses autres mesures auraient pu être effectuées pour aller plus loin dans l'identification des facteurs spécifiques au matériau jouant un rôle dans la lixiviation de substances, telles que :

- La microscopie sur lame mince, qui permettrait d'identifier des phases minéralogiques présentes dans les matériaux ;
- La fluorescence X, qui pourrait compléter ou se substituer à la digestion acide, afin d'obtenir une quantité totale en élément.
- La spectroscopie Raman, qui pourrait appuyer des conclusions effectuées avec des mesures au MEB et à la microscopie sur lame mince ;
- Des mesures thermiques (ATG, ATD, DSC), en particulier sur les produits cimentaires, dont on connaît bien le comportement, afin d'identifier les phases cimentaires principales et leurs quantités ;
- Des extractions sélectives séquentielles d'espèces [122], [123] afin de savoir quel élément se trouve sous quelles proportions de différentes formes chimiques.

Les résultats des essais de caractérisation physico-chimique présentés ici sont très utiles pour expliquer le comportement à la lixiviation de certains matériaux (voir chapitre IV) mais également pour la modélisation des essais de lixiviation (voir chapitre V), en utilisant les dits résultats comme données d'entrée.

Chapitre IV : Résultats des essais de lixiviation

La compréhension et l'étude du comportement à la lixiviation de matériaux passe inévitablement par la réalisation d'essais de lixiviation. Les résultats des trois essais de lixiviation différents décrits au Chapitre II sont présentés et interprétés dans cette partie.

D'abord, les résultats des trois essais nous permettent d'établir la conformité environnementale des matériaux (par comparaison aux seuils réglementaires adaptés présentés au Chapitre II). Les essais dits longs (percolation à courant ascendant et lixiviation dynamique des surfaces) nous permettent également d'étudier les mécanismes de relargage principaux qui jouent un rôle dans le relargage des substances. Ceux-ci diffèrent d'une substance à l'autre et d'un matériau à l'autre mais il est possible d'observer des tendances communes à plusieurs matériaux.

L'influence de la granulométrie et de l'ajout de liant sur le relargage est aussi observée en comparant les résultats de différents groupes de matériaux.

Enfin, la comparaison des résultats des différents essais de lixiviation mais également de caractérisation physico-chimique (voir Chapitre III) permet d'aboutir à des hypothèses et conclusions supplémentaires.

IV.1. Essai de percolation à courant ascendant

Les résultats de relargage détaillés issus des essais de percolation à courant ascendant sont présentés en Annexe A. Deux types de résultats sont tirés de ces essais ici (voir exemple Figure 65) :

- Le relargage total à l'issue de l'essai (rapport L/S total = 10 L.kg⁻¹), en mg de substance relarguée par kg de matière sèche, permettant de vérifier ou non la conformité de l'échantillon testé ;
- La concentration en substance dans chaque éluat, en mg de substance relarguée par litre d'éluat (représentée par la courbe bleue dans la Figure 64) – ou son équivalent en relargage non cumulé (c'est-à-dire propre à chaque éluat) et cumulé à chaque étape, tous deux en mg de substance relarguée par kg de matière sèche (courbes de couleur orange dans la Figure 64) – permettant d'améliorer la compréhension des phénomènes de relargage propres à chaque substance dans le matériau étudié.

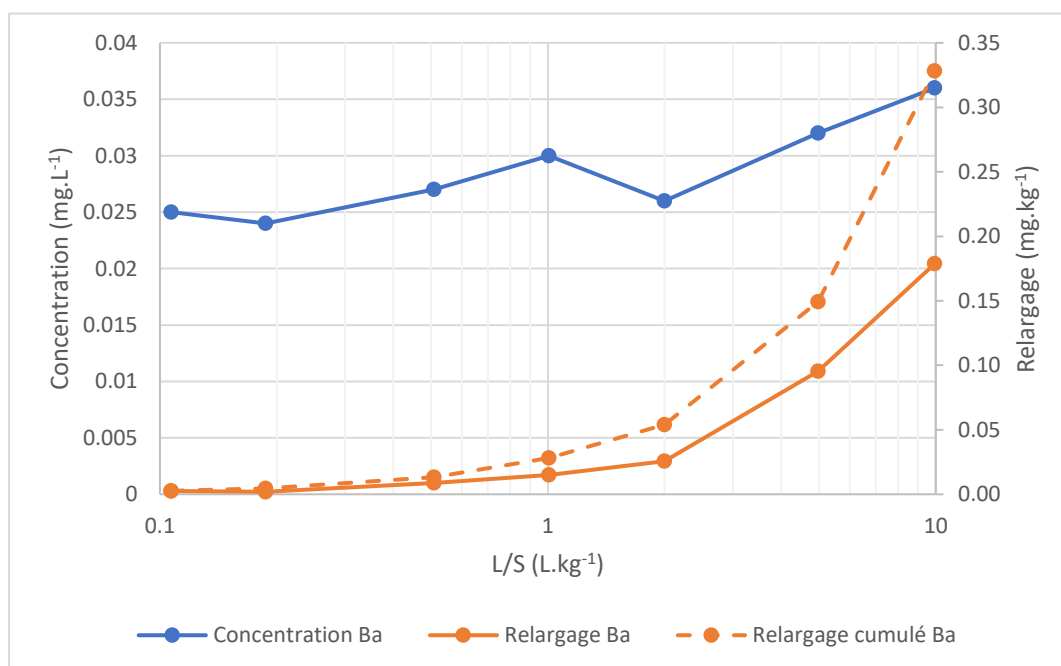


Figure 65 : Différentes présentations des résultats de percolation à courant ascendant en Ba pour NG5

La valeur de relargage cumulé à $L/S = 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ correspond à la valeur de relargage total en élément comparée ensuite aux seuils.

L'essai de percolation à courant ascendant a d'abord été mis en place au laboratoire, puis une fois validé, tous les granulats ont été caractérisés de cette manière.

IV.1.1. Validation de l'essai

La mise en place et la première réalisation de l'essai au laboratoire L2MGC ont été effectuées dans le cadre de cette thèse. Afin de vérifier la bonne mise en place de la méthode, des essais de validation ont été réalisés. Ces essais portent sur deux sables naturels NS1 et NS2 caractérisés avec la même méthode par un laboratoire accrédité hollandais ayant une grande expérience dans la pratique de l'essai NEN 7375 (équivalent à l'essai NF EN 16637-3). Les valeurs de reproductibilité (comparaison entre les résultats obtenus par les deux laboratoires pour un même matériau) et de répétabilité (comparaison entre les résultats obtenus au L2MGC pour un même matériau) sont alors comparées à celles indiquées par la norme NF EN 16637-3 [47]. Si les valeurs expérimentales de reproductibilité et de répétabilité sont inférieures, on considère que l'essai est bien mis en place.

IV.1.1.1. Reproductibilité

La Figure 66 présente les résultats de reproductibilité pour les matériaux NS1 et NS2. Seuls les éléments pour lesquels au moins une valeur est supérieure à la limite de quantification (LQ) sont représentés.

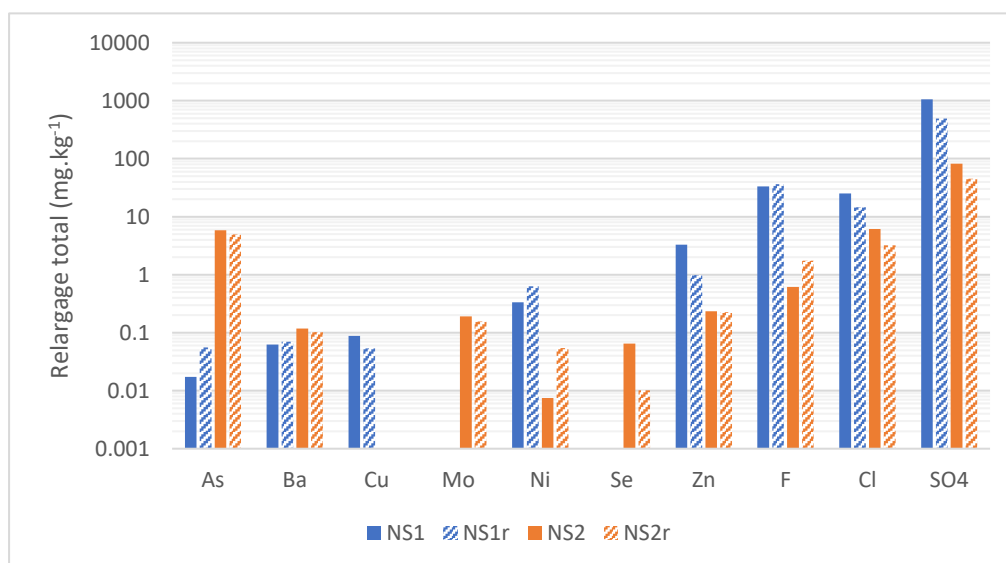


Figure 66 : Résultats des essais de reproductibilité
NS1 et NS2 : Résultats L2MGC ; NS1r et NS2r : laboratoire accrédité

Il est important de noter que la valeur en As pour NS1 se situe en dessous de la LQ.

On tire alors de ces valeurs des écarts-types relatifs, afin de pouvoir les comparer avec ceux présents dans la norme (voir Tableau 31).

Tableau 31 : Ecart-types relatifs de reproductibilité (ET_R)

Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour les granulats de maçonnerie concassé à $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ (à l'exception du zinc dont la valeur correspond à celle des bétons recyclés)

	$ET_R \text{ NS1}$	$ET_R \text{ NS2}$	$ET_R \text{ norme}$
Sb	< LQ	< LQ	N/A
As	< LQ	12%	39%

Ba	8%	9%	48%
Cd	< LQ	< LQ	N/A
Cr	< LQ	< LQ	57%
Cu	35%	< LQ	N/A
Hg	< LQ	< LQ	N/A
Mo	< LQ	15%	25%
Pb	< LQ	< LQ	N/A
Ni	44%	107%	N/A
Se	< LQ	103%	50%
Zn	76%	2%	94%
F⁻	6%	68%	44%
Cl⁻	38%	44%	50%
SO₄²⁻	51%	41%	26%

La norme ne propose pas d'écart-types relatifs pour tous les composés analysés ici. Pour la majorité des éléments, les écarts-types relatifs de reproductibilité expérimentaux se situent en dessous de ceux de la norme. On observe tout de même des valeurs supérieures pour les sulfates (pour les deux matériaux) et pour le sélénium et les fluorures (pour NS2). La valeur pour le sélénium pour NS2 est particulièrement élevée (103%). Il faut également noter que l'écart-type relatif de reproductibilité pour le nickel dans NS2 est élevé (107 %), même si aucune valeur n'est proposée par la norme pour cet élément. Mise à part ces constatations, on peut admettre que l'on reste dans des limites d'écart-type acceptables pour les besoins de la présente étude

IV.1.1.2. Répétabilité

La Figure 67 présente les résultats de répétabilité obtenus au sein du L2MGC pour les matériaux NS1 et NS2. Seuls les éléments pour lesquels au moins une valeur est supérieure à la LQ sont représentés.

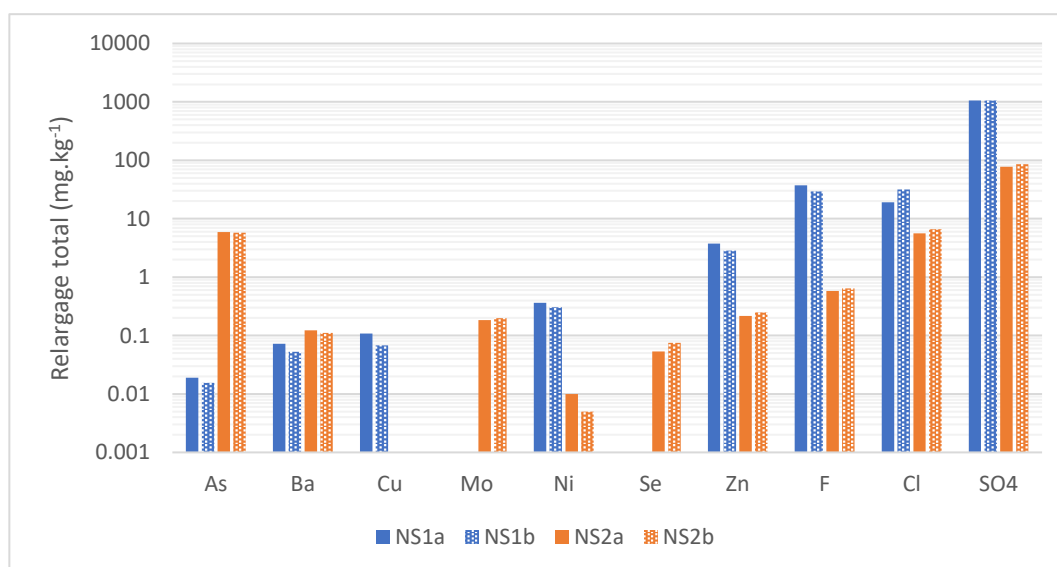


Figure 67 : Résultats des essais de répétabilité

Comme attendu, les valeurs de relargage entre deux essais d'un même laboratoire sont plus proches que celles entre deux essais de laboratoires différents.

De même que précédemment, on tire de ces résultats des écarts-types relatifs de répétabilité, que l'on compare à ceux fournis par la norme (voir Tableau 32).

Tableau 32 : Ecart-types relatifs de répétabilité (ET_r)

Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour les granulats de maçonnerie concassé à $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ (à l'exception du zinc dont la valeur correspond à celle des bétons recyclés)

	ET_r NS1	ET_r NS2	ET_r norme
Sb	< LQ	< LQ	N/A
As	< LQ	2%	11%
Ba	23%	7%	28%
Cd	15%	< LQ	N/A
Cr	< LQ	< LQ	34%
Cu	33%	< LQ	N/A
Hg	< LQ	< LQ	N/A
Mo	< LQ	5%	16%
Pb	< LQ	< LQ	N/A
Ni	13%	47%	N/A
Se	< LQ	24%	16%
Zn	19%	11%	84%
F⁻	17%	7%	22%
Cl⁻	35%	12%	42%
SO₄²⁻	1%	7%	22%

La majorité des valeurs d'écart-type relatif de répétabilité expérimentales sont inférieures à celles fournies par la norme. On note tout de même une valeur supérieure pour le sélénium (pour NS2).

Compte tenu des résultats obtenus, on estime que l'essai est suffisamment bien mis en place pour être utilisé pour caractériser les granulats présentés au Chapitre II. On portera une attention particulière aux résultats de relargage pour le sélénium.

Au vu des valeurs obtenues, deux valeurs de relargage sont considérées significativement différentes lorsqu'un facteur supérieur à 2 les sépare.

IV.1.2. Comparaison aux seuils

Une des principales raisons pour laquelle on effectue des essais de lixiviation est de pouvoir déterminer la conformité environnementale d'un matériau. Pour cela on compare les résultats de relargage total obtenus aux seuils français (adaptés au type de matériau caractérisé), hollandais et allemands présentés dans le Chapitre II. Les Tableaux 33 et 34 présentent un traitement simplifié des résultats par comparaison aux seuils : une case grise indique un résultat inférieur à la LQ, une case blanche indique un résultat supérieur à la LQ mais inférieur aux seuils, et une case orange indique un résultat supérieur à au moins un seuil.

Tableau 33 : Résultats des essais de percolation à courant ascendant : granulats naturels, comparaison aux seuils.
 Les seuils dépassés sont indiqués par les lettres : F = seuil français, A = seuil allemand, H = seuil hollandais.

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
NS1															
NS2		FAH													
NS3															
NS4															
NS5															
NS6															
NS7															
NS8															
NS9															
NS10															
NS11															
NG1												AH			
NG2															
NG3															
NG4															
NG5															
NG6															
NG7															
NG8		FA													
NG9															
NG11															

Tableau 34 : Résultats des essais de percolation à courant ascendant : granulats alternatifs, comparaison aux seuils
 Les seuils dépassés sont indiqués par les lettres : F = seuil français, A = seuil allemand, H = seuil hollandais.

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
RS1															
RS2															
RG1															
RG2															
RG3															FA
RG4															
RG5															
RG6															
RG7															
RG8															
RG9															
RG10															
RG11															
RG12															
RG13															
RG14															
RG15															
SG1										FAH		A			FA
AG1														A	
AG2														A	
AG3						A								A	
AG4						A								A	

On remarque que 3 matériaux naturels (NS2, NG1, NG8), 1 matériau recyclé (RG3), le sédiment (SG1) et tous les MIDND (AG1, AG2, AG3, AG4) dépassent un ou des seuils. Il convient de noter que la majorité des seuils dépassés sont allemands, et si on compare les résultats uniquement aux seuils français, seuls les matériaux NS2, NG8, RG3 et SG1 ne sont pas conformes. De plus, il est nécessaire de rappeler que les seuils français et allemands ne s'appliquent pour le moment qu'aux matériaux alternatifs. Ainsi, la conclusion de non-conformité pour les matériaux naturels dépassant ces seuils ne peut être déterminée avec rigueur : pour cela, il faudrait des seuils adaptés à ces matériaux.

Les matériaux alternatifs dépassant des seuils français ne peuvent pas être utilisés tels quels (pour les usages routiers définis par les guides d'acceptabilité environnementale en technique routière [28], voir Chapitre I).

IV.1.3. Comportement à la lixiviation

Les résultats des essais de percolation à courant ascendant peuvent être analysés afin de mieux comprendre le comportement à la lixiviation des matériaux de construction étudiés. Tout d'abord, on observe l'évolution du pH au cours de l'essai. On peut également déterminer des tendances générales sur les relargages des différentes substances.

Certains cas particuliers sont étudiés en détail.

Enfin, l'influence de la granulométrie et des procédés d'élaboration est considérée.

IV.1.3.1. pH

Comme expliqué dans le chapitre I, et démontré dans le chapitre III, le pH joue un rôle important sur les phénomènes de relargage pour un grand nombre de substances, en particulier pour les éléments métalliques et métalloïdes. Le pH des éluats est lié à la nature du matériau, à sa composition (et donc aux espèces qui se solubilisent) et au pH du lixiviant (ici autour de 6). Une variation de pH importante au cours de l'essai peut jouer un rôle sur la vitesse de relargage de certaines espèces, il est donc intéressant d'observer l'évolution du pH des éluats au cours de l'essai de percolation.

IV.1.3.1.a. Matériaux naturels

L'évolution du pH pour les matériaux naturels est présentée dans la Figure 68. La majorité des échantillons présentent des pH entre 7 et 9,5, à l'exception des granulats NS1 et NG1 (de même origine) dont les pH se situent en dessous de 6 (jusque 2,5 pour le premier éluat de NG1). Les variations de pH au cours de l'essai pour les matériaux naturels vont de 0,7 à 2,2 unités.

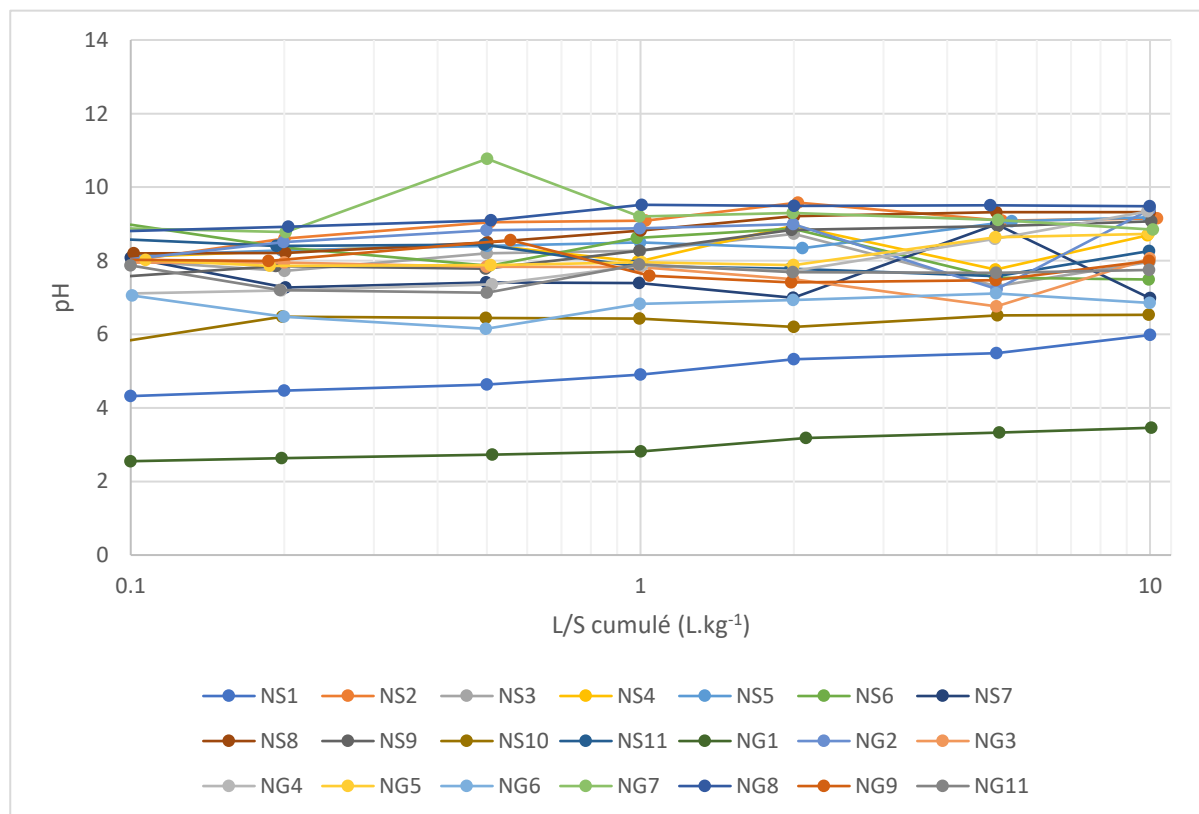


Figure 68 : Granulats naturels : pH des éluats au cours de l'essai

IV.1.3.1.b. Matériaux recyclés

Le pH des matériaux recyclés dépend de leur nature.

Les agrégats d'enrobés (nuances de gris) ont des pH autour de 8 qui varient peu (voir Figure 69). Les granulats mixtes et de béton recyclé ont des pH basiques, supérieurs à 10, ce qui est attendu pour ces types de matériau, du fait de la présence de ciment. Les sables recyclés RS1 et RS2 (triangles) ont les pH les plus élevés, ce qui s'explique par leur probable plus grande teneur en ciment par rapport aux graves recyclées. Les variations de pH pour ces matériaux sont faibles, allant de 0,2 à 1 unité de pH. Dans ces matériaux, le pH est également lié au taux de carbonatation : par exemple ici, le matériau RG5 (carrés) présente des pH entre 10,5 et 11, alors que les pH de la majorité des granulats mixtes et de béton recyclé se situent autour de 12. On peut en déduire que le matériau RG5 est probablement plus carbonaté que les autres.

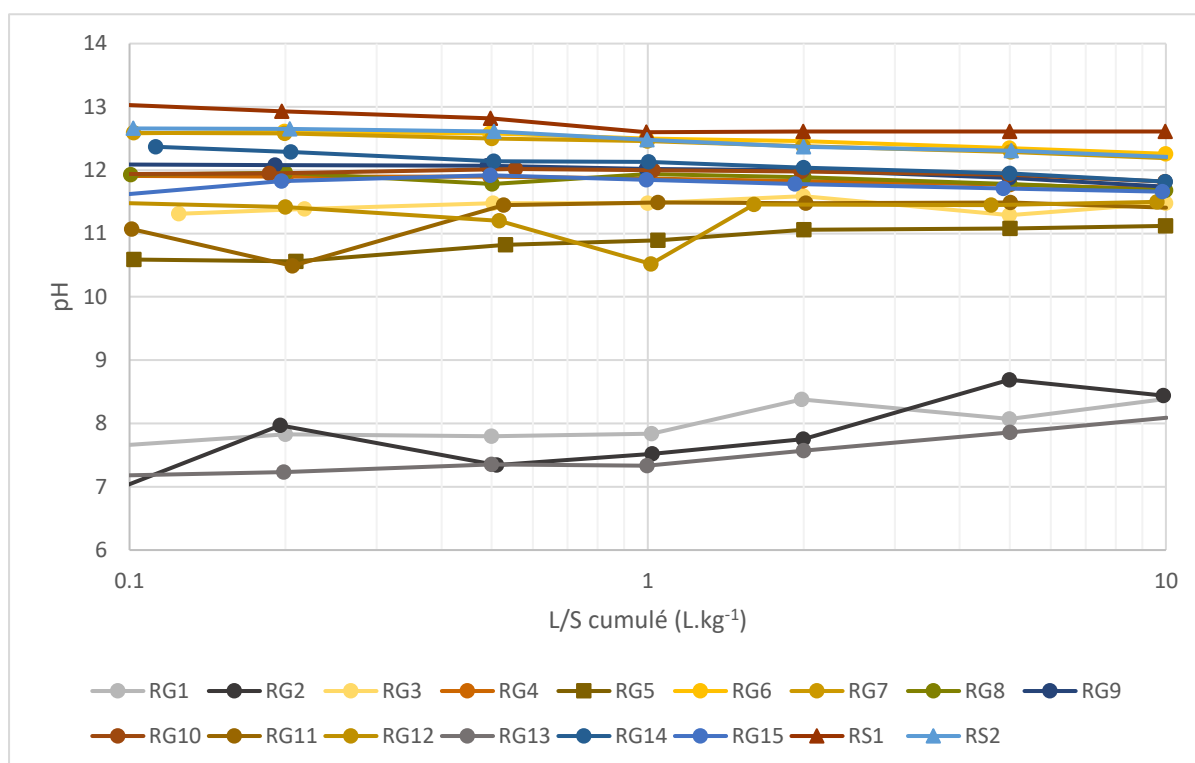


Figure 69 : Granulats mixtes et de béton recyclé : pH des éluats au cours de l'essai

IV.1.3.1.c. MIDND

Les MIDND ont des pH basiques (voir Figure 70). On observe deux comportements différents dans les MIDND caractérisés ici :

- le pH des éluats de AG1 et AG3 sont stables autour de 12 (avec une variation au cours de l'essai comprise en 0,2 et 0,5 unités) ;
- le pH des éluats de AG2 et AG4 se situe autour de 7-8 en début d'essai, augmente au cours de l'essai et se situe autour de 11-11,5 en fin d'essai.

Cette différence provient sûrement du taux de carbonatation élevé des matériaux AG2 et AG4. En effet, les MIDND subissent généralement une étape de maturation pour carbonater la chaux et stabiliser certains composés. Lors des premiers contacts avec le lixiviant, les MIDND ont alors un pH neutre. Au cours de l'essai, la couche carbonatée recouvrant les granulats se dissout vraisemblablement et laisse place à de nouvelles surfaces non carbonatées, ce qui entraîne une augmentation du pH dans les éluats.

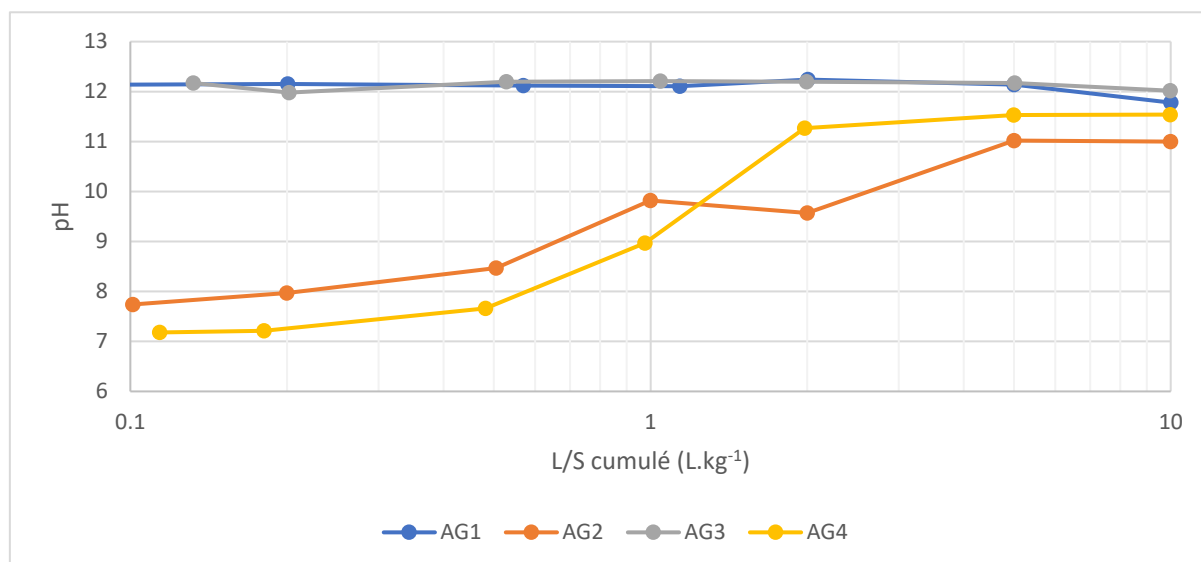


Figure 70 : MIDND : pH des éluats au cours de l'essai

IV.1.3.1.d. Sédiment

Le sédiment SG1 présente des pH légèrement acides (voir Figure 71).

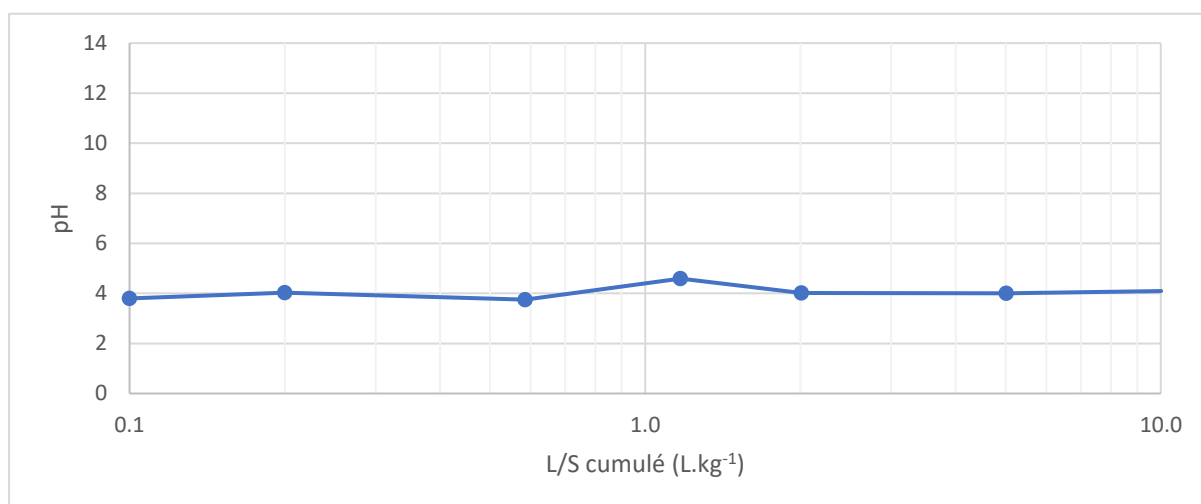


Figure 71 : Sédiment SG1 : pH des éluats au cours de l'essai

IV.1.3.2. Tendances par substance

De tous les matériaux testés et pour la plupart des éléments et composés observés, les MIDND et le sédiment présentent les relargages les plus importants. Ce n'est pas le cas pour l'arsenic, que l'on arrive à quantifier dans quelques granulats naturels et dans certains agrégats d'enrobé (RG1, RG2), ni pour les fluorures, qui, bien qu'identifiés dans les éluats des MIDND, sont retrouvés en quantités plus importantes dans les éluats des matériaux naturels et des agrégats d'enrobé. Cela est cohérent avec les résultats de contenu total présentés au chapitre III, qui étaient plus importants pour les MIDND pour tous les éléments sauf l'arsenic (les fluorures n'ayant pas pu être observés depuis les essais de digestion acide).

Dans cette partie, pour chaque substance, on compare les relargages totaux de tous les échantillons ayant un relargage quantifiable. De plus, il est possible de faire des observations graphiques sur les courbes de concentration des éluats et sur les courbes de relargage cumulé qui nous permettent de

déterminer plusieurs profils de concentrations pour chaque substance. C'est ce que Van der Sloot et Dijkstra [4] proposent, notamment lorsque les valeurs de pH varient peu (voir Figure 72) :

- Une pente proche de 1 pour la courbe de relargage cumulé d'une substance implique un contrôle par la solubilité. Sur la courbe de concentration, cela se traduit par une pente proche de 0.
- Une concentration en rapide décroissance en début d'essai indique le lessivage de la substance, alors présente sous une forme chimique très soluble (et non-réactive dans le système). Cela se traduit par une courbe de relargage cumulé avec une pente inférieure à 1. On attend ce résultat en particulier pour les chlorures, généralement présents sous forme de sels.
- Lorsque des concentrations diminuent et tendent vers la limite de quantification on parle alors d'épuisement de la substance : si les conditions ne varient pas drastiquement, la substance ne sera plus relarguée. Cela se traduit par une pente de la courbe de relargage cumulé tendant vers 0.

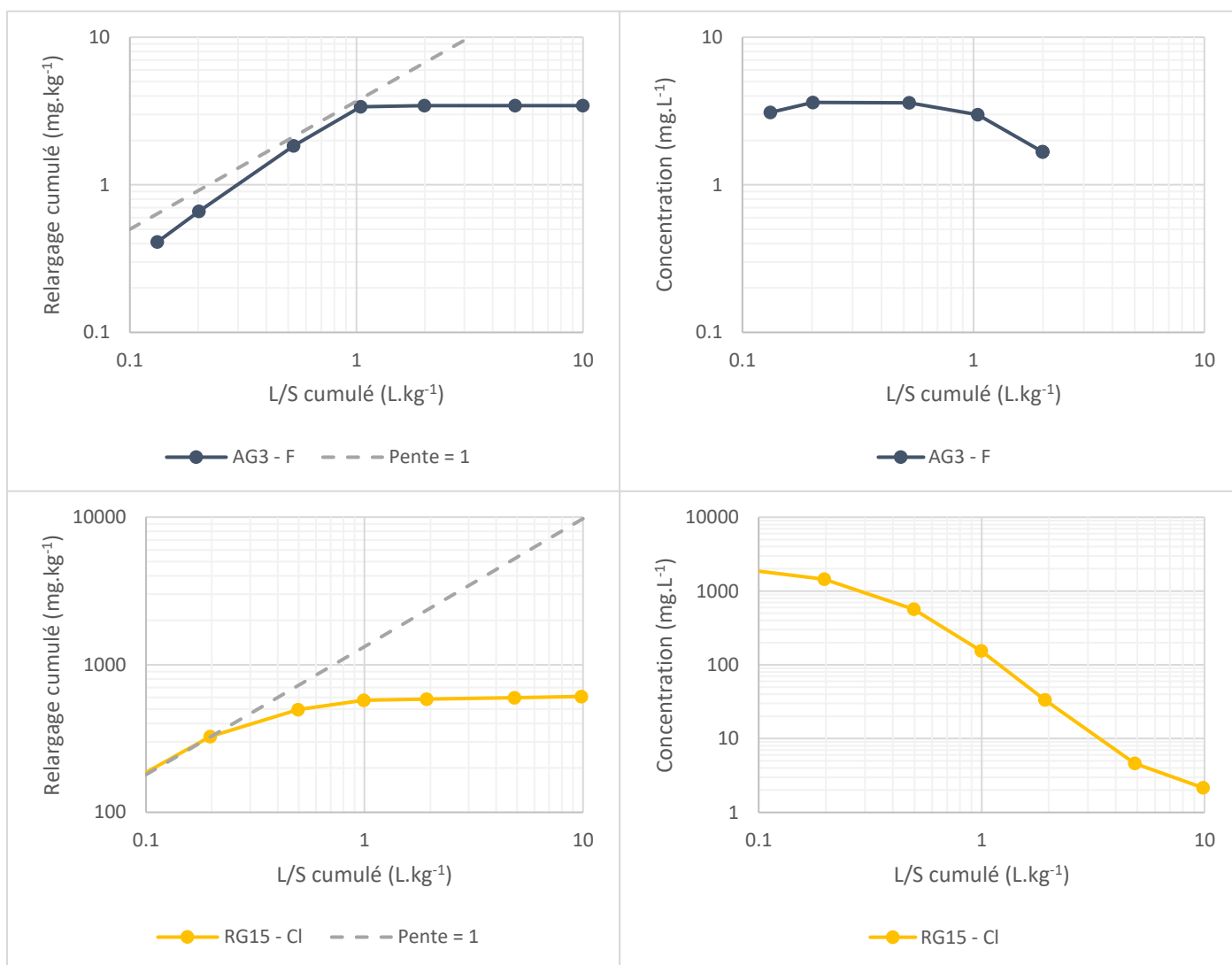


Figure 72 : Exemples de profils de relargage et de concentrations
en haut, relargage contrôlé par la solubilité
en bas, lessivage de la substance

Au cours de l'essai, chacun de ces mécanismes peut prendre le dessus sur les autres et il est possible d'observer plusieurs de ces phénomènes. Il est également important de noter que des phénomènes de diffusion ont lieu lors des essais de percolation à courant ascendant : bien que généralement de moindre importance par rapport aux autres mécanismes de relargage, ils peuvent influencer sur les courbes de relargage d'un matériau à un autre.

Le peu de résultats quantifiables pour l'antimoine, le cadmium, le mercure, le plomb et le sélénium ne permet pas d'observer de tendances sur ces éléments. De plus, afin de se concentrer sur l'essentiel, les matériaux ne présentant pas de profils de concentrations communs ne sont pas représentés. Ils sont indiqués pour chaque élément.

IV.1.3.2.a. Arsenic

Le relargage de l'arsenic est quantifié dans sept échantillons : cinq granulats naturels (NS2, NS9, NG1, NG2 et NG8) et deux agrégats d'enrobé (RG1 et RG2). Dans ces échantillons, les quantités relarguées sont plus importantes pour les matériaux naturels que pour les agrégats d'enrobé (voir Figure 73), ce qui est cohérent avec les valeurs de contenu total observées au Chapitre III.

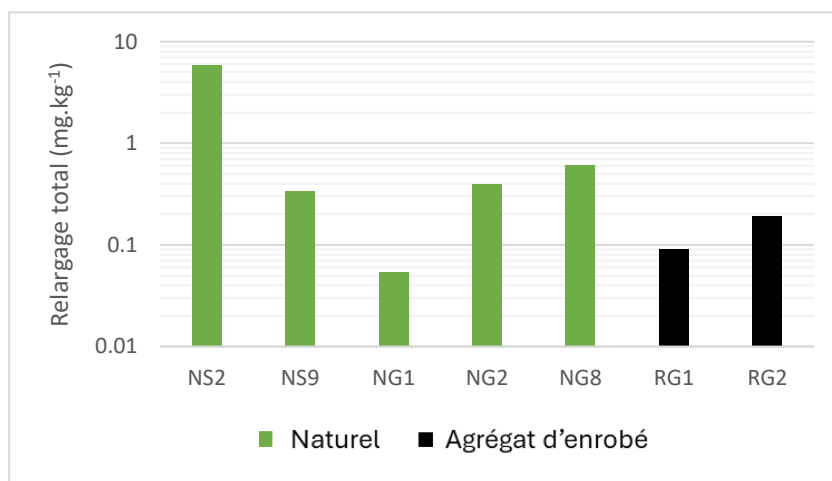


Figure 73 : Relargages totaux en arsenic

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentrations, deux tendances sont observées et représentées dans la Figure 74.

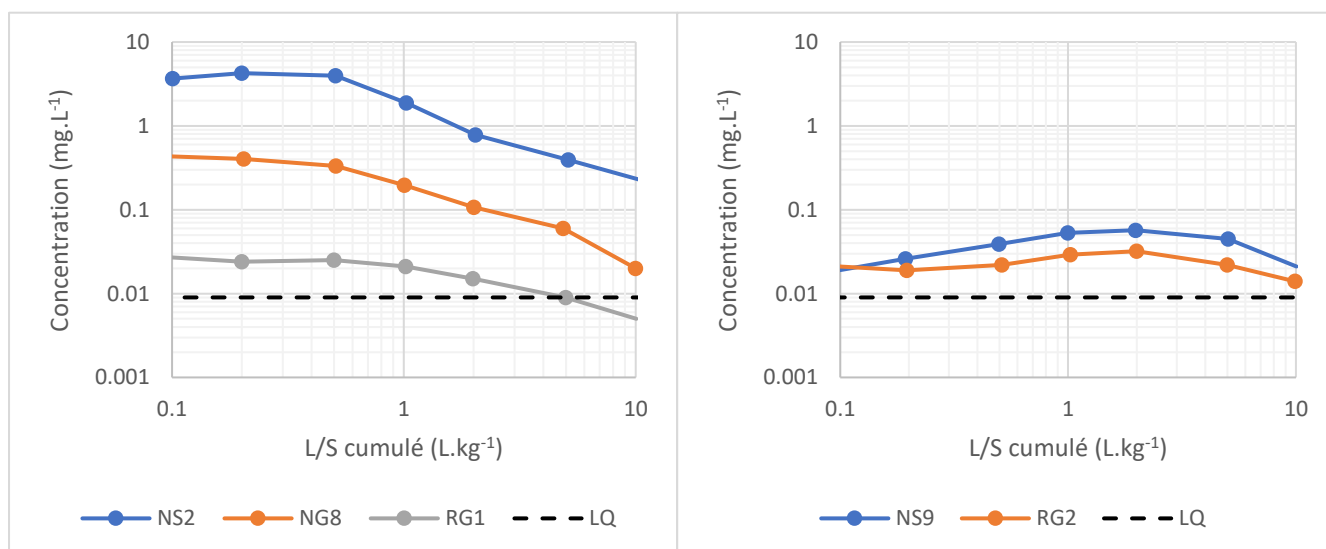


Figure 74 : Profils de concentrations en arsenic

La première (à gauche), que l'on observe dans les matériaux NS2, NG8 et RG1 implique un relargage important en début d'essai qui commence à tendre vers l'épuisement au-delà de $0,5 \text{ L.kg}^{-1}$. C'est un profil de concentrations classique, en particulier lorsque les variations de pH n'ont que peu d'influence sur le relargage de l'espèce.

La deuxième tendance (à droite), observée dans les matériaux NS9 et RG2, montre une légère augmentation du relargage d'arsenic au cours de l'essai pour atteindre un maximum autour de 2 L.kg^{-1} . Les concentrations diminuent alors ensuite jusqu'à la fin de l'essai.

Le relargage de l'arsenic pour le matériau NG1 (non représenté ici) présente quant à lui un épuisement très rapide et les concentrations passent en dessous de la limite de quantification au-delà de $0,5 \text{ L.kg}^{-1}$.

IV.1.3.2.b. Baryum

Le relargage du baryum est quantifié dans quasiment tous les granulats recyclés (sauf RG12) et MIDND (sauf AG1), et dans neuf granulats naturels (sept sables et deux graves). En moyenne, les quantités relarguées sont plus importantes depuis les granulats mixtes et de béton recyclé et depuis les MIDND (voir Figure 75).

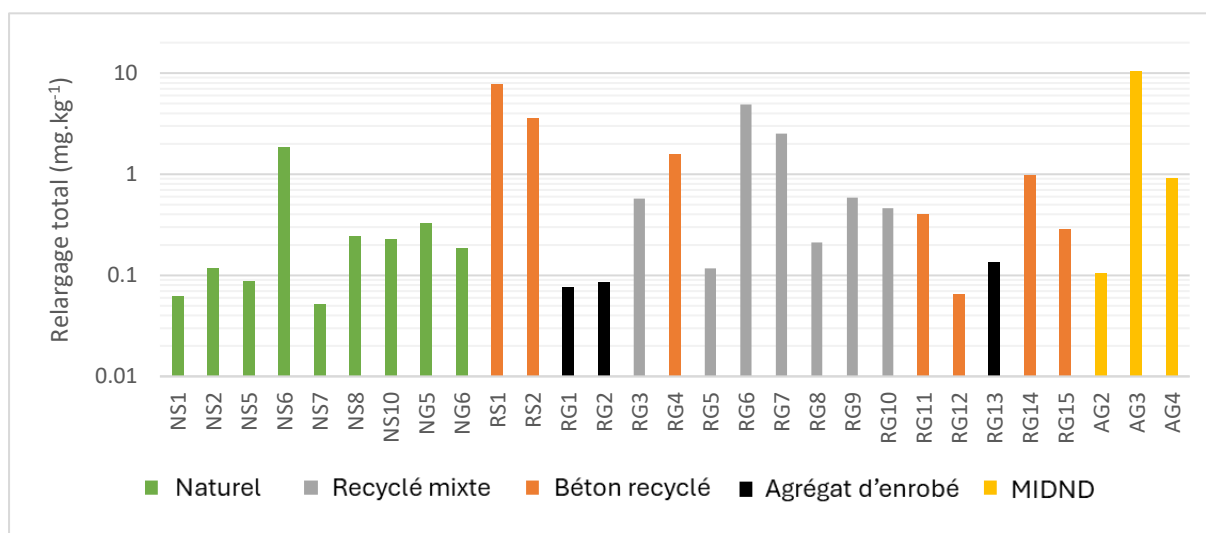


Figure 75 : Relargages totaux en baryum

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentrations, trois tendances différentes sont observées (voir Figure 76).

La première (en haut à gauche) montre un relargage qui diminue en début d'essai et se stabilise entre 1 et 2 L.kg^{-1} , ce qui peut indiquer la présence de baryum sous deux fractions différentes : une première facilement lixiviable, qui est évacuée en début d'essai ; la deuxième, peut-être constituée d'une forme chimique moins soluble, ou présente dans la porosité du matériau qui est évacuée de manière limitée.

Dans la deuxième tendance (en haut à droite), on observe un relargage plutôt stable en début d'essai qui commence à diminuer légèrement à partir de 1 L.kg^{-1} , indiquant un contrôle par la solubilité suivi d'un début d'épuisement de la substance en fin d'essai.

Enfin, le dernier profil (en bas) montre des relargages stables au cours de l'essai, indiquant un probable contrôle par la solubilité de l'espèce contenant le baryum relargué.

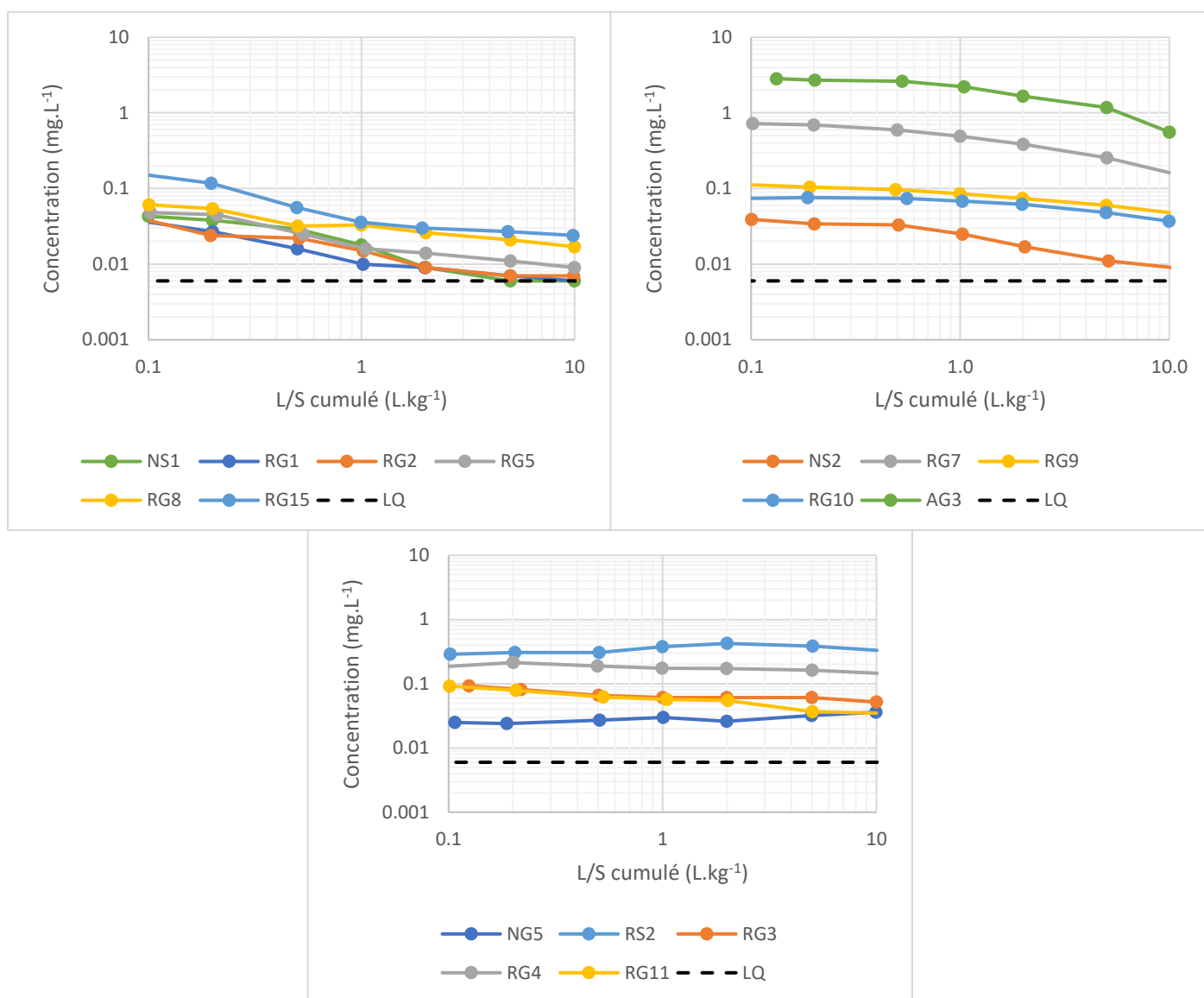


Figure 76 : Profils de concentrations en baryum

Les concentrations en baryum des éluats des matériaux NS5, NS6, NS7, NS8, NS10, NG6, RS1, RG6, RG13, RG14, AG2 et AG4 ne sont pas représentées.

IV.1.3.2.c. Chrome

Le relargage du chrome est quantifié dans les éluats de la majorité des matériaux recyclés, à l'exception des agrégats d'enrobé (RG1, RG2, RG13), dans les éluats de tous les MIDND, du sédiment et de cinq granulats naturels (NS5, NS6, NS7, NS8, NG1).

Les matériaux naturels et le sédiment présentent des relargages moins importants que la plupart des autres matériaux, à l'exception du matériau NG1 où l'on observe une quantité relarguée importante (voir Figure 77).

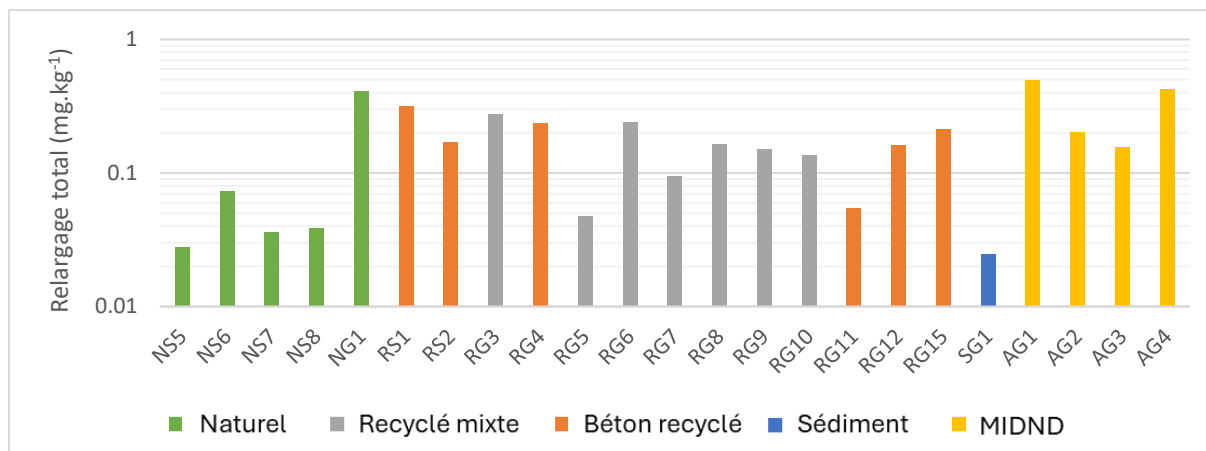


Figure 77 : Relargages totaux en chrome

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentrations, deux tendances sont observées (voir Figure 78).

La première (à gauche) correspond à un épuisement progressif du chrome. On retrouve cette tendance dans la plupart des matériaux recyclés (mixte et béton recyclé), dans le sédiment et dans un MIDND.

La deuxième (à droite) montre un relargage stable au cours de l'essai, probablement contrôlé par la solubilité de l'espèce chimique d'où provient le chrome relargué, et n'est observée que dans les matériaux recyclés RG6 et RG7, représentant deux fractions granulométriques d'un même échantillon.

Les concentrations en chrome des éluats des matériaux NS5, NS6, NS7, NS8, NG1, RS1, RS2, AG2, AG3, et AG4 ne sont pas représentées.

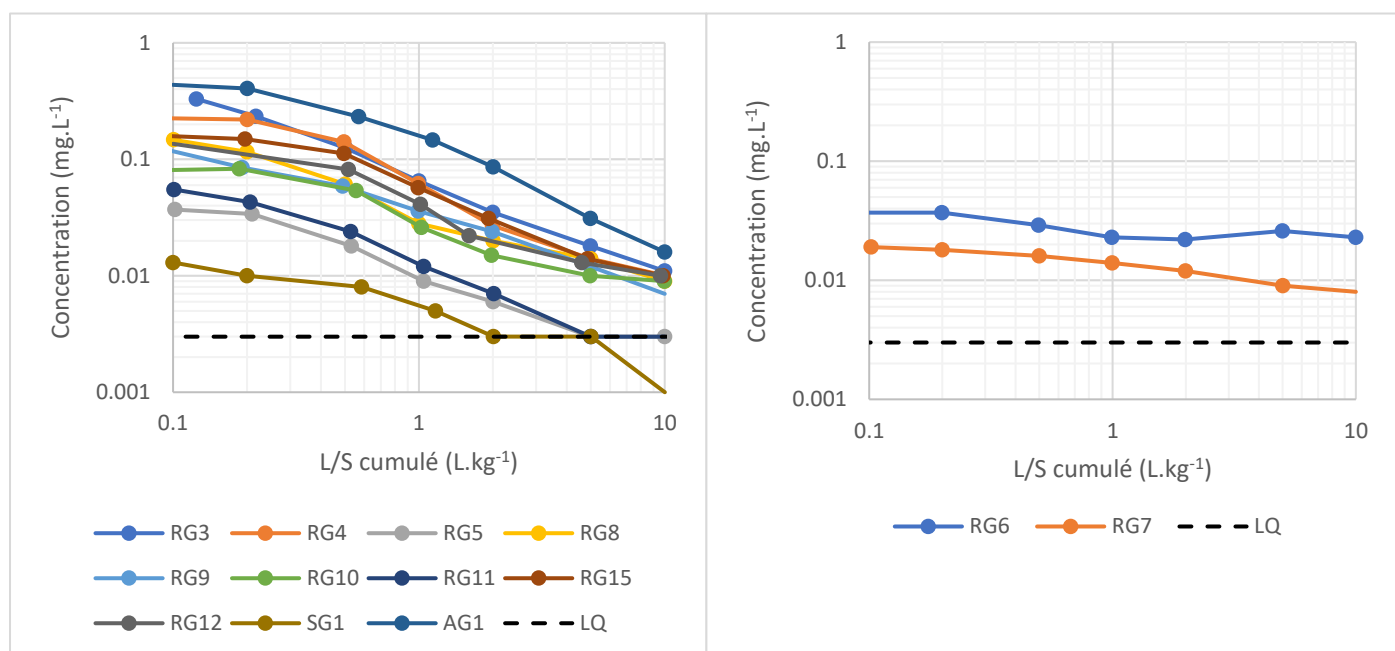


Figure 78 : Profils de concentrations en chrome

IV.1.3.2.d. Cuivre

Le relargage du cuivre est quantifié dans les éluats de tous les MIDND, de huit granulats recyclés (ne comprenant pas d'agrégat d'enrobé) et de deux granulats naturels (NS1 et NG1, de même origine).

Les quantités relarguées en cuivre depuis les matériaux naturels sont comparables à celles relarguées par les matériaux recyclés. Les MIDND relarguent des quantités plus importantes de cuivre.

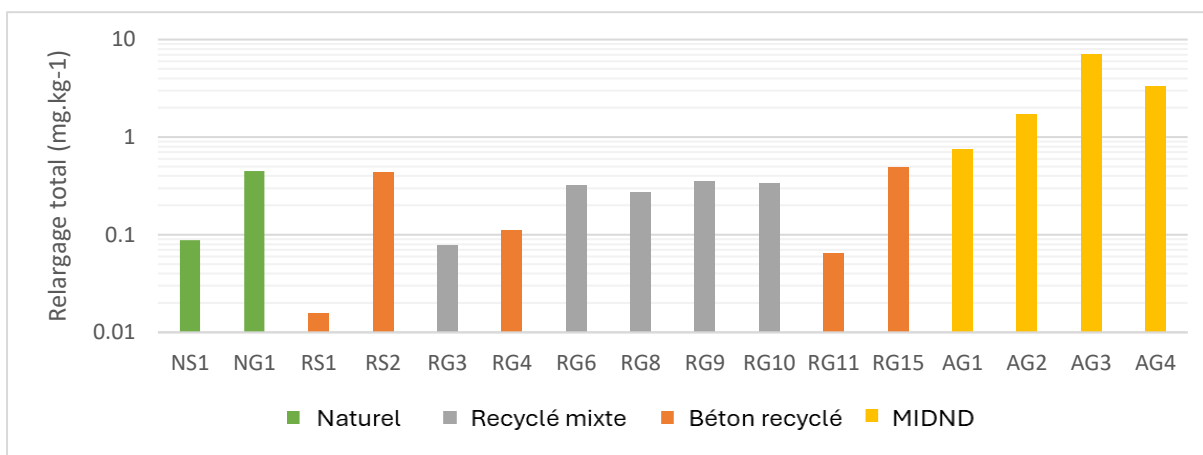


Figure 79 : Relargages totaux en cuivre

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentrations, on observe trois tendances (Figure 80).

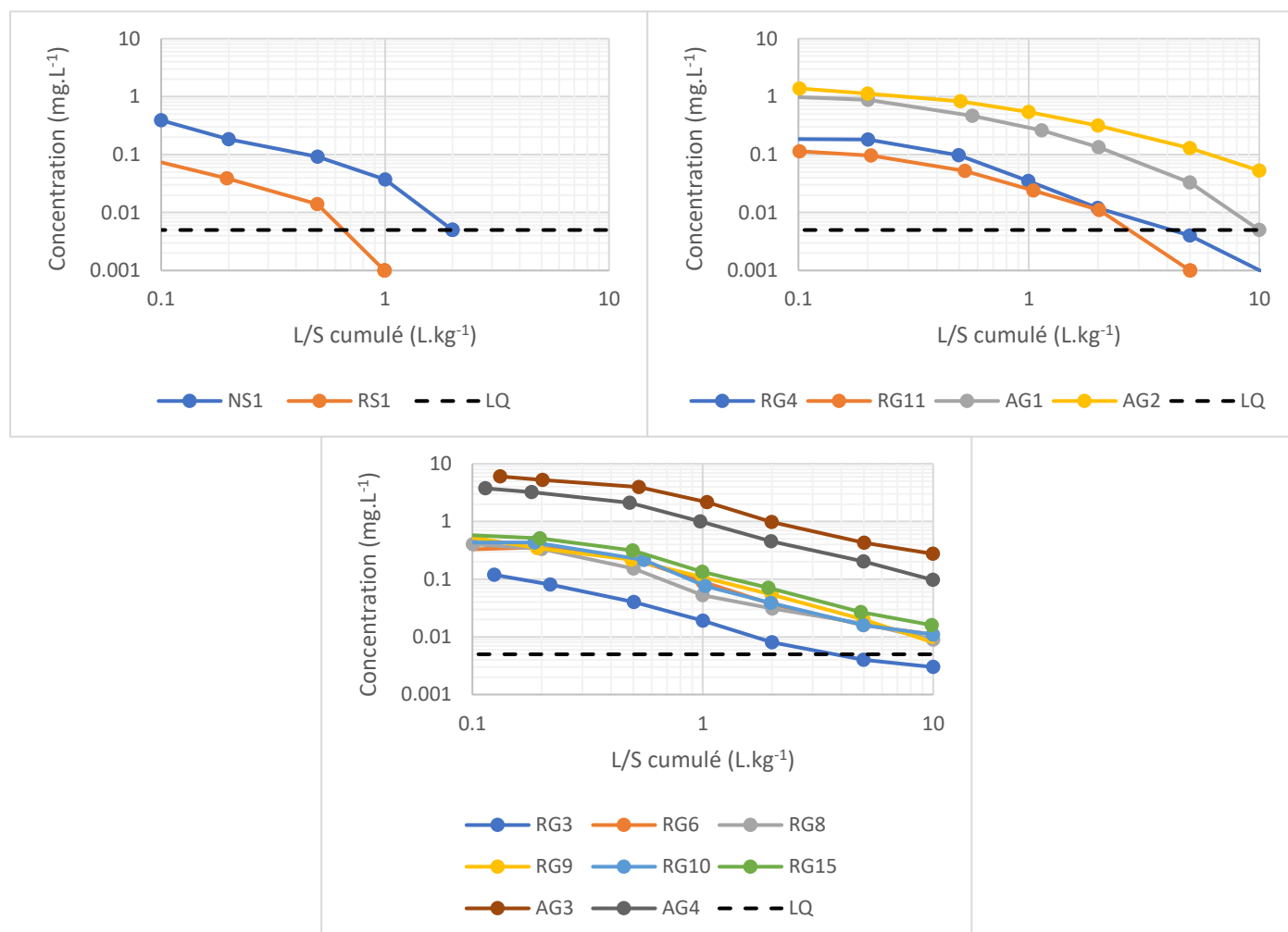


Figure 80 : Profils de concentrations en cuivre

La première (en haut à droite), observée sur deux sables (un naturel et un recyclé), montre un épuisement rapide du cuivre relargué, les concentrations des éluats passant en dessous de la limite de quantification entre 1 et 2 L.kg⁻¹. Cela indique que dans ces matériaux, le cuivre relargué l'est facilement, ce qui s'expliquerait par sa présence sous une forme chimique très soluble, ou sous une forme adsorbée.

La deuxième tendance (en haut à droite) présente des concentrations qui diminuent également dès le début de l'essai mais le relargage de cuivre met plus de temps à atteindre l'épuisement.

Enfin, dans le troisième profil (en bas), les concentrations diminuent dès le début de l'essai mais tendent vers une stabilisation en fin d'essai. Cela pourrait être dû à la présence de cuivre sous plusieurs formes chimiques, avec des solubilités différentes. Ainsi le cuivre relargué en début d'essai proviendrait d'une forme facilement soluble, tandis que le cuivre relargué en fin d'essai proviendrait d'une forme peu soluble, les concentrations tendant vers la limite de solubilité de cette espèce.

Cela pourrait également venir de la granulométrie des granulats : en effet, tous les granulats présentant cette tendance sont des graves. Il y aurait donc dans un premier temps un lessivage du cuivre entrant en contact direct avec le lixiviant (autour des particules), puis une diffusion de l'intérieur des grains vers le lixiviant en mouvement dans la colonne, ce qui ralentirait et stabiliserait le relargage.

Les concentrations en cuivre des éluats des matériaux NG1 et RS2 ne sont pas représentées.

IV.1.3.2.e. Molybdène

Le relargage de molybdène est quantifié dans les éluats de quasiment tous les granulats recyclés (à l'exception de RG14), de tous les MIDND, et de six granulats naturels (NS2, NS9, NS11, NG2, NG3 et NG8). Tous les granulats dont le relargage en molybdène est quantifié présentent des pH supérieurs à 8, ce qui est logique puisque le molybdène est généralement plus facilement relargué à pH basique. On n'observe cependant pas de relation directe entre la quantité relarguée et le pH des éluats.

Les quantités relarguées sont similaires entre les granulats naturels et recyclés, mais sont plus importantes pour les MIDND (voir Figure 81).

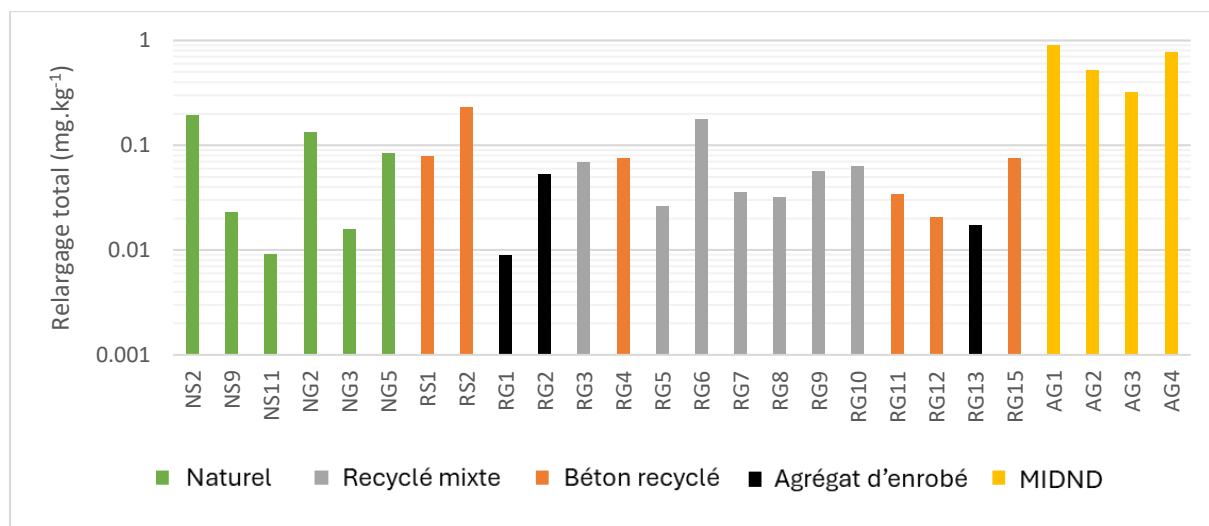


Figure 81 : Relargages totaux en molybdène

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentrations, on observe trois tendances (voir Figure 82).

La première (en haut à gauche) présente une diminution des concentrations dès le début de l'essai qui atteignent rapidement la limite de quantification au cours de l'essai, indiquant l'épuisement de la

substance. Cette tendance est présente chez la majorité des granulats recyclés mixtes et de béton recyclé.

La deuxième tendance (en haut à droite) montre également une diminution des concentrations tout le long de l'essai mais moins importante que dans la première tendance, indiquant une cinétique moins rapide dans le deuxième cas. Cette tendance est observée chez tous les MIDND, deux agrégats d'enrobé (sur les trois caractérisés dans cette étude), deux autres granulats recyclés, et deux granulats naturels.

Le troisième profil (en bas) montre des relargages stables indiquant un contrôle par la solubilité des espèces présentes (et un épuisement en fin d'essai pour NG5 et RG7).

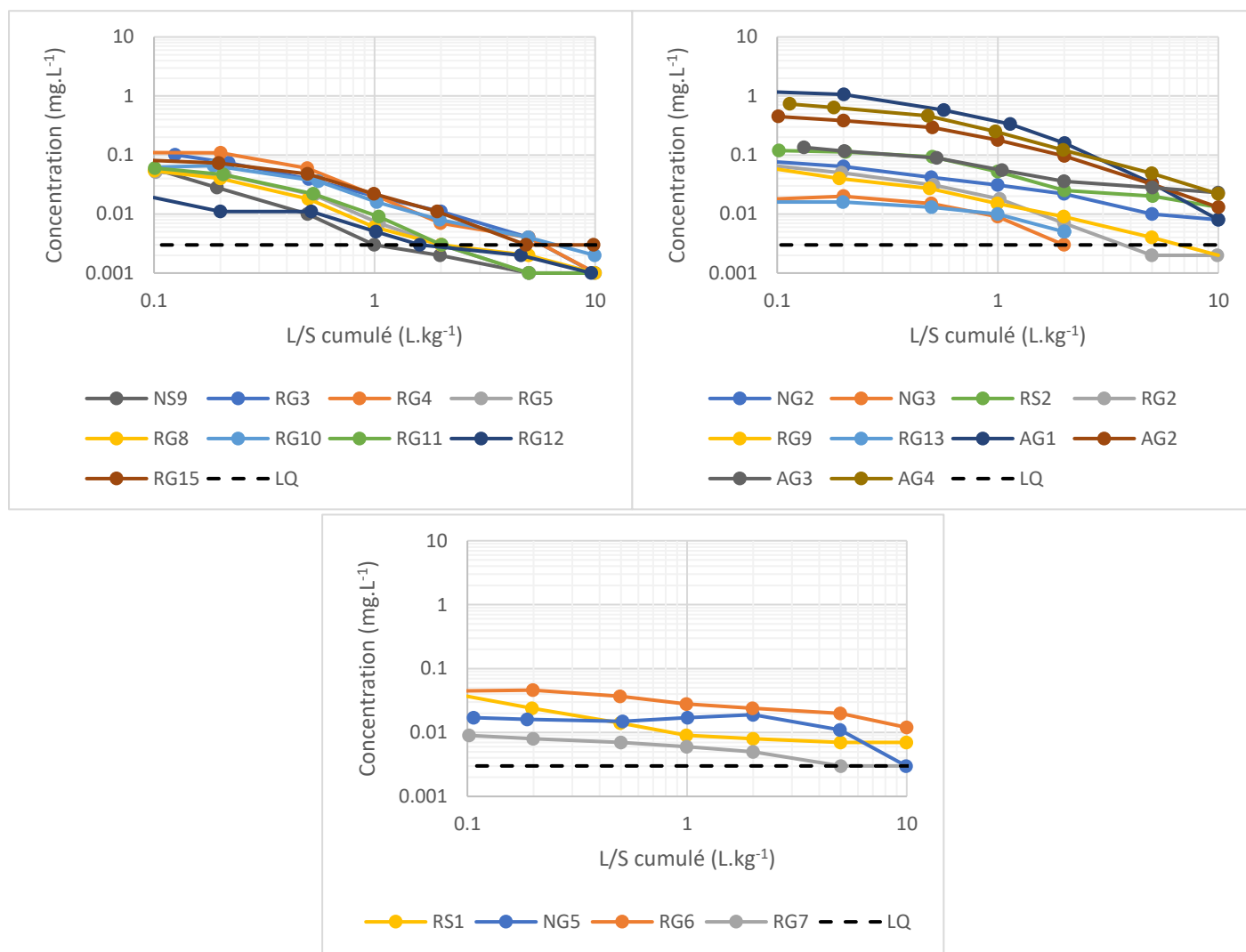


Figure 82 : Profils de concentrations en molybdène

Les concentrations en molybdène des éluats des matériaux NS2, NS11, NG5 et RG1 ne sont pas représentées.

IV.1.3.2.f. Nickel

Le relargage de nickel est quantifié dans les éluats de sept granulats naturels (NS1, NS6, NS7, NS8, NG1, NG3 et NG6), huit granulats recyclés (RS2, RG3, RG4, RG6, RG8, RG9, RG10, RG12 et RG15) dont aucun agrégat d'enrobé, un MIDND (AG3) et du sédiment.

Le sédiment présente le relargage le plus important (voir Figure 83). Ici, les matériaux naturels relarguent de plus grandes quantités que les matériaux recyclés et le MIDND.

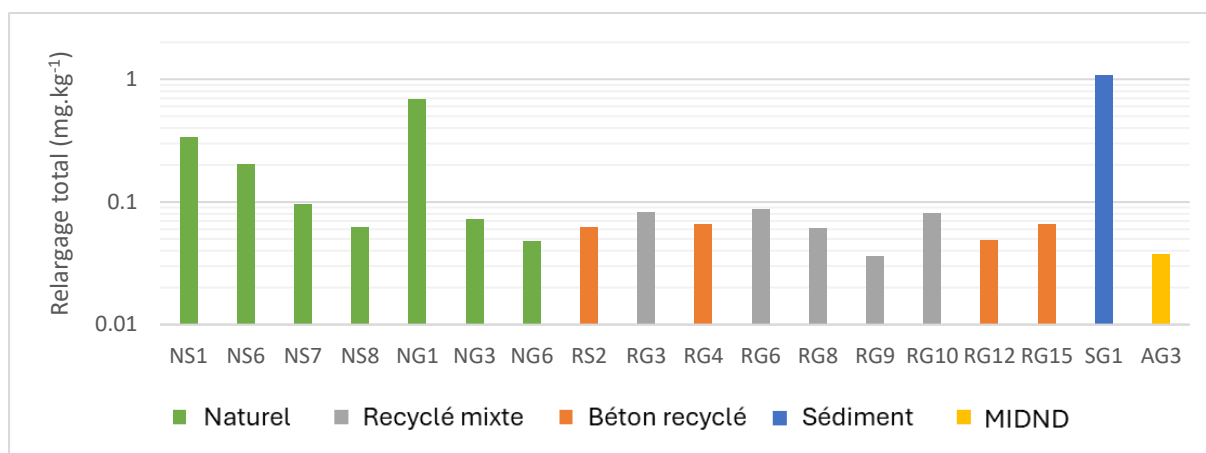


Figure 83 : Relargages totaux en nickel

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentrations, on observe deux tendances (voir Figure 84).

La première (à gauche) montre des concentrations qui diminuent en début d'essai et se stabilisent vers 1 L.kg^{-1} , ce qui peut indiquer un épuisement (au vu de la proximité des relargages avec la limite de quantification en fin d'essai) ou la présence du nickel sous deux formes, dont la première serait relarguée plus facilement que la seconde.

La deuxième (à droite) présente des concentrations qui diminuent tout au long de l'essai, se dirigeant vers l'épuisement. La concentration en nickel dans les éluats du sédiment SG1 est encore loin de la limite de quantification en fin d'essai, ce qui est dû à une relativement grande quantité présente initialement (voir Chapitre III).

Il est difficile d'attribuer ces tendances à un ou plusieurs types de matériaux. Les concentrations en nickel des éluats des matériaux NS1, NS6, NS7, NS8, NG1, RG9 et RG12 ne sont pas représentées.

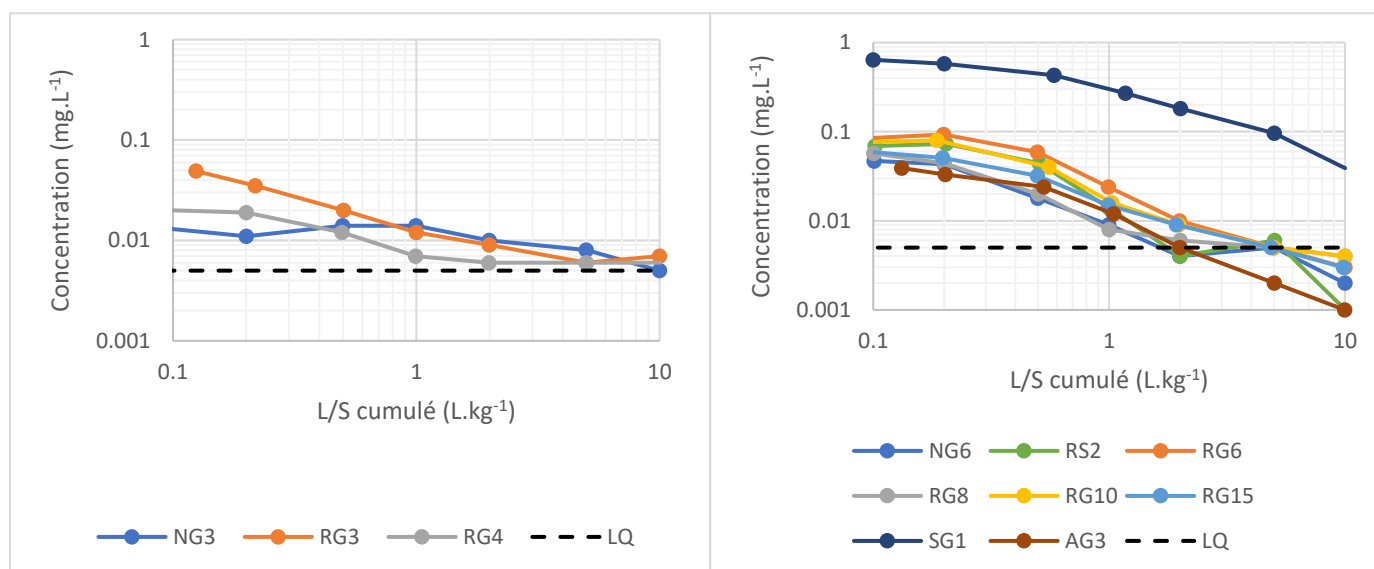


Figure 84 : Profils de concentrations en nickel

IV.1.3.2.g. Zinc

Le relargage de zinc est quantifié dans les éluats de la majorité des granulats naturels (on n'en quantifie pas dans ceux de NS11, NG3 et NG11), de dix granulats recyclés dont tous les agrégats d'enrobé, de tous les MIDND et du sédiment.

On n'observe pas de tendance entre quantités relarguées par rapport à la nature des matériaux (voir Figure 85), la plupart des matériaux relarguent entre 0,1 et 0,5 mg.kg⁻¹. On observe des quantités plus grandes pour les matériaux NS1, NG1, SG1, AG1 et AG3.

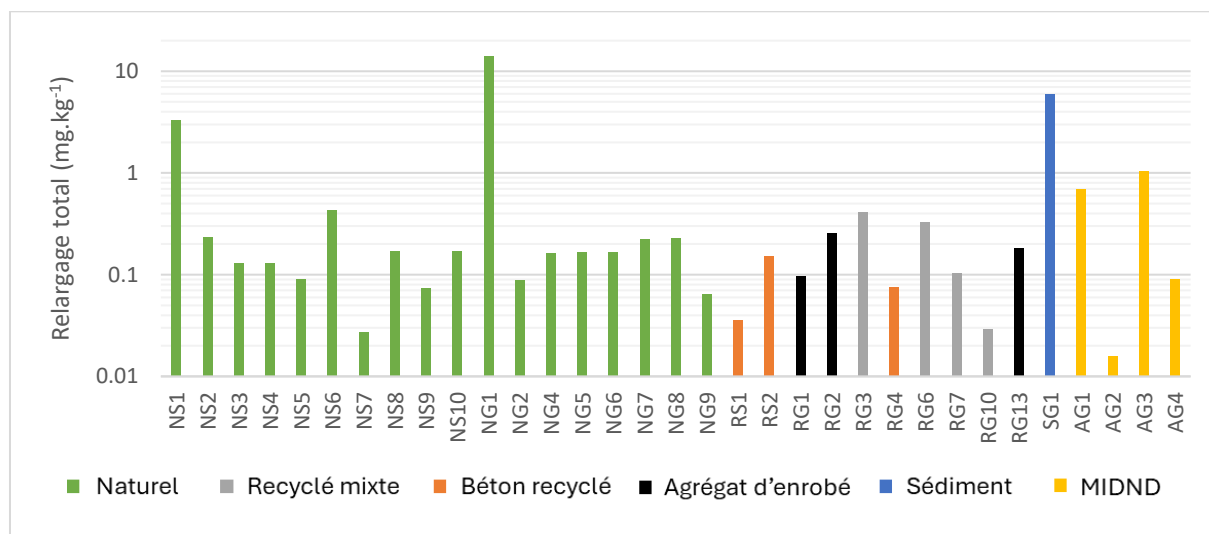


Figure 85 : Relargages totaux en zinc

De plus, on observe difficilement des similarités entre les courbes de concentrations pour cet élément, on ne tire donc pas de tendance commune à plusieurs matériaux.

IV.1.3.2.h. Fluorures

Le relargage de fluorures est quantifié dans les éluats de presque tous les sables naturels (à l'exception de NS10) et de quatre graves naturelles. On les quantifie également dans les éluats des trois agrégats d'enrobé, d'un granulat recyclé, du sédiment et de trois MIDND (voir Figure 86).

De même que pour le zinc, on n'observe pas de tendance particulière dans les valeurs de relargage total. La majorité des valeurs se situe en dessous de 1 mg.kg⁻¹.

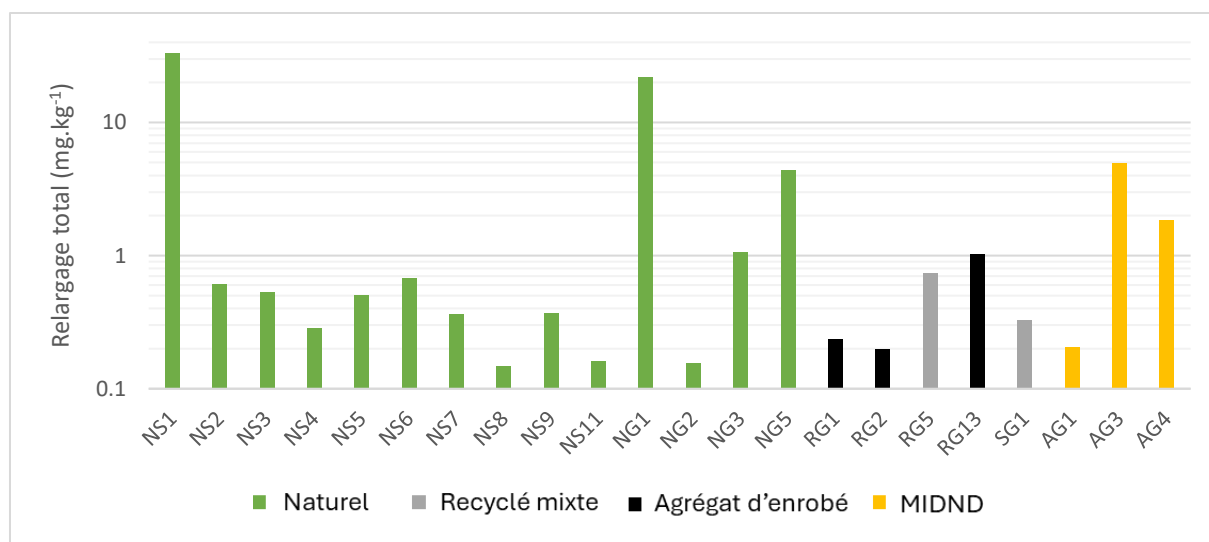


Figure 86 : Relargages totaux en fluorures

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentration, on observe une tendance principale (voir Figure 87).

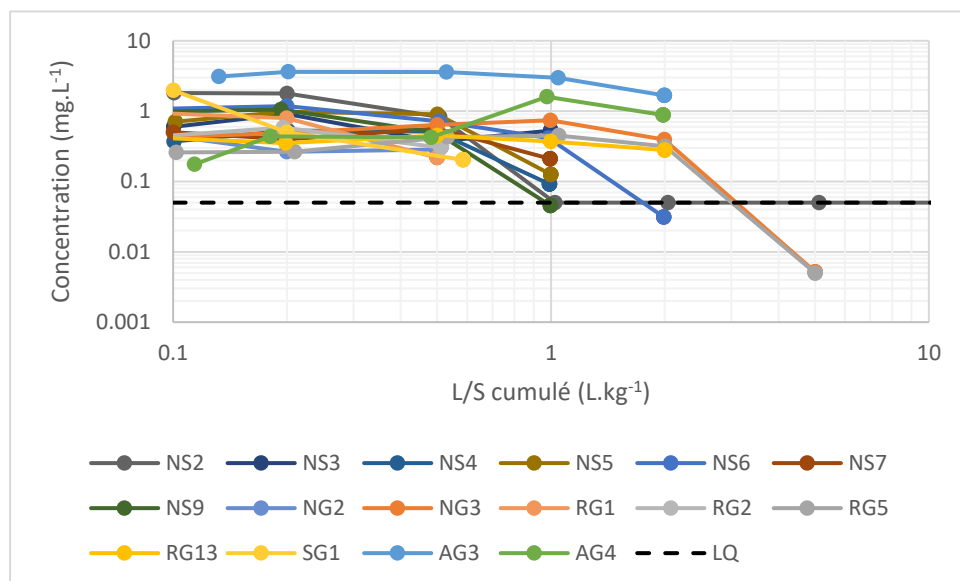


Figure 87 : Profils de concentrations en fluorures

Dans la grande majorité des cas, les fluorures sont relargués de façon stable en début d'essai, jusqu'à un épuisement brutal survenant généralement entre 1 et 3 L.kg⁻¹ où les concentrations ne sont plus détectées. Cette tendance est généralement associée à un contrôle par la solubilité des espèces dans lesquelles se trouvent les fluorures.

Les concentrations en fluorures des éluats des matériaux NS1, NS8, NS11, NG1, NG5, et AG1 ne sont pas représentées.

IV.1.3.2.i. Chlorures

Le relargage de chlorures est quantifié dans les éluats de tous les échantillons.

Les quantités relarguées sont plus faibles pour les matériaux naturels que depuis les matériaux recyclés (voir Figure 88). Les MIDND et le sédiment présentent les relargages les plus élevés en chlorures.

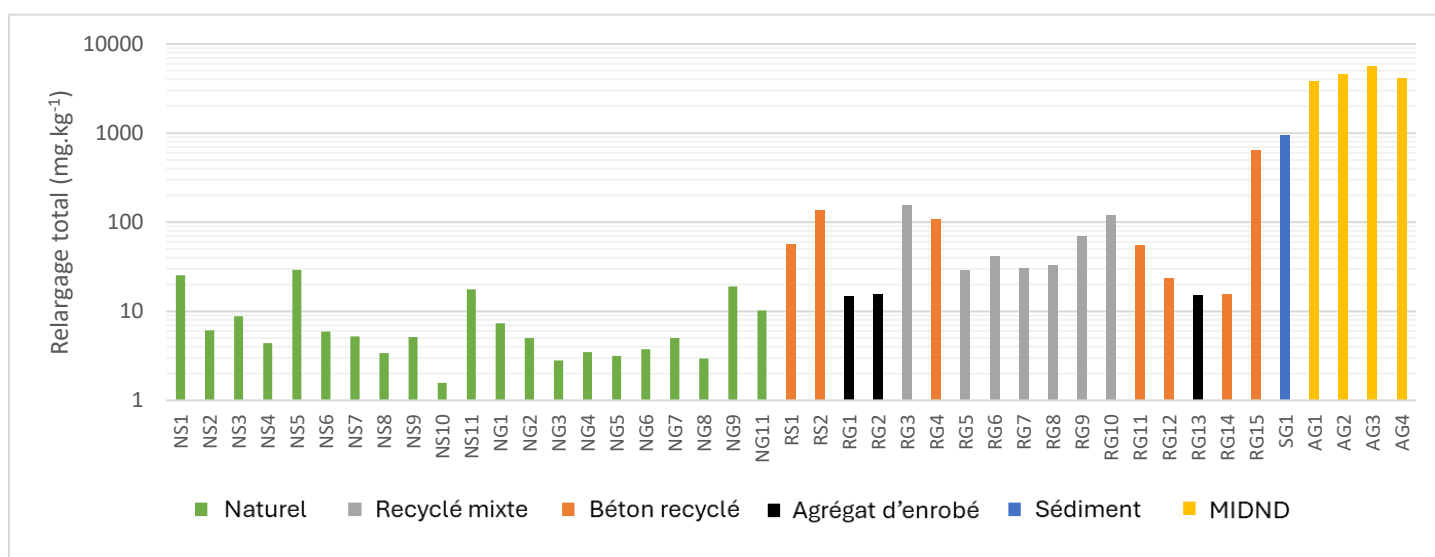


Figure 88 : Relargages totaux en chlorures

On observe une tendance générale (voir Figure 89), cohérente avec l'hypothèse que les chlorures se trouvent systématiquement sous des formes chimiques très solubles : on observe une forte diminution des concentrations au cours de l'essai pour atteindre l'épuisement, ce qui correspond à un lessivage.

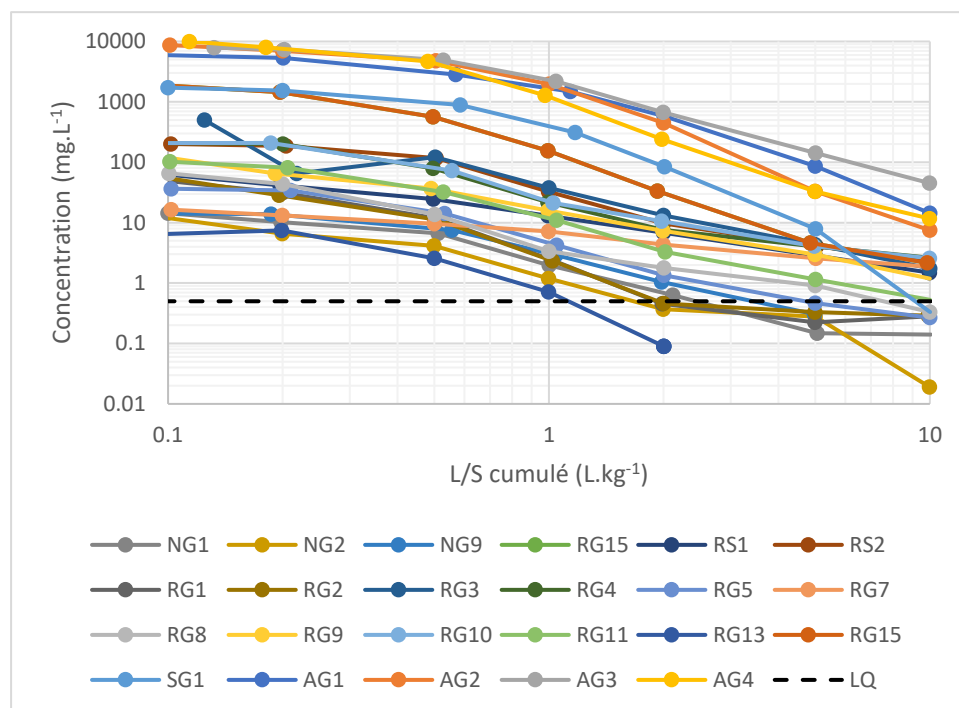


Figure 89 : Profils de concentrations en chlorures

Les concentrations en chlorures des éluats des sables naturels et des matériaux NG3, NG4, NG5, NG6, NG7, NG8, NG11, RG6, RG12 et RG14 ne sont pas représentées.

IV.1.3.2.j. Sulfates

Le relargage de sulfates est quantifié dans les éluats de tous les échantillons.

Le sédiment présente le relargage total le plus grand (voir Figure 90). En moyenne les granulats naturels relarguent moins de sulfates que les granulats recyclés et les MIDND.

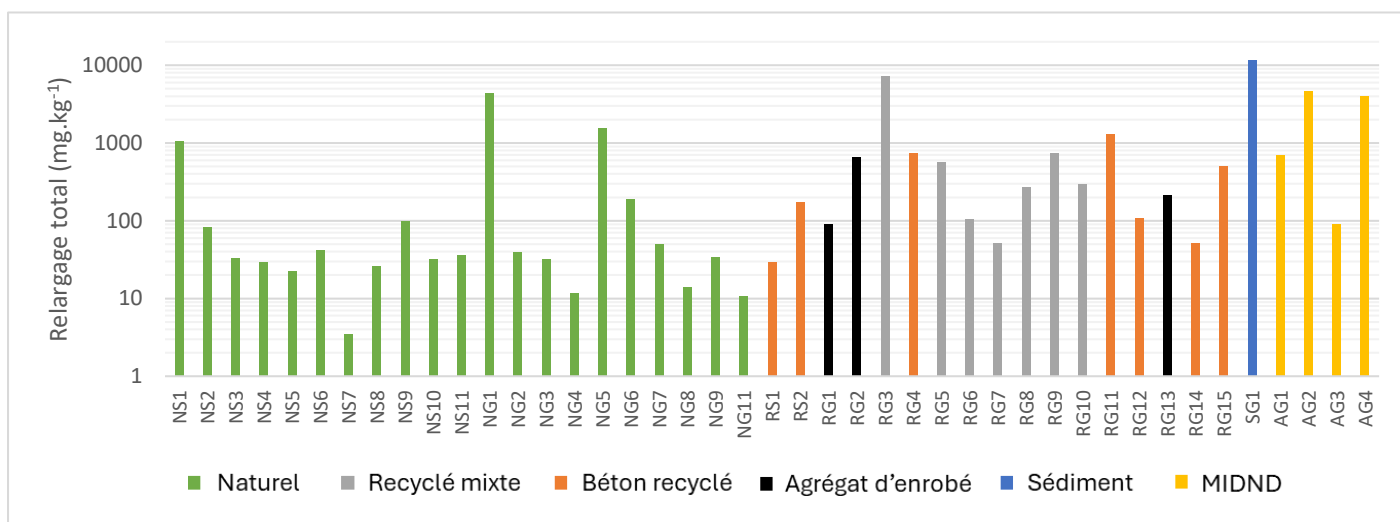


Figure 90 : Relargages totaux en sulfates

Lorsqu'on s'intéresse aux courbes de concentration, on observe quatre tendances (voir Figure 91).

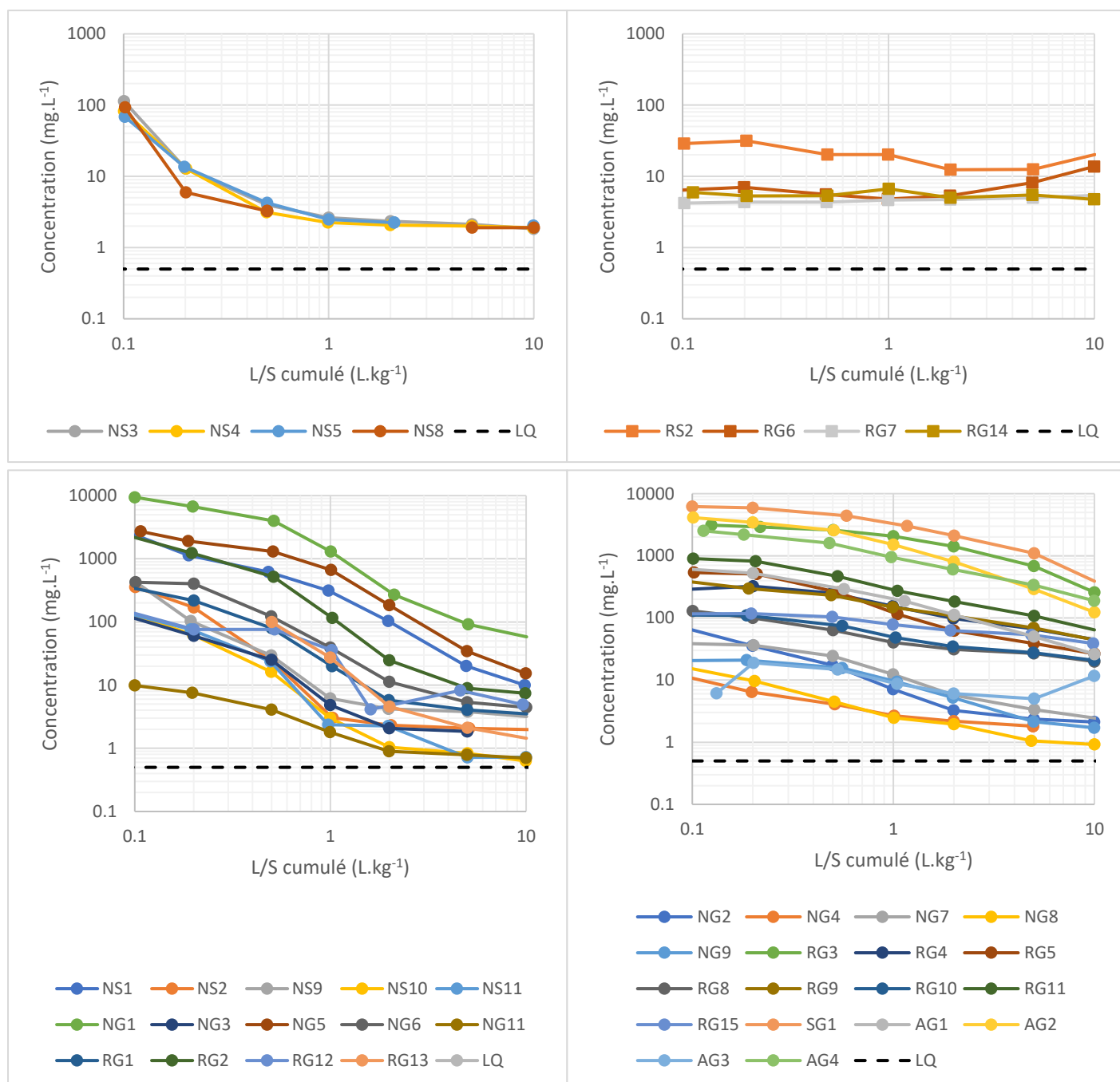


Figure 91 : Profils de concentrations en sulfates

La première (en haut à gauche) concerne quatre sables naturels (NS3, NS4, NS5 et NS8), présentant des quantités relarguées similaires. On observe ici un lessivage rapide des sulfates en début d'essai, les concentrations passant de 100 mg.L⁻¹ à 1-2 mg.L⁻¹ entre 0,1 L.kg⁻¹ et 1 L.kg⁻¹, pour ensuite rester stable jusqu'à la fin de l'essai.

La deuxième (en haut à droite) concerne quatre granulats recyclés : RG6 et RG7 (de même origine mais de granulométries différentes), et RG14 et RS2 (de même origine mais de granulométries différentes). Pour ces matériaux, on observe des concentrations faibles (en dessous de 30 mg.L⁻¹) et stables dès le début de l'essai. On remarque une augmentation en fin d'essai pour le matériau RG6.

La troisième tendance (en bas à gauche) concerne majoritairement des granulats naturels et tous les agrégats d'enrobé : les concentrations diminuent dès le début de l'essai et tendent vers l'épuisement.

La quatrième tendance (en bas à droite) concerne majoritairement les granulats recyclés (mixte et béton recyclé) et artificiels : on observe des concentrations qui diminuent au cours de l'essai mais plus lentement que pour la troisième tendance.

Les concentrations en sulfates des éluats des matériaux NS6, NS7 et RS1 ne sont pas représentées.

IV.1.3.3. Cas spécifiques

Deux granulats naturels présentent des comportements à la lixiviation particuliers (non observés sur d'autres matériaux) et communs pour plusieurs éléments : NS6 et NS8. Ces similarités pourraient indiquer un lien entre ces espèces alors présentes sous des formes chimiques liées entre elles. Ainsi, lorsque l'un de ces éléments est relargué, les autres éléments le sont aussi.

Il est intéressant de remarquer que pour les deux matériaux, les éléments liés sont les mêmes : le baryum, le chrome et le nickel (et le zinc en plus pour NS6). De plus, les autres éléments quantifiables dans les éluats de chacun des échantillons ne présentent pas le même comportement. Pour les deux matériaux, les variations de pH n'expliquent pas le comportement observé.

IV.1.3.3.a. Sable naturel NS6

Pour le sable naturel NS6, on observe des concentrations qui oscillent au cours de l'essai. Ici, on observe clairement de fortes similarités entre le baryum, le chrome et le nickel (voir Figure 92). Le relargage du zinc semble être au moins partiellement influencé de la même manière, puisqu'on retrouve ces oscillations dans une moindre mesure.

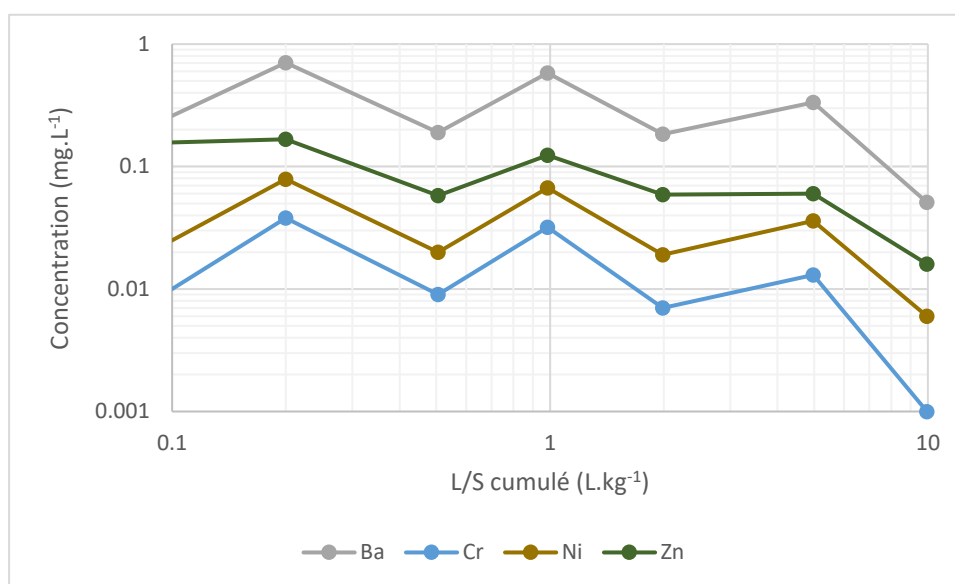


Figure 92 : Granulat NS6 : Courbes de concentrations en Ba, Cr, Ni et Zn

IV.1.3.3.b. Sable naturel NS8

Pour le sable naturel NS8, on observe une augmentation des concentrations de 0,1 L.kg⁻¹ à 0,2 L.kg⁻¹, suivie d'un pallier jusqu'à 2 L.kg⁻¹, puis d'une diminution des concentrations jusqu'à la fin de l'essai (voir Figure 93).

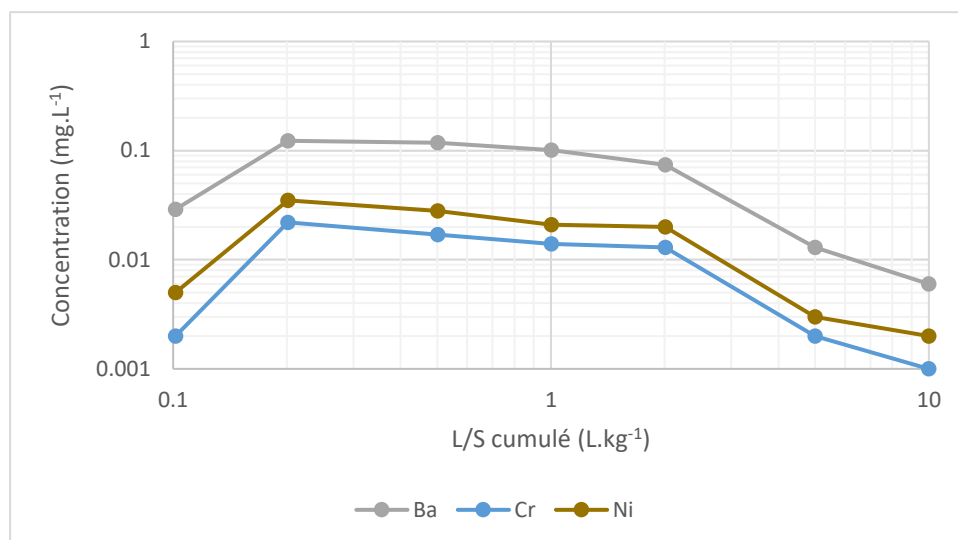


Figure 93 : Granulat NS8 : Courbes de concentrations en Ba, Cr et Ni

IV.1.3.4. Influence de la granulométrie et du procédé d'élaboration

Plusieurs couples de granulats nous permettent d'observer l'influence de la granulométrie sur le relargage de substances : NS6/NG6, NS11/NG11, RG6/RG7, RS1/RG12, RS2/RG14. Ces couples ont la même origine ou représentent le même matériau mais avec des fractions granulométriques différentes et/ou des procédés d'élaboration différents. Il est important de rappeler qu'il existe plusieurs moyens pour obtenir une granulométrie particulière (concassage, criblage, recomposition etc...), et cela peut mener à des résultats différents. De façon générale, la surface spécifique d'un sable est plus importante que celle d'une grave, donc la surface en contact avec le lixiviant est plus importante pour le sable. On peut donc s'attendre à obtenir des relargages plus importants et/ou plus rapides pour les sables que pour les graves.

Pour NS6/NG6 (différence de granulométrie, resp. 0/4 et 0/31,5), on observe des relargages globalement plus importants pour le sable (à l'exception des sulfates et du sélénium) ce qui est le comportement attendu pour ce type de matériau (voir Figure 94).

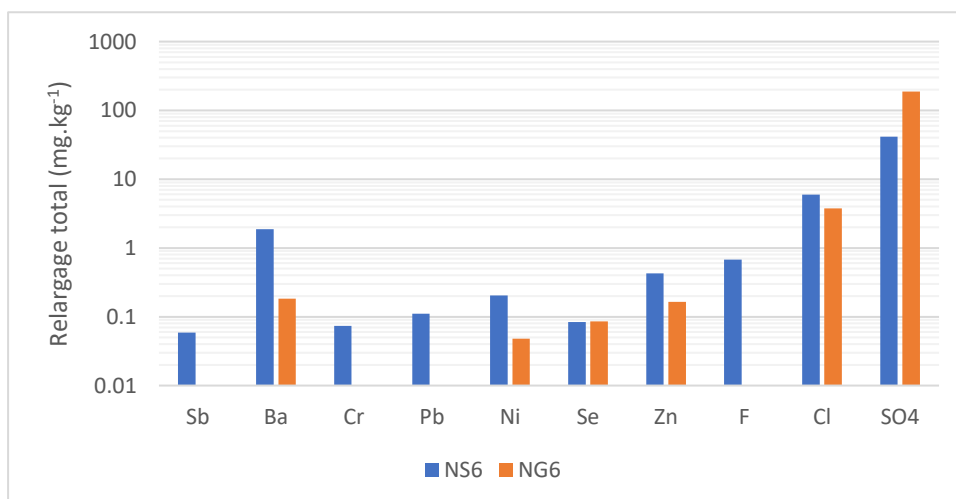


Figure 94 : Relargages totaux des granulats NS6 et NG6

Ici, on observe des profils de concentrations différents pour une majorité des substances. En effet le profil particulier du sable NS6 (montré précédemment) n'est pas retrouvé dans la grave NG6 pour le baryum, le nickel et le zinc. Cependant, les relargages en chlorures et en sulfates s'effectuent d'une manière similaire pour les deux échantillons (voir Figure 95).

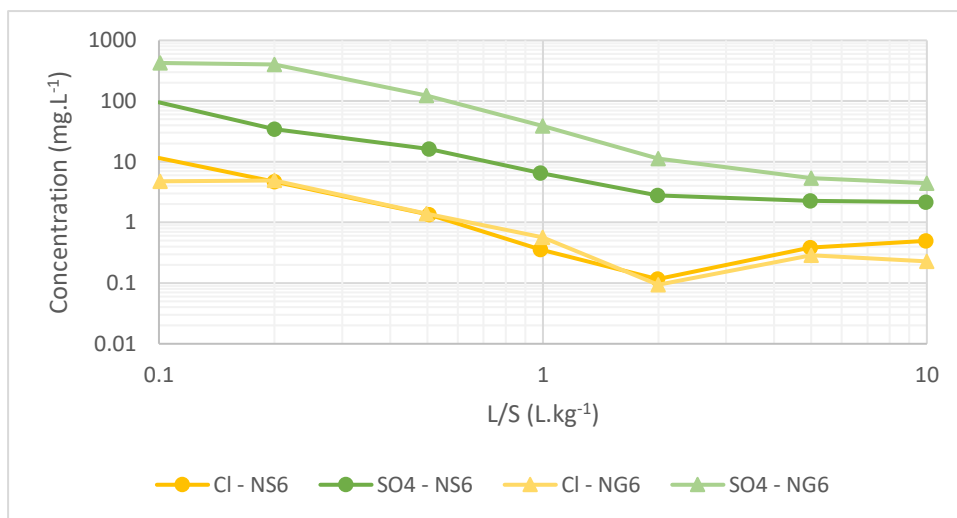


Figure 95 : Concentrations des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux NS6/NG6

De la même façon, pour NS11/NG11 (deux fractions granulométriques différentes, respectivement 0/4 et 4/10), on observe des relargages plus élevés pour le sable (voir Figure 96).

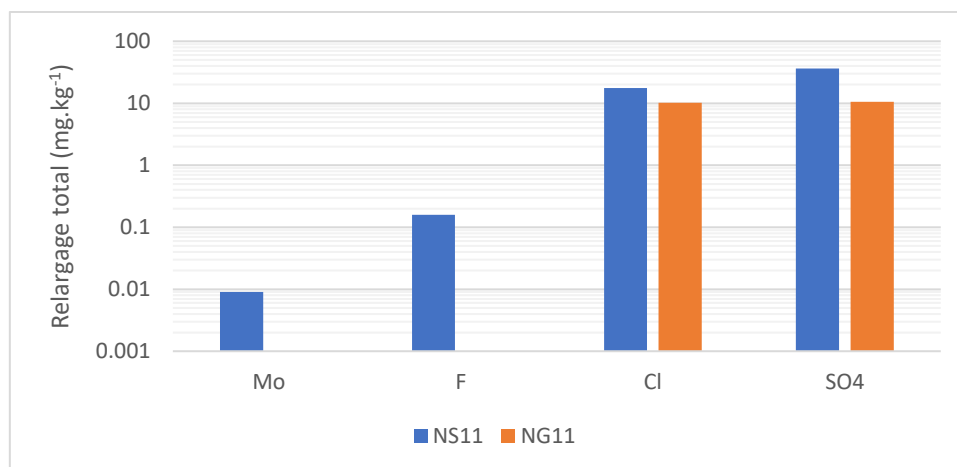


Figure 96 : Relargages totaux des granulats NS11 et NG11

Les profils des courbes de concentrations sont similaires pour les chlorures et diffèrent légèrement pour les sulfates, dû à un lessivage plus important pour le sable qui s'explique par des phénomènes de diffusion moins présents dans le sable que dans le gravillon (voir Figure 97).

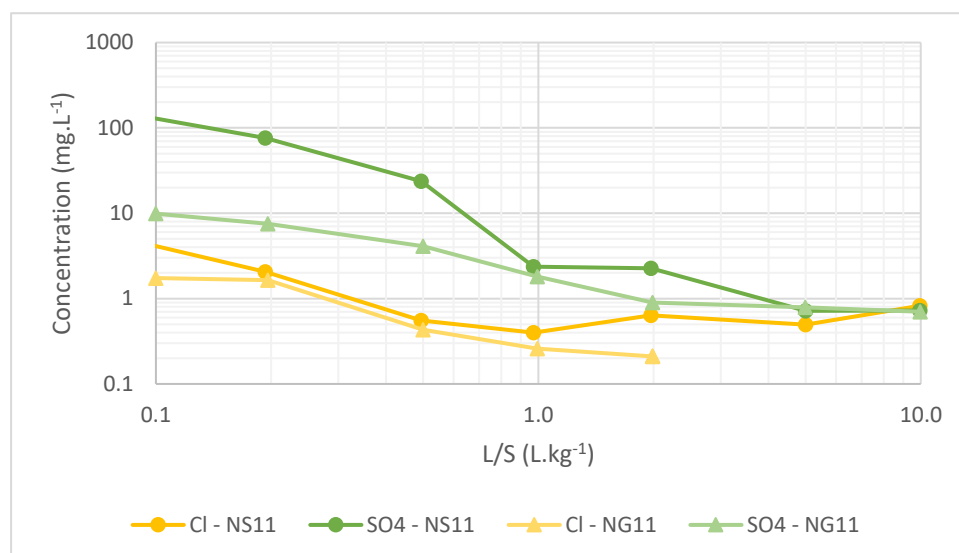


Figure 97 : Concentration des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux NS11/NG11

Pour RG6/RG7 (deux fractions granulométriques différentes, resp. 0/31,5 et 4/20), on observe des relargages plus élevés pour le matériau RG6 (voir Figure 98). On peut supposer qu'une partie lixiviable importante des substances se trouve dans la fraction 0/4 ou la fraction 20/31,5. En se référant à la littérature, il est plus probable que la fraction plus fine 0/4 soit à l'origine de cette différence de relargage puisque le ciment (présent en plus grande proportion dans les parties plus fines) est généralement la principale origine de composés en traces dans les matériaux recyclés [9].

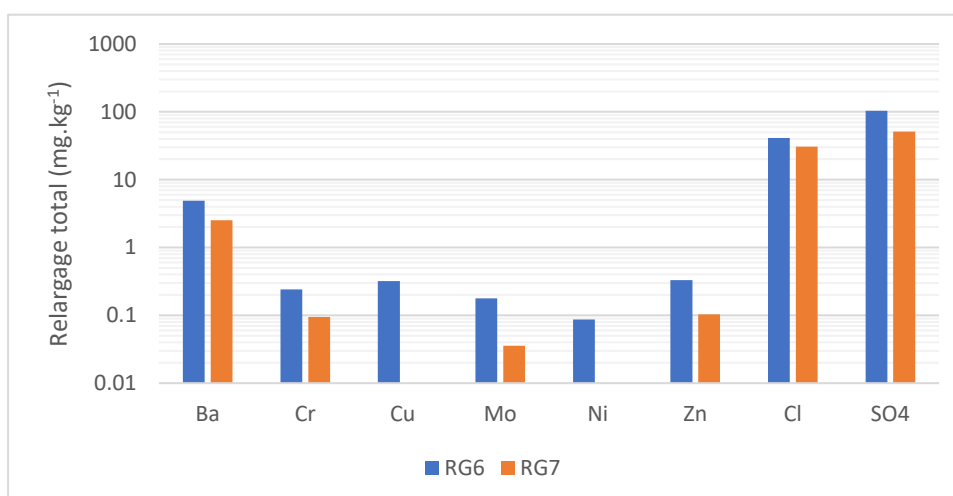


Figure 98 : Relargages totaux des granulats RG6 et RG7

Les profils de concentrations sont différents entre les échantillons RG6 et RG7 pour le zinc, les chlorures et les sulfates. On observe des tendances similaires pour le baryum, le chrome et le molybdène (Figure 99).

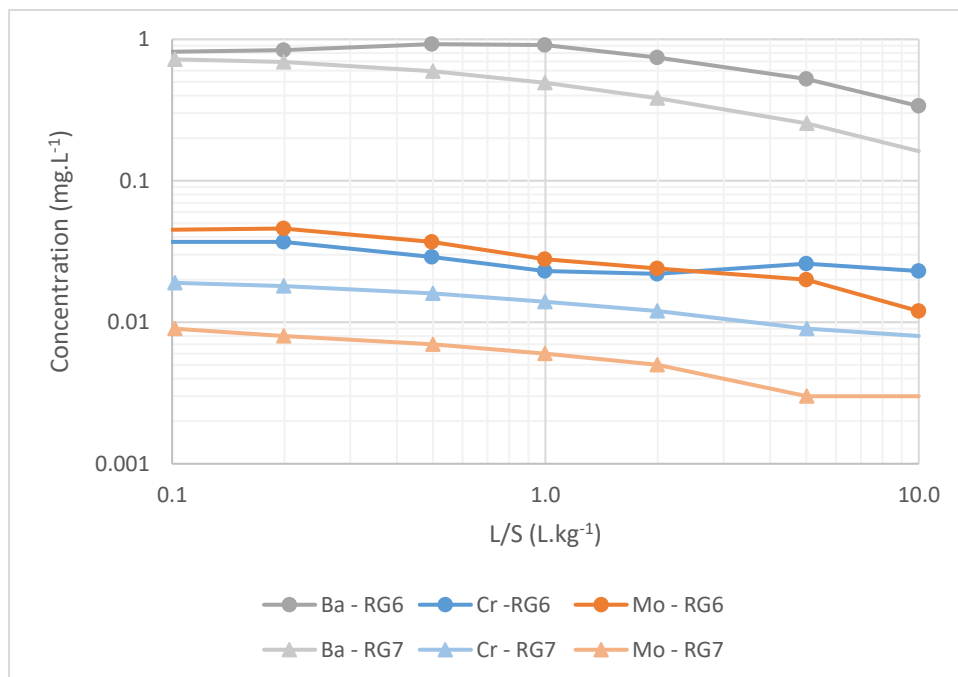


Figure 99 : Concentrations des éluats en baryum, chrome et molybdène - Matériaux RG6/RG7

De la même manière et probablement pour les mêmes raisons, pour RS1/RG12 (deux fractions granulométriques différentes, resp. 0/4 et 4/16), on observe des relargages plus importants pour le sable RS1 (sauf en sulfates, voir Figure 100).

On observe des profils de concentrations différents pour toutes les substances.

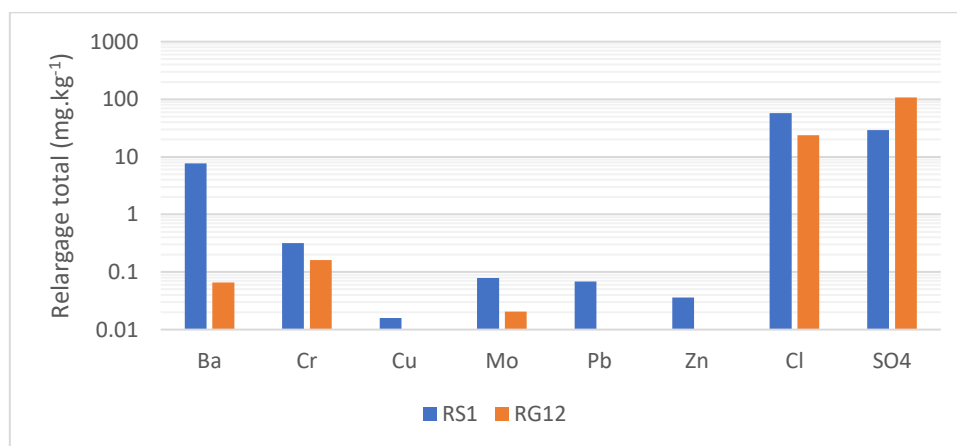


Figure 100 : Relargages totaux des granulats RS1 et RG12

Enfin, pour les matériaux RS2/RG14 (deux fraction granulométriques différentes, respectivement 0/6 et 6/20), on observe également des relargages plus importants pour le sable que pour la grave (voir Figure 101).

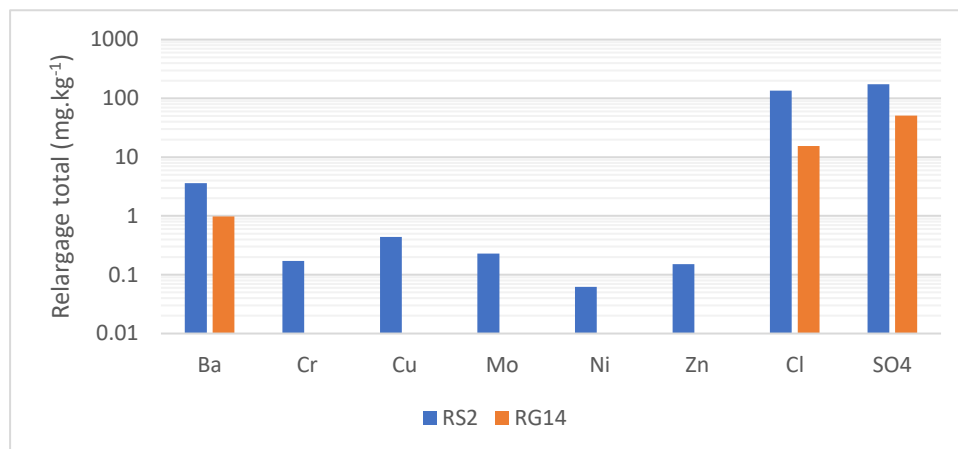


Figure 101 : Relargages totaux des granulats RS2 et RG14

Les profils de concentrations sont similaires pour les chlorures, lessivés, les sulfates et le baryum, tous deux contrôlés par la solubilité de leur espèces (voir Figure 102).

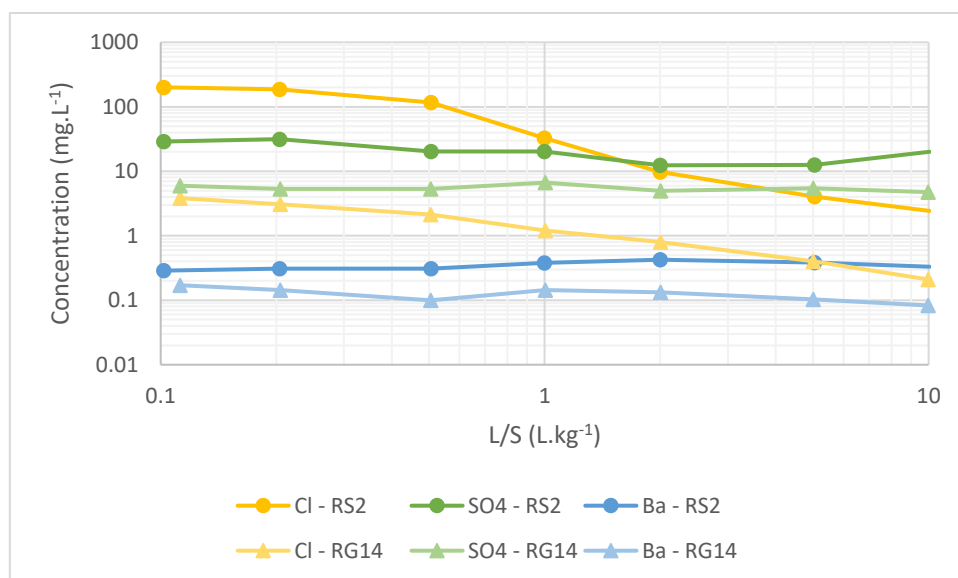


Figure 102 : Concentrations des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux RS2/RG14

Pour NS3/NS4 (différence de procédé d'élaboration, respectivement recomposé et roulé), on n'observe que peu de relargages, et aucune différence notable hormis un pH plus élevé et des relargages légèrement plus faibles pour NS4 (voir Figure 103).

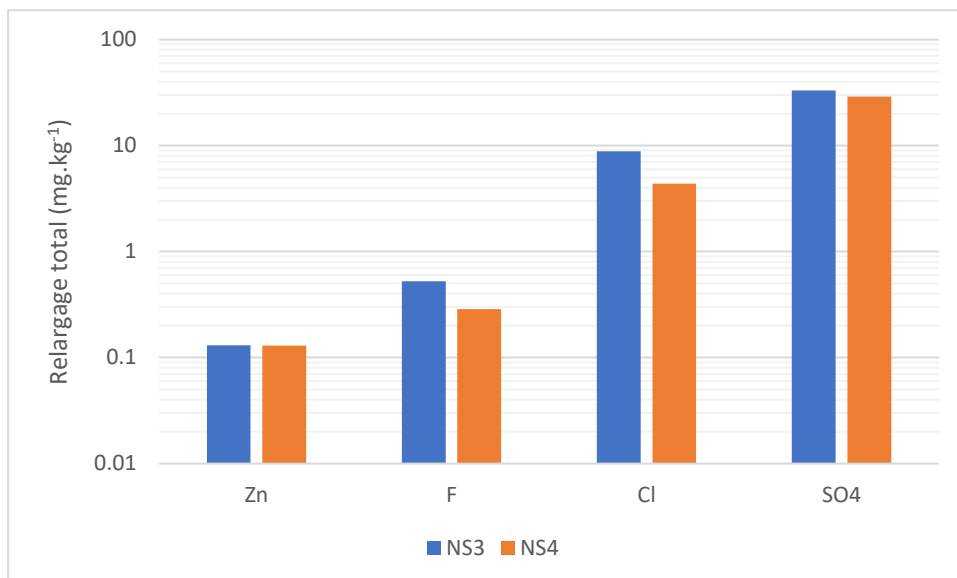


Figure 103 : Relargages totaux des granulats NS3 et NS4

On observe des profils de concentrations similaires pour les chlorures et les sulfates (voir Figure 104), mais différents pour le zinc et les fluorures.

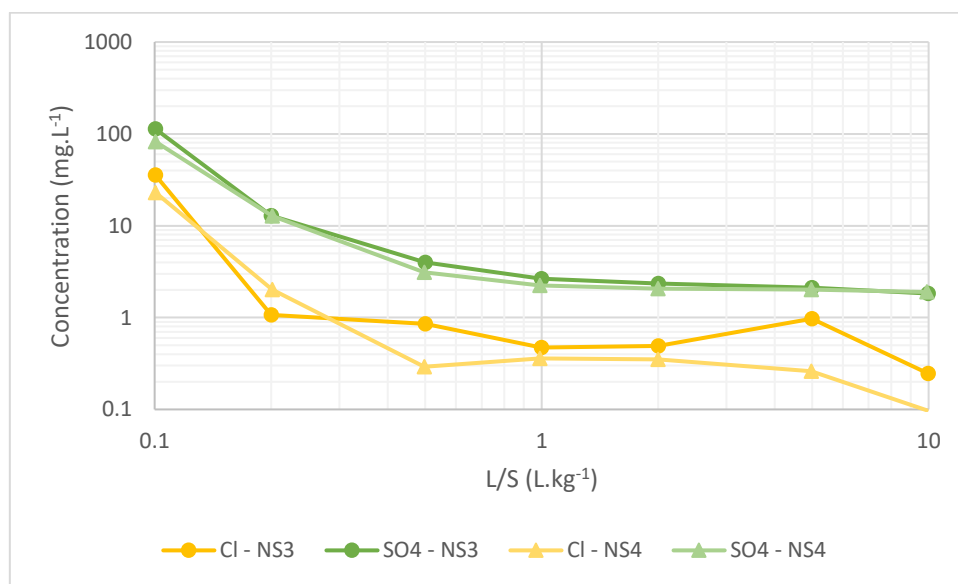


Figure 104 : Concentrations des éluats en chlorures et sulfates - Matériaux NS3/NS4

IV.1.4. Principaux mécanismes de relargage attribuables au matériaux testés

En annexe D de la norme NF EN 16637-3 [47], une méthode est proposée pour déterminer les mécanismes prépondérants dans le relargage de chaque substance. Le schéma de la procédure est présenté à la Figure 105. Les mécanismes sont propres à chaque substance dans chaque échantillon.

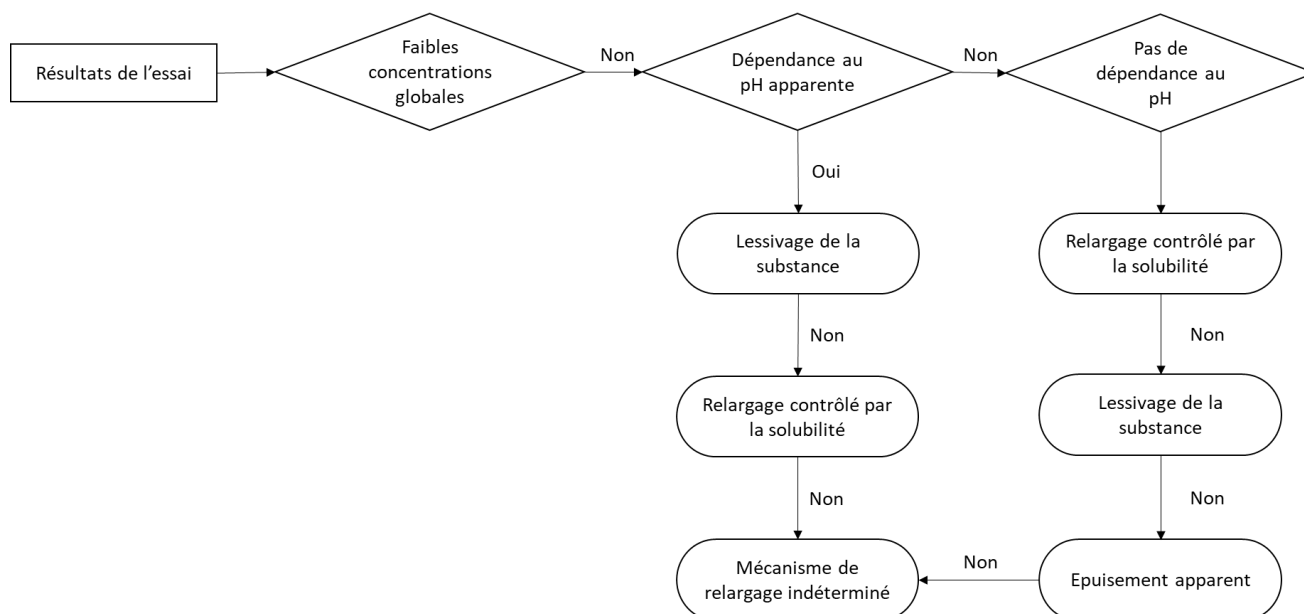


Figure 105 : Schéma de la méthode de détermination des mécanismes prépondérants (Annexe D de la norme EN 16637-3)

Cette méthode présente une limite importante : elle nécessite d'estimer de manière subjective si le relargage d'une substance est dépendant du pH ou non. Si ce choix peut être facilement effectué pour des matériaux pour lesquels les quantités relargables sont conséquentes et la gamme de pH est large, il est généralement difficile de décider clairement si le relargage est dépendant du pH ou non. Cela peut entraîner une mauvaise détermination des mécanismes de relargage prépondérants.

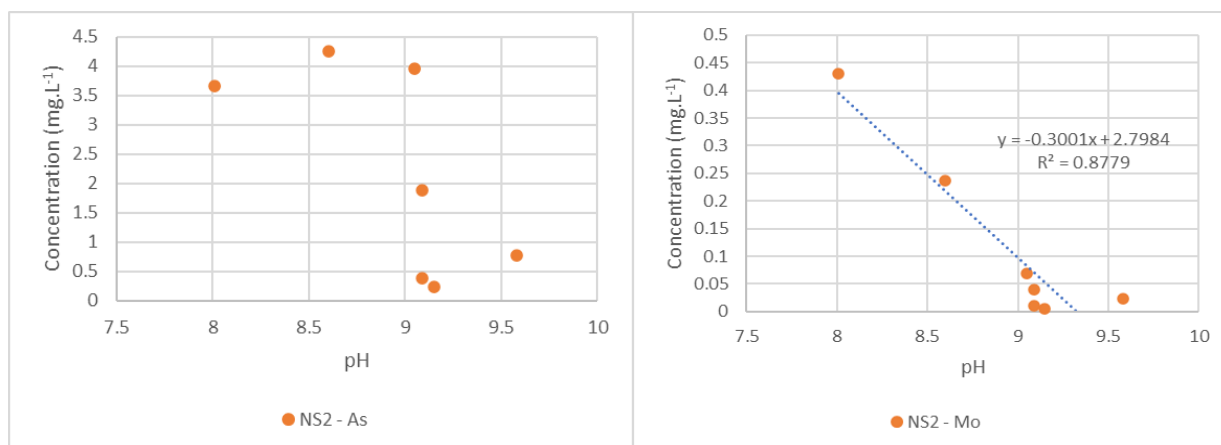


Figure 106 : Concentrations en fonction du pH au cours de l'essai de percolation à courant ascendant sur NS2, exemples de As et Mo

Par exemple, ici pour le matériau NS2, la Figure 106 montre que selon les critères de l'annexe D de la norme NF EN 16637-3 (droite linéaire du relargage en fonction du pH), le relargage de l'arsenic n'est pas dépendant du pH alors que celui du molybdène l'est. Or, on a montré au Chapitre III que le relargage de ces deux éléments chimiques dépend du pH, notamment sur la gamme dans laquelle se situent les pH des éluats de l'essai de percolation.

Une autre limite de cette méthode est qu'elle ne permet pas de déterminer si une substance tend vers l'épuisement en fin d'essai dans le cas d'une dépendance apparente au pH.

Les tableaux 35 et 36 présentent les résultats de cette méthode appliquée sur les matériaux de cette étude. Afin de pouvoir faire fonctionner la méthode, le choix a été fait d'estimer dépendants du pH les relargages de toutes les substances sauf les chlorures et les sulfates. L'attribution des numéros se fait selon le schéma de la méthode :

- 1 : Faibles concentrations globales, les résultats sont trop proches ou inférieurs à la LQ, ce qui rend difficile l'interprétation des données ;
- 2 : Dépendance au pH apparente, le relargage de la substance s'effectue apparemment en fonction du pH ;
- 3 : Lessivage de la substance (dans le cas d'une dépendance au pH), la substance se trouve en quantités suffisamment faibles pour ne pas atteindre la limite de solubilité et est donc relarguée rapidement au cours de l'essai ;
- 4 : Relargage contrôlé par la solubilité (dans le cas d'une dépendance au pH), la substance se trouve en quantités supérieures à la limite de solubilité et son relargage est donc dicté par cette limite ;
- 5 : Pas de dépendance au pH apparente, le relargage de la substance ne s'effectue pas en fonction du pH ;
- 6 : Relargage contrôlé par la solubilité (dans le cas d'une indépendance au pH), la substance se trouve en quantités supérieures à la limite de solubilité et son relargage est donc dicté par cette limite ;
- 7 : Lessivage de la substance (dans le cas d'une indépendance au pH), la substance se trouve en quantités suffisamment faibles pour ne pas atteindre la limite de solubilité et est donc relarguée rapidement au cours de l'essai ;
- 8 : Epuisement apparent (dans le cas d'une indépendance au pH), les concentrations tendent vers la LQ au cours de l'essai ;
- 9 : Mécanisme de relargage indéterminé, l'étude numérique des données ne permet pas de déterminer de mécanisme de relargage prépondérant.

Tableau 35 : Mécanismes de relargage prépondérants selon la méthode – Granulats naturels

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
NS1	1	1	2, 3	1	1	2, 3	1	2, 3	2, 3	1	2, 4	2, 4	5, 8	5, 8
NS2	1	2, 4	2, 4	1	1	1	2, 4	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NS3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NS4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NS5	1	1	2, 3	1	2, 4	1	1	1	1	2, 4	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NS6	2, 3	1	2, 4	1	2, 4	1	1	2, 4	2, 4	2, 3	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NS7	1	1	2, 3	1	2, 3	1	1	1	2, 4	1	2, 3	2, 3	5, 8	5, 7
NS8	1	1	2, 4	1	2, 3	1	1	1	2, 3	1	2, 4	2, 3	5, 7	5, 8
NS9	1	2, 4	1	1	1	1	2, 3	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NS10	1	2, 4	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 4	1	5, 7	5, 7
NS11	1	1	1	1	1	1	2, 3	1	1	1	1	2, 3	5, 8	5, 7

NG1	1	2, 3	1	2, 3	2, 3	2, 3	1	2, 3	2, 4	2, 3	2, 4	2, 4	5, 8	5, 8
NG2	1	2, 4	1	1	1	1	2, 4	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
NG3	1	1	1	1	1	1	2, 3	1	2, 4	1	1	2, 3	5, 8	5, 8
NG4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 4	1	5, 8	5, 8
NG5	1	1	2, 4	1	1	1	2, 4	1	1	1	2, 4	2, 4	5, 8	5, 8
NG6	1	1	2, 4	1	1	1	1	1	2, 3	2, 4	2, 4	1	5, 8	5, 8
NG7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 4	1	5, 8	5, 8
NG8	1	2, 4	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 4	1	5, 8	5, 8
NG9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2, 3	1	5, 8	5, 8
NG11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5, 8	5, 7

Tableau 36 : Mécanismes de relargage prépondérants selon la méthode - Granulats alternatifs

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F⁻	Cl⁻	SO₄²⁻
RS1	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 3	2, 4	2, 4	1	1	2, 4	1	5, 8	9
RS2	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 4	1	2, 3	1	2, 4	1	5, 8	5, 8
RG1	1	2, 3	2, 3	1	1	1	2, 3	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
RG2	1	2, 4	2, 3	1	1	1	2, 3	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
RG3	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 3	2, 3	1	2, 3	1	2, 4	1	5, 8	5, 8
RG4	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 3	2, 3	1	2, 3	1	2, 4	1	5, 8	5, 8
RG5	1	1	2, 4	1	2, 3	1	2, 3	1	1	1	1	2, 3	5, 8	5, 8
RG6	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 4	1	2, 3	1	2, 4	1	5, 8	9
RG7	1	1	2, 4	1	2, 4	1	2, 3	1	1	1	2, 4	1	5, 8	5, 6
RG8	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 3	1	2, 3	1	1	1	5, 8	5, 8
RG9	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 3	1	2, 3	1	1	1	5, 8	5, 8
RG10	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 3	1	2, 3	1	2, 3	1	5, 8	5, 8
RG11	1	1	2, 4	1	2, 3	2, 3	2, 3	1	1	1	1	1	5, 8	5, 8
RG12	1	1	1	1	2, 4	1	2, 3	1	2, 3	1	1	1	5, 8	5, 8
RG13	1	1	2, 4	1	1	1	2, 3	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 7	5, 8
RG14	1	1	2, 4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5, 8	5, 6

RG15	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 3	1	2, 3	1	1	1	5, 8	5, 8
SG1	1	1	1	2, 3	2, 3	1	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
AG1	2, 4	1	1	1	2, 4	2, 4	2, 4	1	1	1	2, 4	2, 3	5, 8	5, 8
AG2	2, 4	1	2, 3	1	2, 4	2, 4	2, 4	1	1	1	2, 3	1	5, 8	5, 8
AG3	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 4	2, 4	2, 3	1	2, 4	2, 3	5, 7	5, 8
AG4	1	1	2, 4	1	2, 4	2, 4	2, 4	1	1	1	2, 4	2, 4	5, 8	9

IV.1.5. Conclusions

La mise en place de l'essai de percolation à courant ascendant a été effectuée au cours de cette thèse. Les essais de validation réalisés ont permis de montrer que le montage est fonctionnel et respecte les valeurs de reproductibilité et de répétabilité de la norme, et peut donc être utilisé pour caractériser convenablement des matériaux granulaires.

Les résultats des essais de percolation à courant ascendant nous renseignent de plusieurs manières sur le comportement à la lixiviation des granulats étudiés. D'abord, la comparaison aux seuils réglementaires a permis d'étudier la conformité environnementale des matériaux. On observe quelques dépassements de seuils (9 matériaux sur 43), en particulier allemands. Quatre matériaux dépassent un ou des seuils français.

Les données de chaque éluat permettent également d'émettre des hypothèses et conclusions quant aux mécanismes de relargages principaux qui ont lieu pour chaque substance. On observe alors des relargages similaires sur plusieurs matériaux. Ces similarités peuvent être associées à des spéciations proches entre les deux matériaux pour la substance en question. Des essais de caractérisation physico-chimique sur chacun des matériaux seraient alors nécessaires pour valider les hypothèses effectuées.

De plus, on observe l'influence de la granulométrie sur le comportement à la lixiviation : que ce soit pour des granulats naturels ou recyclés, les fractions plus fines (sables) relarguent généralement des quantités plus importantes que les fractions plus grossières (gravillons et graves).

Enfin, en s'aidant des outils fournis par la norme, des propositions de mécanismes de relargages principaux sont faites sur la base d'une détermination numérique pour chaque substance dans chaque matériau.

IV.2. Essai de lixiviation dynamique des surfaces

Les résultats de relargage détaillés issus des essais de lixiviation dynamique des surfaces sont présentés en Annexe A. Deux types de résultats sont tirés de ces essais ici (voir exemple Figure 107) :

- Le relargage total à l'issue de l'essai, en mg de substance relarguée par m² de surface d'échantillon, permettant de vérifier ou non la conformité de l'échantillon testé ;
- La concentration en substance dans chaque éluat, en mg de substance relarguée par litre d'éluat – ou son équivalent en relargage non cumulé (c'est-à-dire propre à chaque éluat) et cumulé à chaque étape, tous deux en mg de substance relarguée par m² de surface d'échantillon – permettant d'améliorer la compréhension des phénomènes de relargage propres à chaque substance dans le matériau étudié.

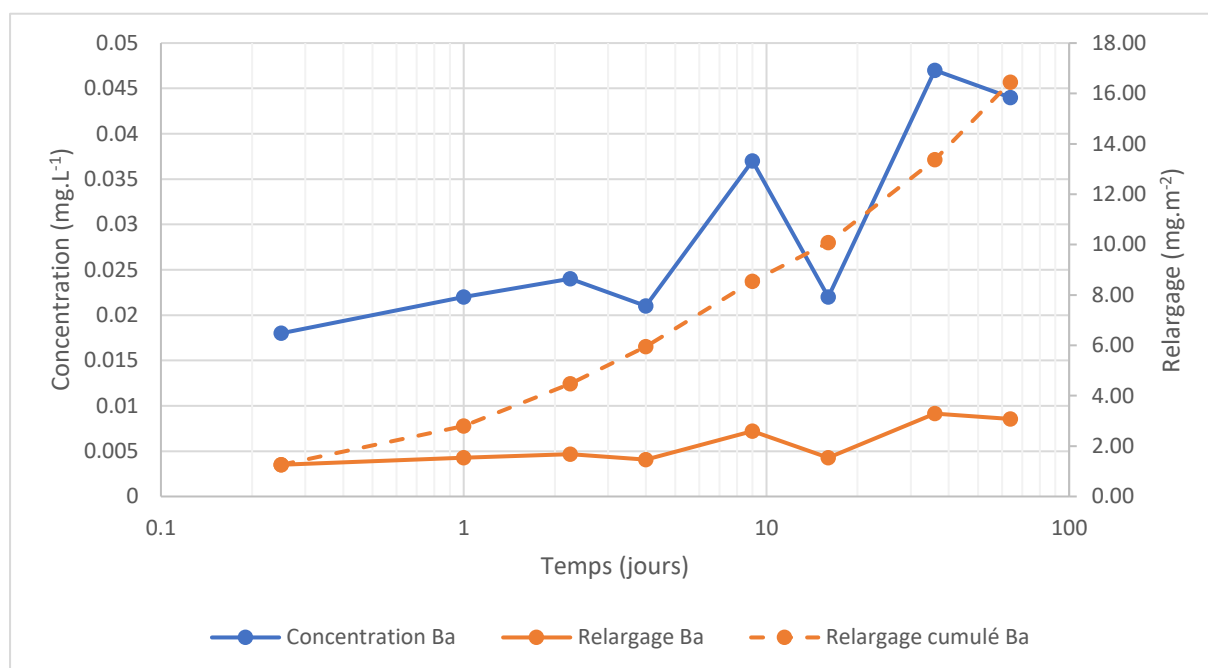


Figure 107 : Différentes présentations des résultats de lixiviation dynamique des surfaces en Ba pour NM2

La valeur de relargage cumulé à $t = 64$ j correspond à la valeur de relargage total en élément comparée ensuite aux seuils.

De façon générale dans cet essai, la plupart des substances analysées sont relarguées trop faiblement pour être quantifiées par les appareils d'analyse.

De la même manière que pour l'essai de percolation à courant ascendant, l'essai de lixiviation dynamique des surfaces a d'abord été mis en place au laboratoire, puis une fois validé, tous les monolithes ont été caractérisés de cette manière.

IV.2.1. Validation de l'essai

La mise en place et la première réalisation de l'essai au laboratoire L2MGC ont été effectuées dans le cadre de cette thèse. Afin de vérifier la bonne mise en place de la méthode, des essais de validation ont été réalisés. Ces essais portent sur deux enrobés NA1 et NA2, et deux bétons NB1 et NB2 caractérisés avec la même méthode et par le même laboratoire accrédité hollandais que pour la validation des essais de percolation. Pour des questions d'économie de temps, seul le matériau NA2 a été caractérisé à deux reprises pour obtenir des valeurs de répétabilité. Les valeurs de reproductibilité (comparaison entre les résultats obtenus par les deux laboratoires pour un même

matériau) et de répétabilité (comparaison entre les résultats obtenus au L2MGC pour un même matériau) sont alors comparées à celles indiquées par la norme NF EN 16637-2 [46]. Si les valeurs expérimentales de reproductibilité et de répétabilité sont inférieures, on considère que l'essai est bien mis en place.

IV.2.1.1. Reproductibilité

La Figure 108 présente les résultats de reproductibilité pour les échantillons NA1, NA2, NB1 et NB2. Seuls les éléments pour lesquels au moins une valeur est supérieure à la LQ sont représentés.

Les valeurs en molybdène pour NB1 et NB2, celles en nickel pour NA1r et NA2r et celles en zinc pour NA1r, NA2r, NB1r et NB2r (laboratoire accrédité) se situent en dessous des limites de quantification (le laboratoire accrédité dispose de LQ plus hautes que nous).

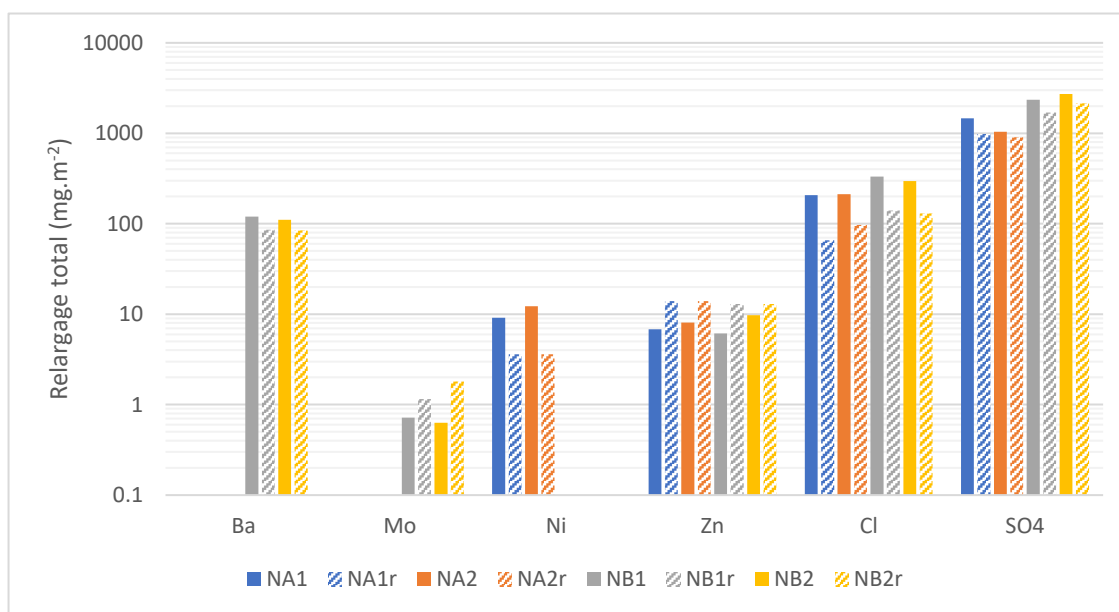


Figure 108 : Résultats des essais de reproductibilité
NA1, NA2, NB1 et NB2 : L2MGC ; NA1r, NA2r, NB1r et NB2r : laboratoire accrédité

On tire alors de ces valeurs des écarts-types relatifs, afin de pouvoir les comparer avec ceux présents dans la norme (voir Tableau 37).

Tableau 37 : Ecarts-types relatifs de reproductibilité (ET_R)
Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour le béton cellulaire autoclavé

	ET_R NA1	ET_R NA2	ET_R NB1	ET_R NB2	ET_R norme
Sb	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	44%
As	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	29%
Ba	< LQ	< LQ	23%	19%	57%
Cd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	N/A
Cr	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	66%
Cu	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	N/A
Hg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	N/A
Mo	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	74%
Pb	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	N/A
Ni	61%	77%	< LQ	< LQ	N/A
Se	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	N/A
Zn	49%	38%	51%	20%	90%

F⁻	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	42%
Cl⁻	74%	53%	57%	55%	52%
SO₄²⁻	28%	10%	23%	16%	14%

On observe des valeurs inférieures à celles de la norme pour le baryum et le zinc, mais supérieures pour les chlorures et les sulfates. On peut néanmoins admettre que ces limites d'écart-type sont acceptables pour le besoin de la présente étude.

Il est important de noter que contrairement aux granulats, les monolithes testés au L2MGC ne proviennent pas du même lot que ceux testés par le laboratoire accrédité, bien que fabriqués de la même manière. Ils ont également des géométries différentes. De plus, les matériaux enrobés étudiés ici sont de nature éloignée des matériaux caractérisés dans la norme pour l'obtention de valeurs de reproductibilité. Ces différences peuvent apporter des incertitudes supplémentaires.

IV.2.1.2. Répétabilité

La Figure 109 présente les résultats de répétabilité obtenus au sein du L2MGC pour le matériau NA2. Ces deux essais ont été effectués à 6 mois d'intervalle. Seuls les éléments pour lesquels au moins une valeur est supérieure à la LQ sont représentés.

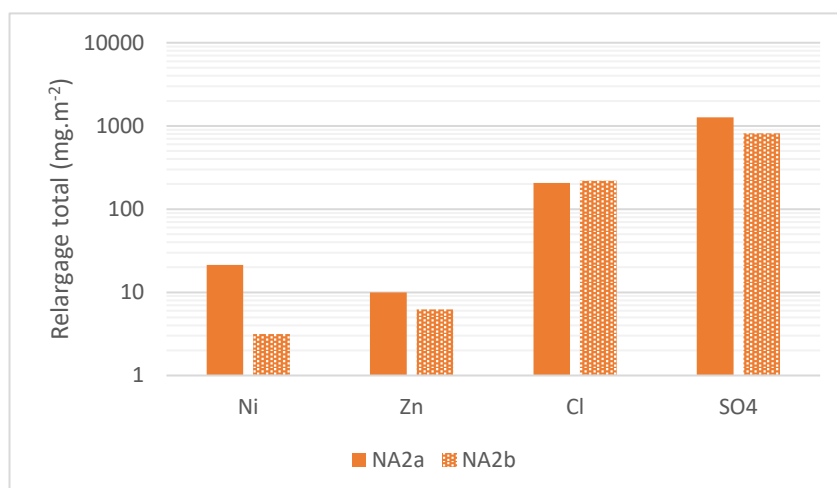


Figure 109 : Résultats des essais de répétabilité

On observe des valeurs relativement proches entre les deux essais sauf pour le nickel. En effet, lors du deuxième essai, beaucoup moins de nickel est observé dans les éluats. Une hypothèse pour expliquer ce résultat serait le temps entre les deux essais (6 mois) : un effet de « maturation » de l'éprouvette pourrait avoir permis de stabiliser le nickel.

De même que précédemment, on tire de ces résultats des écarts-types relatifs de répétabilité, que l'on compare à ceux fournis par la norme (voir Tableau 38).

Tableau 38 : Ecarts-types relatifs de répétabilité (ET_r)
Les valeurs tirées de la norme correspondent aux valeurs pour le béton cellulaire autoclavé

	ET _r NA2	ET _r norme
Sb	< LQ	11%
As	< LQ	12%
Ba	< LQ	11%
Cd	< LQ	N/A
Cr	< LQ	14%

Cu	< LQ	N/A
Hg	< LQ	N/A
Mo	< LQ	62%
Pb	< LQ	N/A
Ni	105%	N/A
Se	< LQ	N/A
Zn	32%	8%
F⁻	< LQ	13%
Cl⁻	5%	44%
SO₄²⁻	31%	5%

Comme attendu, on obtient une valeur élevée pour le nickel (105%). Les valeurs pour le zinc et les sulfates sont supérieures à celles de la norme. Comme discuté précédemment, les trois types de matériaux proposés par la norme pour établir les écarts-types de répétabilité ne sont que peu similaires à un enrobé (tel que NA2). Ici, on a fait le choix de prendre les valeurs du béton cellulaire autoclavé, mais si on prend les valeurs du ciment stabilisé aux cendres volantes, les ET_r de la norme pour le zinc et les sulfates passent respectivement à 54% et 40%, ce qui validerait les valeurs obtenues expérimentalement.

Au vu des valeurs obtenues, deux valeurs de relargage sont considérées significativement différentes lorsqu'un facteur supérieur à 2 les sépare.

IV.2.2. Comparaison aux seuils

A l'instar de l'essai de percolation à courant ascendant pour les granulats, l'essai de lixiviation dynamique des surfaces permet de vérifier la conformité environnementale des matériaux monolithiques caractérisés. Pour cela on compare les résultats de relargage total obtenus aux seuils hollandais et allemands présentés dans le Chapitre II (pour rappel, il n'existe pas à ce jour de seuils français adaptés à cet essai ou à un essai similaire). Le Tableau 39 présente un traitement simplifié des résultats par comparaison aux seuils : une case grise indique un résultat inférieur à la LQ, une case blanche indique un résultat supérieur à la LQ mais inférieur aux seuils, et une case orange indique un résultat supérieur à au moins un seuil.

Tableau 39 : Résultats des essais de lixiviation dynamique des surfaces : comparaison aux seuils

Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils dépassés sont indiqués par les lettres : A = seuil allemand, H = seuil hollandais.

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
NB1															
NB2															
NA1															
NA2															
NA3															
NA4															
NA5															

NA6																
NA7																
SM1																
RA1																
RA2																
RA3																
NM1																
NM2																
RM1																
NB3																
RB1																
RB2																

On n'observe aucun dépassement de seuil. Tous les échantillons monolithiques caractérisés dans cette étude sont conformes selon les réglementations hollandaises et allemandes. Il est intéressant de noter que cela est le cas de matériaux incluant un ou des granulats dont les relargages sont supérieurs aux seuils définis pour l'essai de percolation à courant ascendant (par exemple, le béton NB2 et l'enrobé NA2 qui sont tous deux composés du sable NS2).

IV.2.3. Comportement à la lixiviation

Les résultats des essais de lixiviation dynamique des surfaces peuvent être analysés afin de mieux comprendre le comportement à la lixiviation des matériaux de construction étudiés.

De la même manière que pour l'essai de percolation à courant ascendant, on observe d'abord l'évolution du pH au cours de l'essai. On détermine ensuite les tendances générales sur les relargages des différentes substances quantifiables.

IV.2.3.1. pH

Le pH des éluats des matériaux monolithiques est principalement lié à la nature du liant utilisé : on s'attend alors à des pH similaires entre les matériaux à base de liant hydrocarboné d'un côté et entre les matériaux à base de liant hydraulique de l'autre. Une variation de pH importante au cours de l'essai peut jouer un rôle sur la vitesse de relargage des espèces, il est donc intéressant d'observer l'évolution du pH des éluats au cours de l'essai de percolation.

IV.2.3.1.a. Matériaux enrobés

Les éluats des matériaux contenant un liant hydrocarboné ont des pH neutres (entre 6 et 8, voir Figure 110). Les enrobés à chaud (NA1 à NA7) et les enrobés à l'émulsion de bitume (RA1 à RA3) sont séparés car on observe des comportements différents dans le relargage des substances pour ces deux catégories.

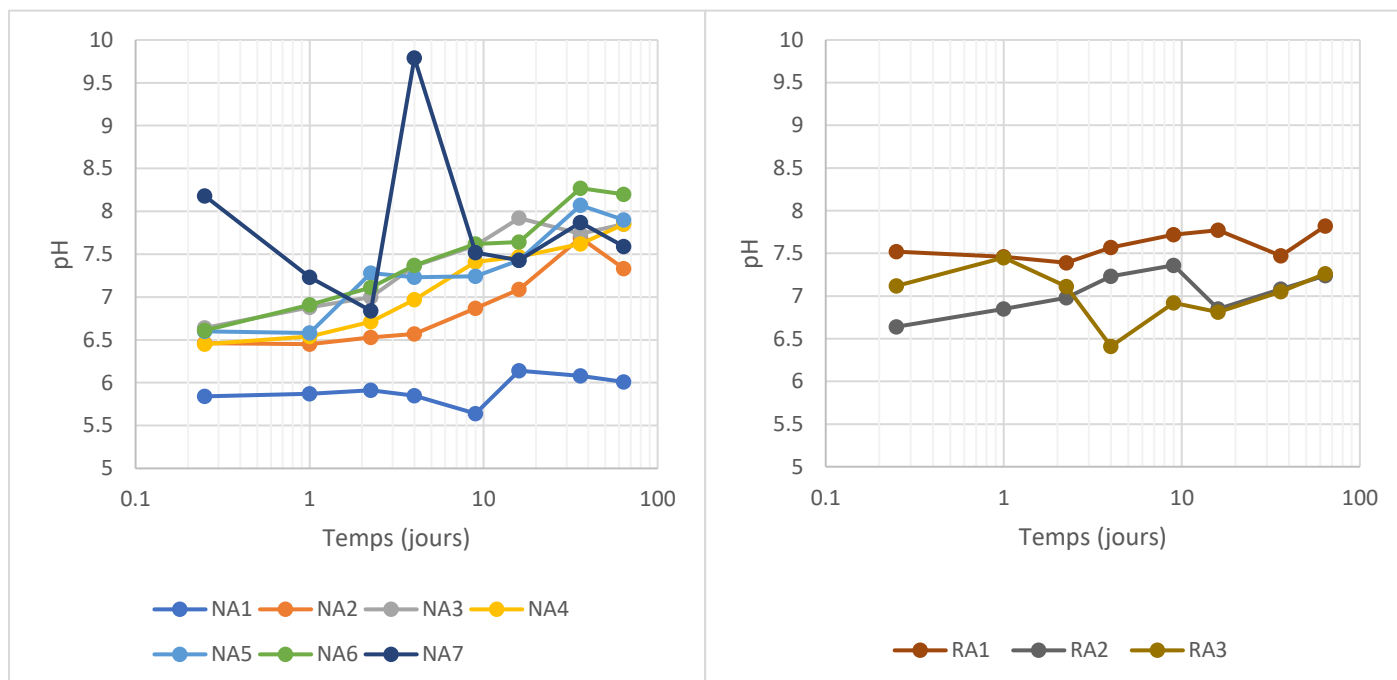


Figure 110 : Evolution du pH au cours de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces - Enrobés

- Enrobés à chaud (à gauche)

Le pH des éluats des enrobés à chaud a tendance à augmenter légèrement au cours de l'essai. Les variations de pH au cours de l'essai se situent autour de 1,5 unité.

Les échantillons contenant le bitume B1 (NA1 et NA2) présentent un écart non négligeable de pH entre eux (jusqu'à 2 unités en fin d'essai). L'échantillon NA1 en particulier présente un pH plus acide (autour de 6) que les autres matériaux à base de liant hydrocarboné. Les granulats utilisés pourraient avoir une influence sur le pH de ces enrobés : en effet, le matériau NA1 contient le granulat NS1, plus acide que tous les granulats utilisés dans les éprouvettes d'enrobé (voir partie 1.).

Les échantillons contenant le bitume B2 (NA3 à NA6) présentent des valeurs proches de pH. Ici, les différents granulats utilisés (granulat naturel NS9 et agrégats d'enrobés RG1 et RG2) ont des pH compris entre 7 et 9, on ne peut donc pas voir une grande différence sur l'influence qu'ils ont sur le pH.

Contrairement aux autres enrobés à chaud, le matériau NA7 (asphalte de trottoir) présente un pH qui diminue en début d'essai. La valeur au 4^{ème} éluat (à 4 jours) anormalement élevée est considérée comme aberrante.

- Enrobés à l'émulsion de bitume (à droite)

Les éluats des enrobés à l'émulsion de bitume ont un pH qui varie légèrement au cours de l'essai (entre 0,5 et 1 unité de pH). Les matériaux RA2 et RA3 (même composition, RA3 a subi un vieillissement) présentent des valeurs de pH proches, ce qui n'indique aucun impact visible du vieillissement accéléré sur le pH.

IV.2.3.1.b. Bétons

Les éluats des bétons sont basiques (autour de 12), comme attendu pour ce type de matériau (voir Figure 111). Le pH est stable au cours de l'essai (variations inférieures à 0,9 unité).

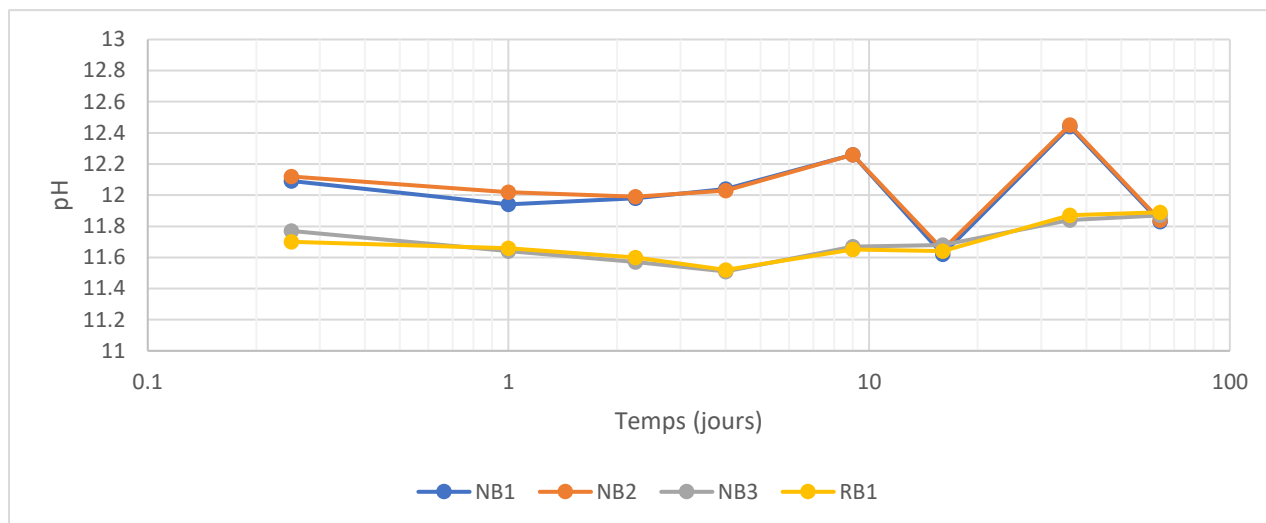


Figure 111 : Evolution du pH au cours de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces - Bétons

Les matériaux NB1 et NB2 (même CEM II C1, granulats différents) présentent des courbes de pH qui se confondent tout au long de l'essai, les granulats ne jouent donc probablement aucun rôle dans le pH de ces bétons, la forte basicité du ciment occultant l'influence relativement faible des granulats. La même observation est faite pour les matériaux NB3 et RB1 (même CEM II C2).

IV.2.3.1.c. MTLH

Les éluats des MTLH présentent des pH basiques compris entre 11 et 12,5 (voir Figure 112). Les pH de ces matériaux est stable au cours de l'essai (variations inférieures à 0,7 unité).

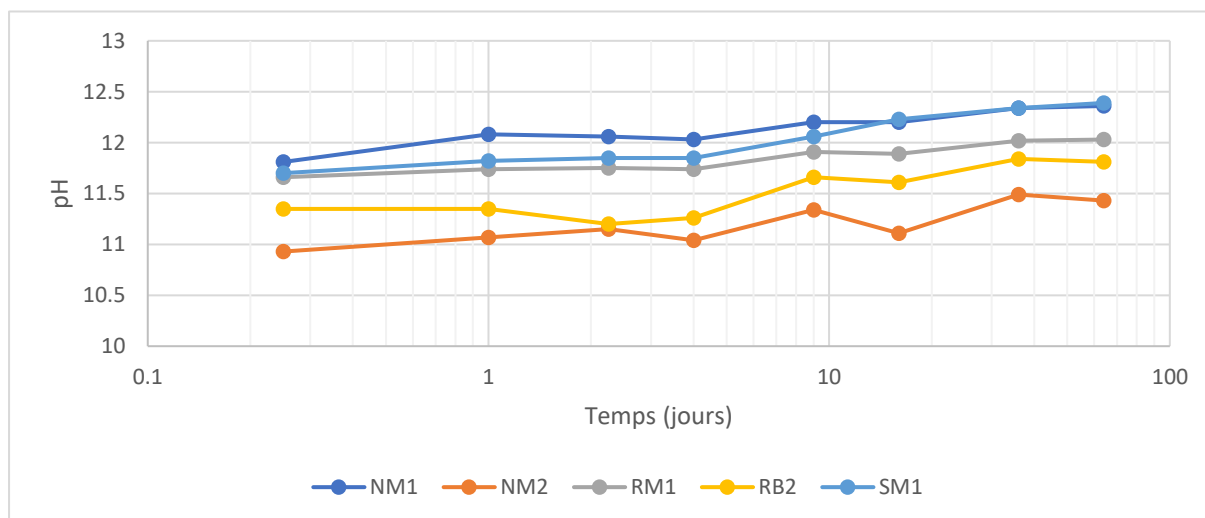


Figure 112 : Evolution du pH au cours de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces - MTLH

Bien qu'ayant le même liant LH2, les matériaux NM2 et RM1 présentent des pH différents : ils sont plus basiques pour RM1. Cela montre l'influence des granulats sur le pH de ces matériaux : en effet, l'échantillon RM1 contient un granulats de béton recyclé (RS1, ayant le pH le plus élevé de tous les granulats caractérisés dans cette étude, voir partie IV.1) qui augmente le pH des éluats du matériau RM1. Dans les MTLH, le dosage en liant est plus faible que dans les bétons. Les granulats sont alors plus accessibles à l'eau, et leur influence sur le pH est plus facilement visible.

IV.2.3.2. Tendances par substance

A partir des résultats de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces, on peut déterminer des tendances générales sur les relargages totaux des différentes substances. Très peu de substances sont quantifiables dans les éluats des éprouvettes, quelle que soit leur nature (béton, enrobé ou MTLH). La faible perméabilité de ces échantillons limite les échanges entre l'eau et le matériau. De plus, l'ajout d'un liant recouvre les granulats par une couche, empêchant l'eau d'entrer en contact direct avec eux.

A la différence de l'essai de percolation à courant ascendant, il n'y a pas de mouvement de l'eau. Les mécanismes principaux régissant le relargage sont donc la diffusion, dont la vitesse est limitée, et les réactions de dissolution/précipitation et d'adsorption/désorption.

De la même manière que pour l'essai de percolation à courant ascendant, on peut essayer de déterminer certaines tendances à partir des valeurs de relargage total. On peut également effectuer des observations graphiques sur les courbes de concentration des éluats et de relargage cumulé. C'est ce que Van der Sloot et Dijkstra [4] expliquent, notamment lorsque les valeurs de pH varient peu (voir Figure 113) :

- Une pente proche de 0,5 pour la courbe de relargage cumulé d'une substance implique un contrôle par la diffusion (en effet, la diffusion évolue en fonction de la racine carrée du temps). Sur la courbe de concentration, cela se traduit par une courbe dont la pente augmente au cours de l'essai.
- Une concentration en rapide décroissance en début d'essai indique le lessivage de la substance, alors présente sous une forme chimique très soluble (et non-réactive dans le système). Cela se traduit par une courbe de relargage cumulé avec une pente inférieure à 0,5. On attend ce résultat en particulier pour les chlorures, généralement présents sous forme de sels.
- Lorsque des concentrations diminuent et tendent vers la limite de quantification on parle alors d'épuisement de la substance : si les conditions ne varient pas drastiquement, la substance ne sera plus relarguée. Cela se traduit par une pente de la courbe de relargage cumulé tendant vers 0.

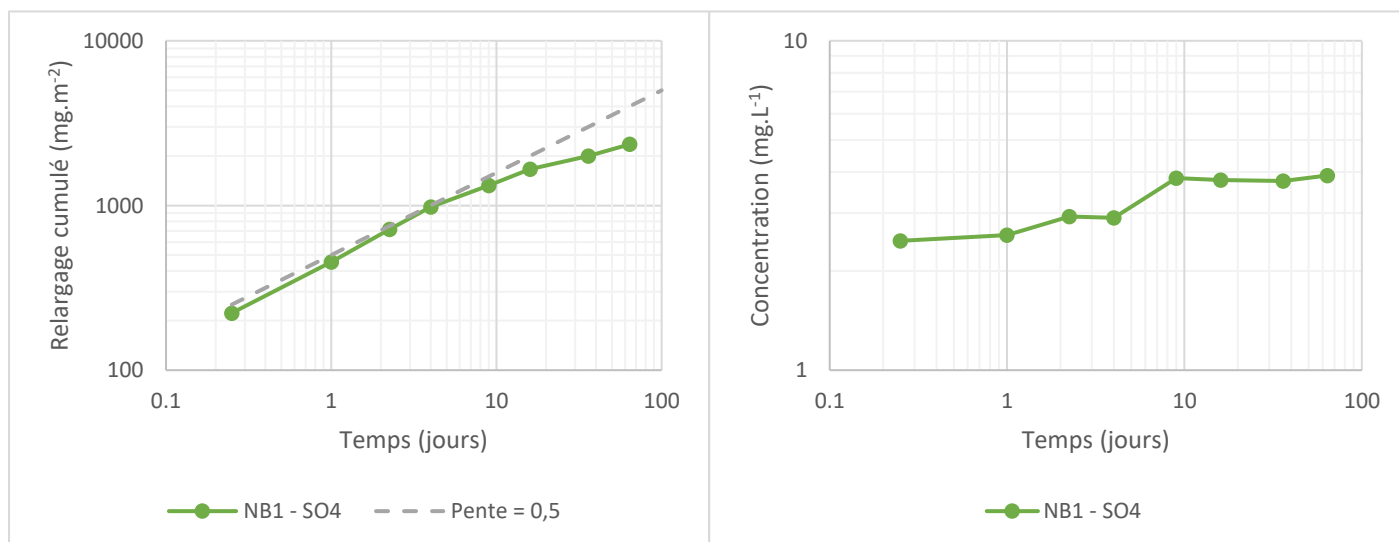


Figure 113 : Exemples de profils de relargage et de concentrations

Des phénomènes de dissolution/précipitation peuvent également avoir lieu. Ils sont cependant généralement plus complexes à déterminer par observation graphique : les hypothèses alors

effectuées de cette manière sur ces phénomènes peuvent être vérifiées à l'aide d'essais de pH-dépendance [116].

IV.2.3.2.a. Baryum

On observe une tendance de relargage uniquement pour les éprouvettes à base de liant hydraulique (bétons et MTLH) lesquelles présentent toutes des relargages quantifiables en baryum. Aucune éprouvette au liant hydrocarboné ne relargue de baryum de manière quantifiable. Ce relargage provient probablement principalement des liants hydrauliques : en effet, lors de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces, l'eau entre en contact direct avec le liant principalement, car celui-ci a tendance à enrober les granulats, formant une couche séparant le lixiviant du granulat. De plus, nous avons vu dans le Chapitre III que les liants hydrauliques utilisés contiennent des quantités non négligeables de baryum (c'est le cas des matériaux NB1, NB2, NB3, RB1, NM1, NM2 et RM1).

Ces relargages en baryum sont plus élevés dans les éprouvettes de béton NB1 et NB2 contenant le même CEM II C1 (autour de 110 mg.m^{-2} de baryum relargué pour ces éprouvettes contre 20 à 70 mg.m^{-2} pour les autres) (voir Figure 114).

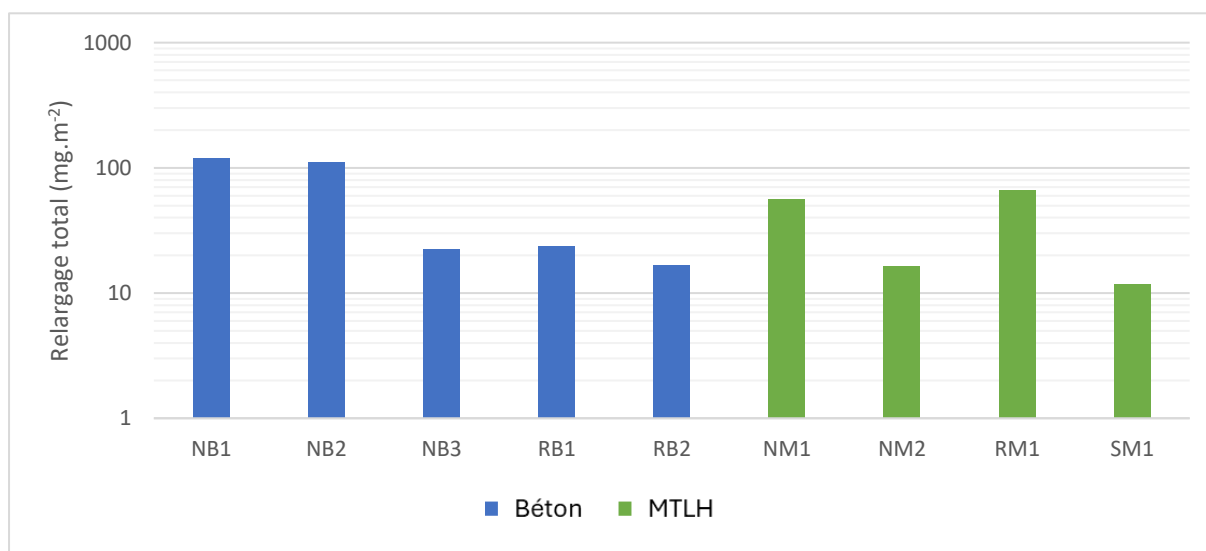


Figure 114 : Relargages totaux en baryum

De plus, ces échantillons présentent tous des profils de concentrations en baryum similaires (voir Figure 115) : on observe une augmentation de la concentration entre les deux premiers éluats, puis les concentrations diminuent légèrement entre le deuxième et le quatrième éluat (sauf pour SM1 dont la concentration en baryum continue d'augmenter). Enfin, les concentrations augmentent jusqu'à la fin de l'essai et tendent vers une stabilisation.

La forte proximité des résultats entre NB1 et NB2 (même CEM II C1, granulats différents), et entre NB3 et RB1 (même CEM II C2, granulats différents) appuie l'hypothèse que le liant est la principale source d'où provient le baryum relargué pour les bétons. A l'inverse, les résultats varient plus entre NM2 et RM1 (même liant LH2, granulats différents), indiquant que pour les MTLH, les granulats jouent quand même un rôle non négligeable sur le relargage du baryum. Cela s'explique notamment par la quantité de liant qui est moindre dans un MTLH par rapport à un béton.

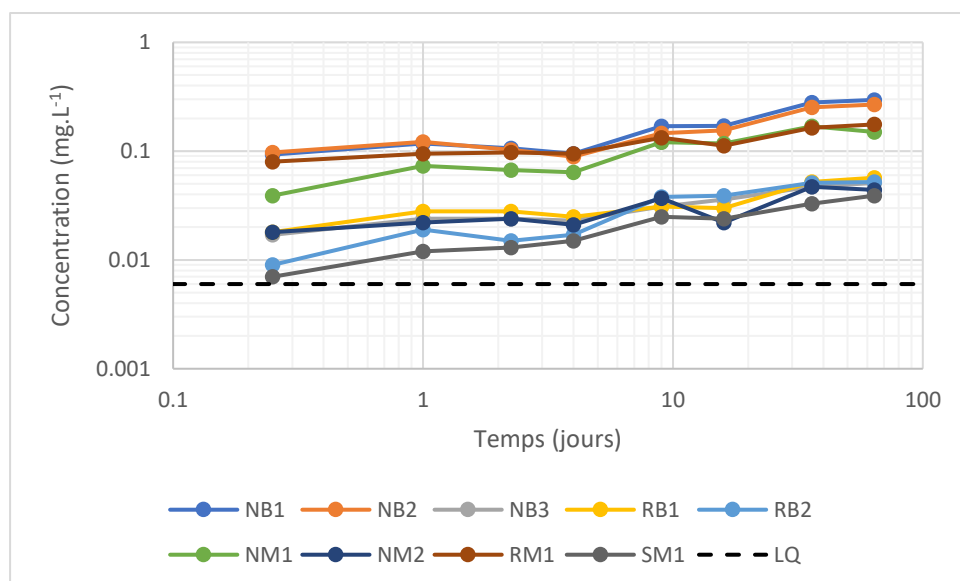


Figure 115 : Profils de concentrations en baryum

IV.2.3.2.b. Zinc

Des relargages en zinc sont quantifiés pour 13 éprouvettes sur 19 (on ne les quantifie pas dans les éprouvettes NA7, NB3, RB1, RB2, NM2 et RM1). Les éprouvettes d'enrobés relarguent des quantités légèrement plus élevées que les éprouvettes à base de liant hydraulique (voir Figure 116). Aucun profil de concentrations commun n'est identifié.

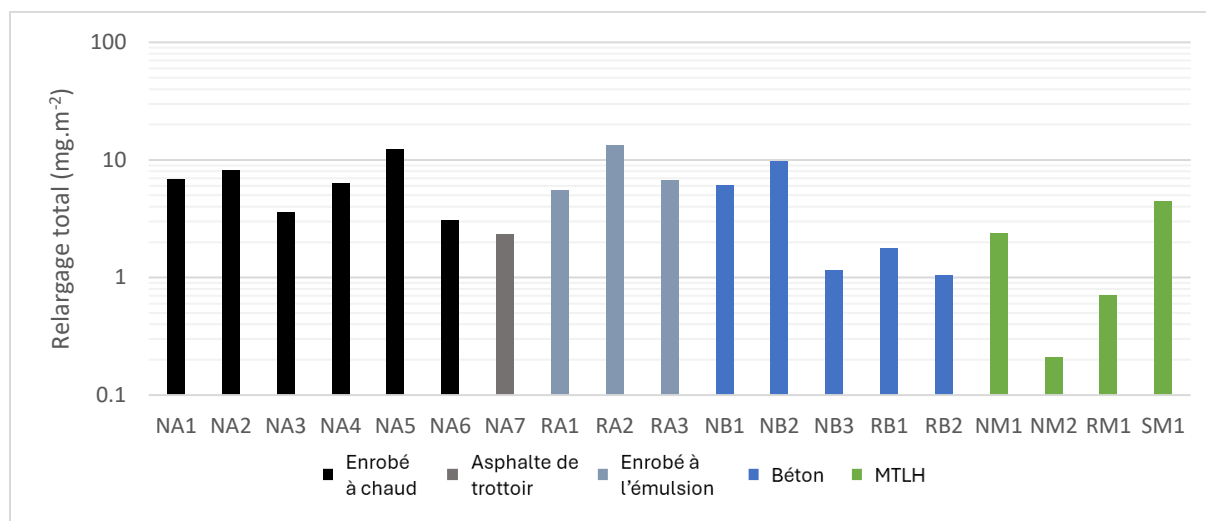


Figure 116 : Relargages totaux en zinc

IV.2.3.2.c. Chlorures

La majorité des échantillons monolithiques présentent des relargages quantifiables en chlorures. Les MTLH NM1 et NM2 contenant uniquement des granulats naturels (NS11) présentent des relargages trop faibles pour être quantifiés. Les enrobés au bitume à l'émulsion semblent relarguer de plus grandes quantités de chlorures que les enrobés à chaud (voir Figure 117). Pour les matériaux liés avec un liant hydraulique, la présence d'un granulat recyclé semble augmenter le relargage des chlorures (à l'exception de RB1). Les relargages en chlorures les plus élevés sont ceux des MTLH contenant des granulats recyclés ou le sédiment et ceux du béton routier RB2.

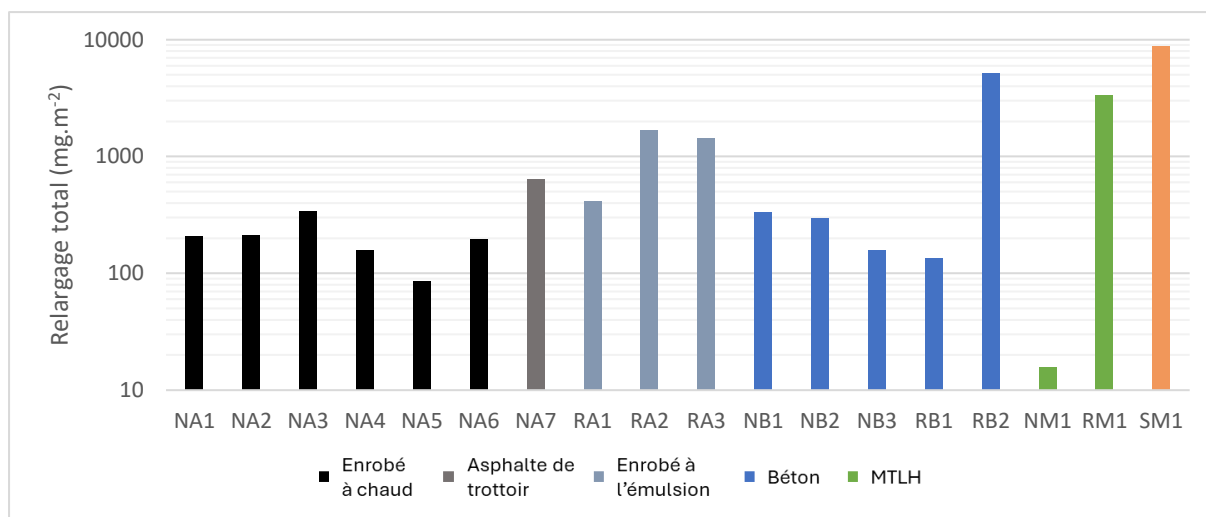


Figure 117 : Relargages totaux en chlorures

En s'intéressant aux concentrations au cours de l'essai, on observe deux comportements différents communs à plusieurs échantillons (voir Figure 118).

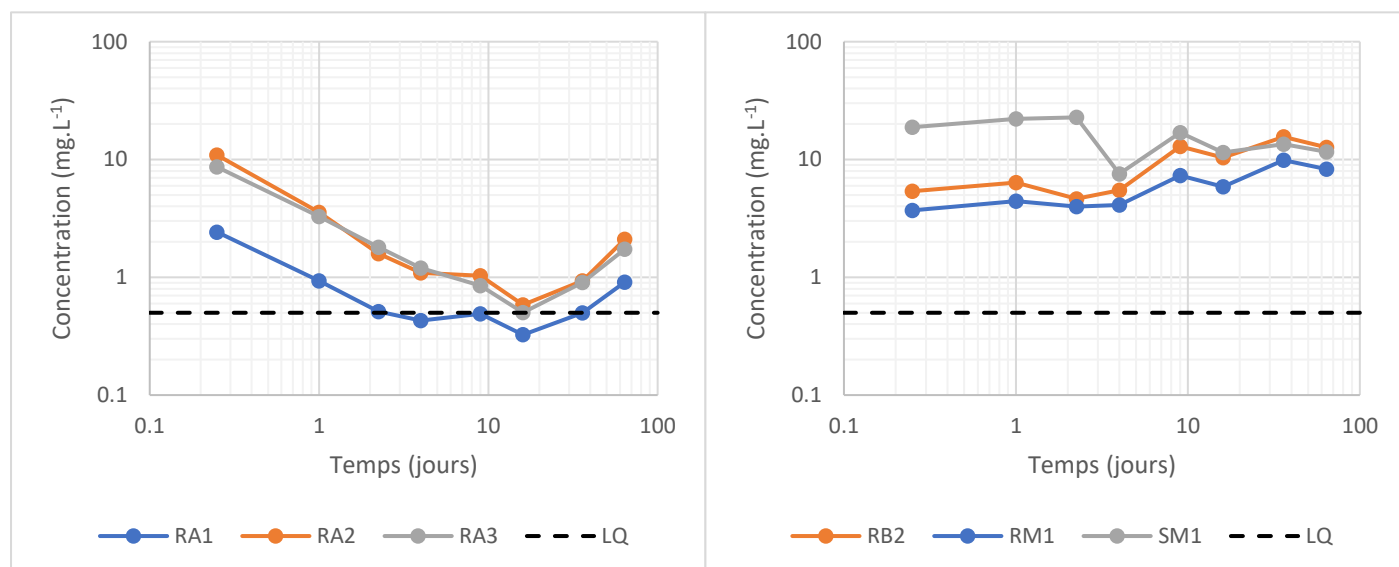


Figure 118 : Profils de concentrations en chlorures

Le premier (en haut à gauche), qui ne concerne que les éprouvettes d'enrobé à l'émulsion, montre un lessivage en début d'essai jusqu'au sixième éluat (16 jours), puis un relargage contrôlé par la diffusion sur la fin de l'essai.

Le deuxième profil (en haut à droite) concerne les MTLH contenant des granulats recyclés ou le sédiment et le béton routier RB2. On observe un relargage stable sur les premiers éluats (l'échantillon SM1 présentant des concentrations nettement plus importantes sur cette période), correspondant à un lessivage modéré des chlorures présents en surface et proche de la surface, puis une augmentation des concentrations du 4^{ème} au 5^{ème} éluat. Une légère diminution a lieu entre le 5^{ème} et le 6^{ème} éluat, puis les concentrations augmentent et se stabilisent en fin d'essai.

Les concentrations en chlorures des éluats de tous les matériaux monolithiques ne comportant que des granulats naturels et du béton RB1 ne sont pas représentées. Cela est lié aux faibles relargages en chlorures observés depuis ces matériaux.

IV.2.3.2.d. Sulfates

Tous les échantillons monolithiques présentent des relargages quantifiables en sulfates (voir Figure 119). Les matériaux contenant un liant hydraulique ont des relargages plus importants que ceux contenant un liant hydrocarboné. De même que pour les chlorures, les relargages les plus élevés sont observés pour les MTLH contenant un granulat recyclé ou le sédiment.

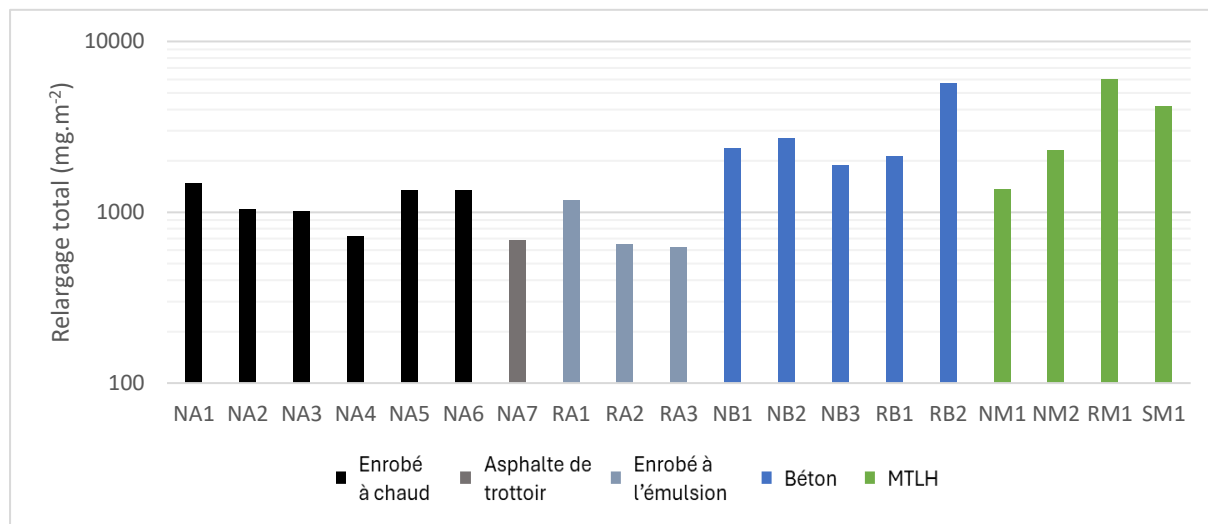


Figure 119 : Relargages totaux en sulfates

Lorsqu'on s'intéresse aux concentrations au cours de l'essai, on remarque quatre tendances (voir Figure 120).

La première (en haut à gauche) concerne les matériaux NB1 et NB2 (même CEM II C1, granulats différents). On observe une augmentation progressive des concentrations en sulfates jusqu'au 5^{ème} éluat (à 9 jours) indiquant un relargage contrôlé par la diffusion dans cette période, puis une stabilisation jusqu'à la fin de l'essai indiquant un relargage contrôlé par la dissolution des espèces sulfatées.

Le deuxième profil (en haut à droite) concerne les matériaux NB3, RB1 (même CEM II C2, granulats différents) et les matériaux enrobés au bitume à émulsion RA1, RA2 et RA3. On observe d'abord une diminution dans les premiers éluats, indiquant un lessivage des sulfates en surface, puis une stabilisation des concentrations sur le reste de l'essai, indiquant un contrôle par la solubilité. Pour RA2 et RA3, on observe une augmentation des concentrations du 4^{ème} au 5^{ème} éluat, peut-être associée à de la diffusion.

La troisième tendance (en bas à gauche) correspond aux MTLH. On observe une légère augmentation des concentrations entre le 1^{er} et le 2^{ème} éluat puis une stabilisation sur le reste de l'essai indiquant un contrôle par la dissolution. L'échantillon NM2 présente des concentrations stables dès le début de l'essai et une variation particulière entre le 6^{ème} et le 8^{ème} éluat.

La quatrième tendance (en bas à droite) concerne les enrobés BBSG (NA1 à NA6). On observe des concentrations stables au cours de l'essai (avec une légère augmentation pour NA1 en fin d'essai), indiquant un relargage contrôlé par la dissolution.

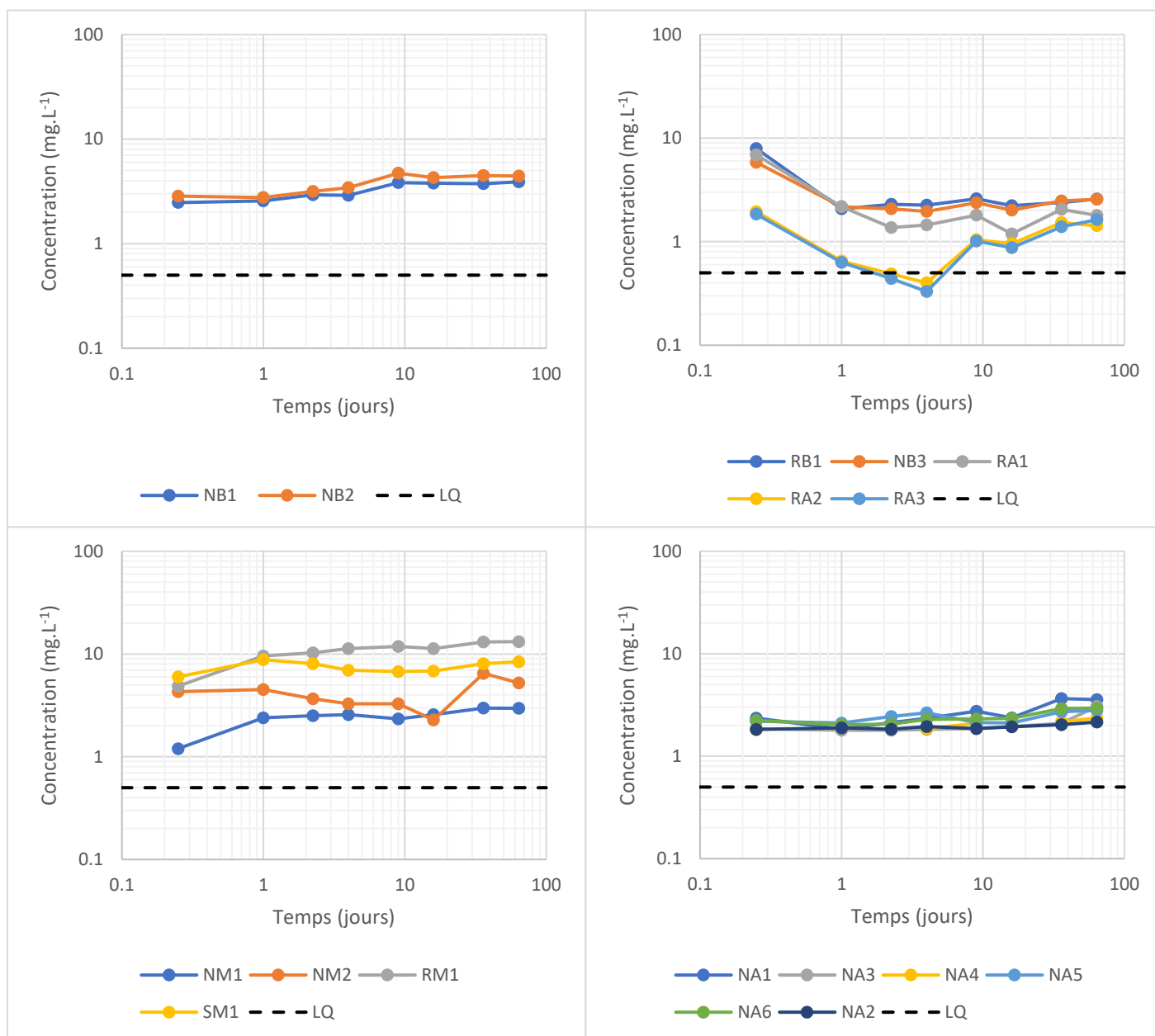


Figure 120 : Profils de concentrations en sulfates

Les concentrations en sulfates des éluats des matériaux NA7 et RB2 ne sont pas représentées.

IV.2.4. Principaux mécanismes de relargage attribuables aux matériaux testés

En annexe B de la norme NF EN 16637-2 [46], une méthode est proposée pour déterminer les mécanismes prépondérants à l'origine du relargage de chaque substance. Un schéma de la procédure est présenté à la Figure 121.

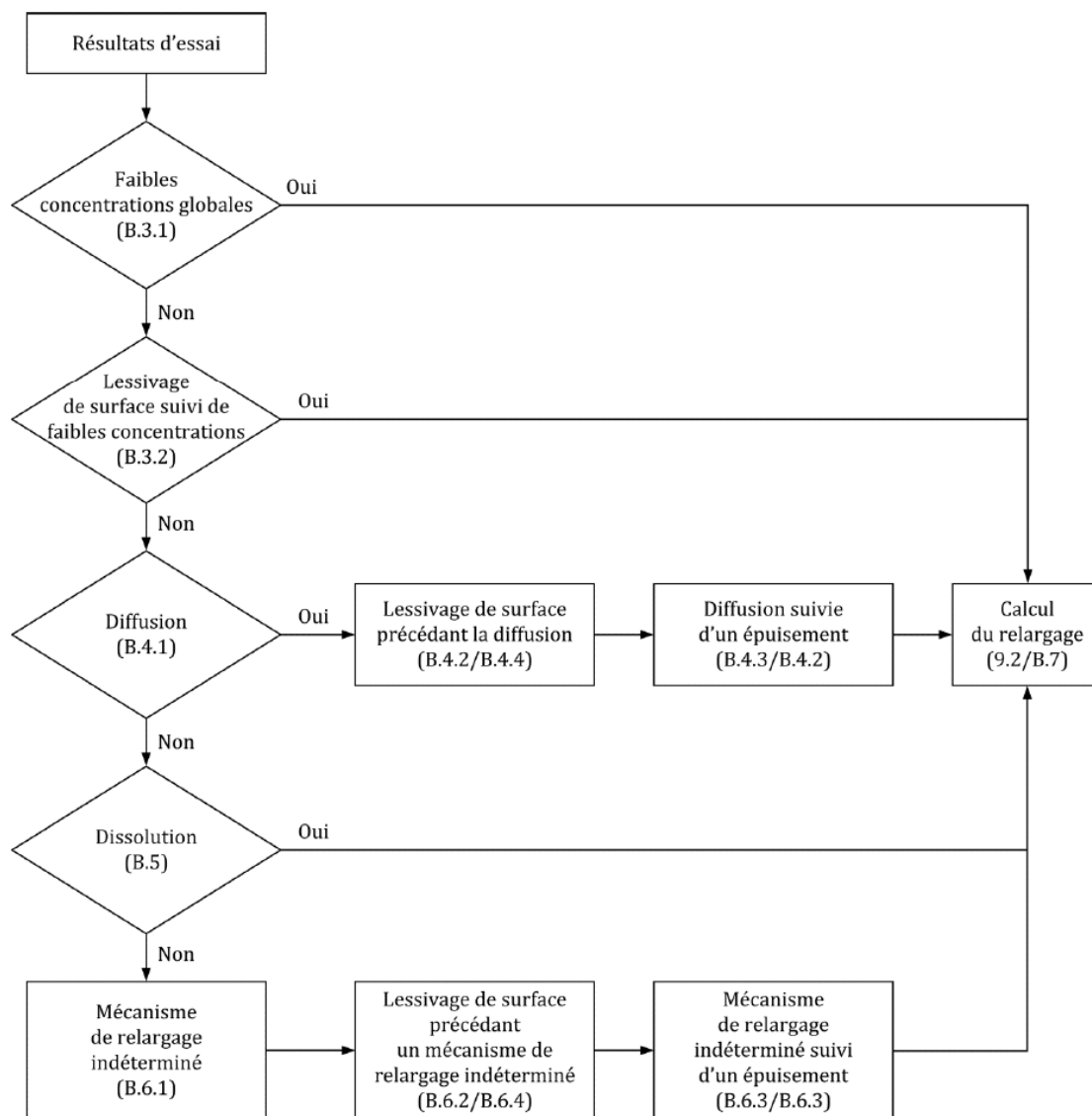


Figure 121 : Schéma de la méthode de détermination des mécanismes de relargage prépondérants (annexe B de la norme NF EN 16637-2)

Contrairement à la procédure similaire disponible dans la norme de l'essai de percolation, toutes les étapes de cette méthode correspondent à des calculs sur les résultats de relargage, ce qui permet une meilleure détermination des mécanismes de relargage prépondérants. Le détail de ces calculs est disponible dans l'annexe B de la norme.

Cette méthode est utilisée dans le cadre de cette étude. Le Tableau 40 synthétise les mécanismes de relargage principaux obtenus de cette manière (seuls les éléments pour lesquels au moins un relargage est quantifié sont représentés). L'attribution des numéros se fait selon le schéma de la méthode :

- 1 : Faibles concentrations globales, les résultats sont trop proches ou inférieurs à la LQ, ce qui rend difficile l'interprétation des données ;
- 2 : Lessivage de surface suivi de faibles concentrations, la substance se trouve principalement à la surface de l'éprouvette (cas de certains sels) et est donc évacuée dès les premiers éluats ;
- 3 : Diffusion, le relargage de la substance est limité par les phénomènes de diffusion ayant lieu au sein de l'éprouvette ;
- 4 : Lessivage de surface précédant la diffusion, une partie de la substance se situe à la surface de l'éprouvette et est donc rapidement relarguée dans les premiers éluats, puis laisse la place au relargage par diffusion de la partie de la substance se situant à l'intérieur de l'éprouvette ;
- 5 : Diffusion suivie d'un épuisement, le relargage de la substance est contrôlé par la diffusion au cours de l'essai jusqu'à ce qu'elle ne soit plus solubilisée, les concentrations tendent alors vers la LQ en fin d'essai ;
- 6 : Dissolution, le relargage de la substance est contrôlé par les phénomènes de dissolution/précipitation et est donc limité par la solubilité de l'espèce concernée ;
- 7 : Mécanisme de relargage indéterminé, l'étude numérique des données ne permet pas de déterminer de mécanisme de relargage prépondérant ;
- 8 : Lessivage de surface précédant un mécanisme de relargage indéterminé, une partie de la substance se situe à la surface de l'éprouvette et est éliminée dès les premiers éluats, puis son relargage est effectué de manière indéterminée ;
- 9 : Mécanisme de relargage indéterminé suivi d'un épuisement.

Tableau 40 : Mécanismes de relargage prépondérants selon la méthode (case grise : valeur inférieure à la LQ)

	Ba	Cr	Cu	Mo	Ni	Zn	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
NB1	3	1	1	1	1	3, 4	3, 5	3
NB2	3	1	1	1	1	7	7	3
NA1	1	1	1	1	3, 5	7	3, 5	3, 5
NA2	1	1	1	1	3, 5	7	7	7
NA3	1	1	1	1	1	7	7	3
NA4	1	1	1	1	1	7	7	7
NA5	1	1	1	1	1	7	3, 4, 5	3
NA6	1	1	1	1	1	7	7	3
NA7	1	1	1	1	1	1	3	7
SM1	3	3, 5	7	7	7	7	7, 9	3
RA1	1	1	1	1	1	7	7	3, 4, 5
RA2	1	1	1	1	1	7	7	3, 4
RA3	1	1	1	1	1	7, 8	7, 8	7, 8
NM1	3, 5	3	1	1	1	7	3	3
NM2	3	1	1	1	1	1	3, 5	7, 9

RM1	3	1	1	1	1	1	3, 5	3
NB3	3	1	1	1	1	1	6	3
RB1	3	1	1	1	1	1	3, 5	3, 4
RB2	3	1	1	1	1	1	3, 5	3, 5

On voit qu'un nombre non négligeable de mécanismes restent indéterminés (numéro 7). La plupart des mécanismes déterminés correspondent à de la diffusion (accompagnée ou non d'un lessivage et/ou d'un épuisement). Contrairement aux conclusions tirées précédemment des observations sur les courbes de concentrations, on n'observe pas de contrôle par la solubilité, à l'exception des chlorures pour l'échantillon NB3. Une autre limite de cette méthode est qu'elle ne permet pas de déterminer lorsqu'une association de contrôle différée par la diffusion et de contrôle par la dissolution a lieu.

IV.2.5. Conclusions

La mise en place de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces au L2MGC a été effectuée au cours de cette thèse.

A l'instar de ceux issus des essais de percolation à courant ascendant, les résultats des essais de lixiviation dynamique des surfaces nous renseignent de plusieurs manières sur le comportement à la lixiviation des éprouvettes étudiées. D'abord, la comparaison aux seuils réglementaires a permis d'étudier la conformité environnementale des matériaux. On n'observe aucun dépassement de seuil sur les 19 matériaux caractérisés.

Les données de chaque éluat permettent également d'émettre des hypothèses et conclusions quant aux mécanismes de relargages principaux qui ont lieu pour chaque substance. On observe alors des relargages similaires sur plusieurs matériaux. Ces similarités indiquent des mécanismes identiques entre les échantillons, mais peuvent aussi être associées à des spéciations proches entre les deux matériaux pour les substances en question. Des essais de caractérisation physico-chimique sur chacun des matériaux seraient alors nécessaires pour valider les hypothèses posées.

Les matériaux monolithiques étudiés dans cette thèse comportent des granulats qui ont été caractérisés par percolation à courant ascendant, il serait donc intéressant de comparer les résultats des deux essais. La partie IV.4 permet d'effectuer des conclusions sur la mise en relations des deux essais.

Enfin, en s'aidant des outils fournis par la norme, les mécanismes de relargages principaux sont déterminés numériquement pour chaque substance dans chaque matériau.

IV.3. Essais de lixiviation en batch

Les résultats de relargage détaillés issus des essais de lixiviation en batch sont présentés en Annexe A. Contrairement aux essais précédents, l'essai de lixiviation en batch est un essai de conformité, et n'est utile que pour vérifier la conformité environnementale des matériaux. On n'en tire donc qu'une valeur de relargage total en mg.kg^{-1} au rapport $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$.

De la même manière que pour les essais de lixiviation précédents, l'essai de lixiviation en batch a d'abord été mis en place au laboratoire, puis une fois validé, tous les granulats et monolithes (concassés afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 10 mm) ont été caractérisés de cette manière.

Les résultats de ces essais sont comparés avec ceux des essais dits longs (essai de percolation à courant ascendant et essai de lixiviation dynamique des surfaces) dans le Chapitre V.

IV.3.1. Validation de l'essai

La mise en place et la première réalisation de l'essai au laboratoire L2MGC ont été effectuées dans le cadre de cette thèse. Afin de vérifier la bonne mise en place de la méthode, des essais de validation ont été réalisés. Ces essais portent sur les sables naturels NS1 et NS2 caractérisés avec la même méthode par le même laboratoire accrédité que pour les deux autres essais de lixiviation. Les valeurs de reproductibilité (comparaison entre les résultats obtenus par les deux laboratoires pour un même matériau) et de répétabilité (comparaison entre les résultats obtenus au L2MGC pour un même matériau) sont alors comparées à celles indiquées par les normes de la série NF EN 12457 [52]. Si les valeurs expérimentales de reproductibilité et de répétabilité sont inférieures, on considère que l'essai est bien mis en place.

IV.3.1.1. Reproductibilité

La Figure 122 présente les résultats de reproductibilité pour les échantillons NS1 et NS2. Seuls les éléments pour lesquels au moins une valeur est supérieure à la limite de quantification (LQ) sont représentés.

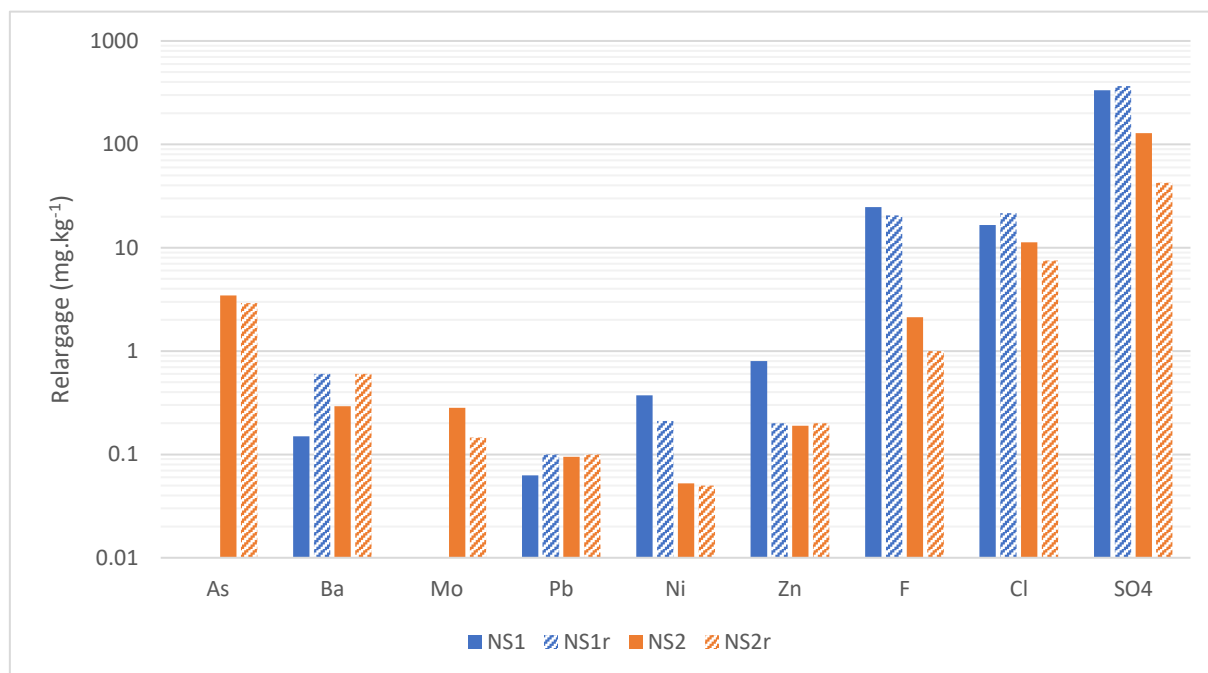


Figure 122 : Résultats des essais de reproductibilité
NS1, NS2 : L2MGC ; NS1r, NS2r : laboratoire accrédité

On observe des valeurs proches entre les deux laboratoires pour chaque matériau, à l'exception du baryum, pour lequel les valeurs indiquées par le laboratoire accrédité se situent en dessous des limites de quantification et sont donc majorées à 0,6 mg.kg⁻¹ ; et du zinc pour le matériau NS1 où la valeur du laboratoire accrédité est moins importante que la valeur obtenue dans le cadre de cette thèse.

On tire alors de ces valeurs des écarts-types relatifs, afin de pouvoir les comparer avec les limites de reproductibilité présentes dans la norme (voir Tableau 41). Les valeurs tirées de la norme correspondent à celles du sol contaminé, qui est le matériau le plus proche des granulats naturels étudiés ici parmi ceux proposés par la norme.

Tableau 41 : Ecart-types relatifs de reproductibilité (ET_R)

	ET_R NS1	ET_R NS2	Limite de reproductibilité
Sb	< LQ	< LQ	N/A
As	< LQ	12%	82%
Ba	< LQ	< LQ	N/A
Cd	< LQ	< LQ	47%
Cr	< LQ	< LQ	N/A
Cu	< LQ	< LQ	N/A
Hg	< LQ	< LQ	N/A
Mo	< LQ	45%	N/A
Pb	< LQ	4%	21%
Ni	39%	< LQ	41%
Se	< LQ	< LQ	N/A
Zn	85%	4%	N/A
F ⁻	13%	51%	N/A
Cl ⁻	18%	29%	N/A
SO ₄ ²⁻	7%	71%	N/A

Pour le sol contaminé, la norme ne propose des valeurs de limite de reproductibilité que pour cinq substances (dont le cobalt non étudié dans cette thèse). Pour toutes ces substances, les valeurs obtenues sur les matériaux NS1 et NS2 sont inférieures à celles de la norme. Il est important de remarquer la valeur importante pour le zinc dans le matériau NS1 (85%).

IV.3.1.2. Répétabilité

La Figure 123 présente les résultats de répétabilité pour les matériaux NS1 et NS2. Pour chacun des matériaux, 4 échantillons sont caractérisés. Seuls les éléments pour lesquels au moins une valeur est supérieure à la LQ sont représentés.

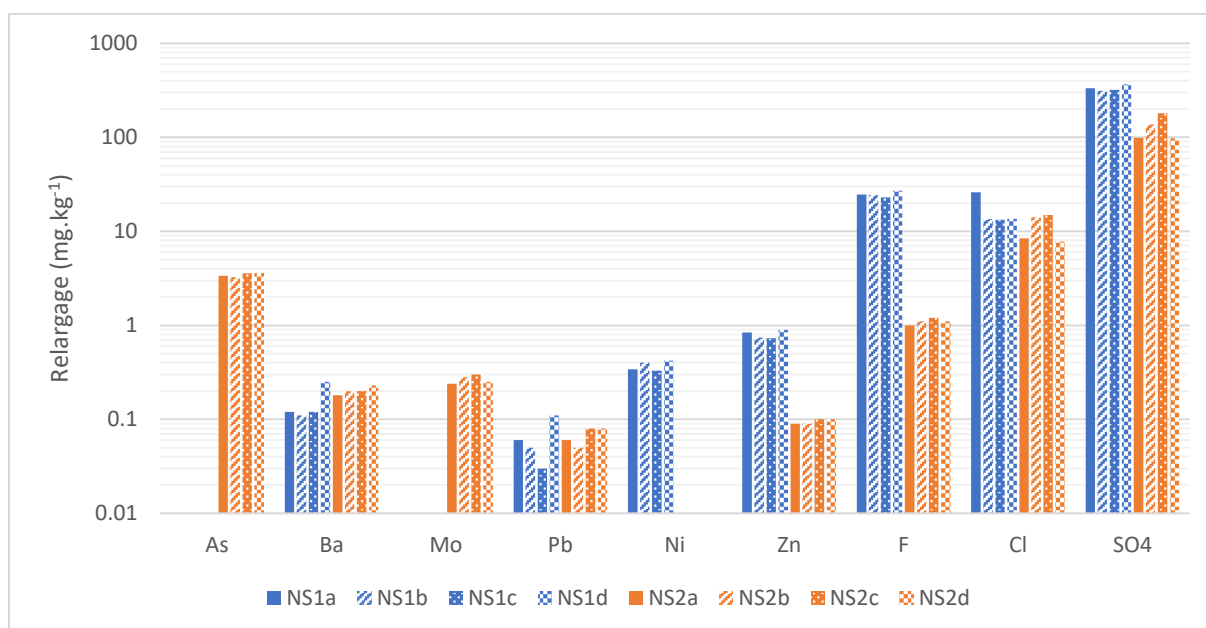


Figure 123 : Résultats des essais de répétabilité

Les valeurs de relargage semblent proches pour un même matériau sauf pour le plomb où une plus forte dispersion des résultats est observée. Les quantités de sulfates relarguées pour le matériau NS2 semblent aussi fluctuer.

On extrait des écarts-types relatifs de ces résultats, que l'on compare ensuite avec les valeurs données par la norme (voir Tableau 42).

Tableau 42 : Ecart-types relatifs de répétabilité (ET_r)

	ET_r NS1	ET_r NS2	Limite de répétabilité
<i>Sb</i>	< LQ	< LQ	N/A
<i>As</i>	< LQ	5%	10%
<i>Ba</i>	45%	10%	N/A
<i>Cd</i>	< LQ	< LQ	11%
<i>Cr</i>	< LQ	< LQ	N/A
<i>Cu</i>	< LQ	< LQ	N/A
<i>Hg</i>	< LQ	< LQ	N/A
<i>Mo</i>	< LQ	10%	N/A
<i>Pb</i>	54%	22%	14%
<i>Ni</i>	12%	< LQ	12%
<i>Se</i>	< LQ	< LQ	N/A
<i>Zn</i>	10%	6%	N/A
<i>F⁻</i>	7%	7%	N/A
<i>Cl⁻</i>	38%	33%	N/A
<i>SO₄²⁻</i>	7%	31%	N/A

A l'exception du plomb pour lequel on observe des valeurs d'écarts-types supérieures à la limite de répétabilité fournie par la norme, on observe des valeurs inférieures sur les éléments comparés.

Au vu des valeurs obtenues, deux valeurs de relargage sont considérées significativement différentes lorsqu'un facteur supérieur à 2 les sépare.

IV.3.2. Comparaison aux seuils

L'essai de lixiviation en batch sert principalement à vérifier la conformité environnementale des matériaux caractérisés. Pour cela on compare les résultats de relargage total obtenus aux seuils français adaptés à chaque matériau, présentés dans le Chapitre II et disponibles dans les guides routiers d'acceptabilité environnementale [28], [78], [94]. Pour rappel, ces seuils ne s'appliquent qu'aux matériaux alternatifs et non aux matériaux naturels, mais, faute de seuils existant pour ces matériaux, ils ont tout de même été comparés aux résultats. Les Tableaux 43 à 45 présentent un traitement simplifié des résultats par comparaison aux seuils : une case grise indique un résultat inférieur à la LQ, une case blanche indique un résultat supérieur à la LQ mais inférieur au seuil, et une case orange indique un résultat supérieur au seuil.

Tableau 43 : Résultats des essais de lixiviation en batch : granulats naturels, comparaison aux seuils
 Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils de comparaison sont issus du guide routier pour les matériaux alternatifs [28]

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
NS1															
NS2															
NS3															
NS4															
NS5															
NS6															
NS7															
NS8															
NS9															
NS10															
NS11															
NG1															
NG2															
NG3															
NG4															
NG5															
NG6															
NG7															
NG8															
NG9															
NG11															

Tableau 44 : Résultats des essais de lixiviation en batch : granulats alternatifs, comparaison aux seuils
 Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils de comparaison sont issus du guide routier pour les matériaux de déconstruction du BTP [94] pour les granulats recyclés, et du guide routier pour les MIDND [78] pour les MIDND

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
RS1															
RS2															
RG1															
RG2															
RG3															
RG4															
RG5															
RG6															
RG7															
RG8															
RG9															
RG10															
RG11															
RG12															
RG13															
RG14															
RG15															
SG1															
AG1															
AG2															
AG3															
AG4															

Tableau 45 : Résultats des essais de lixiviation en batch : matériaux monolithiques concassés, comparaison aux seuils
 Gris : valeur inférieure à la LQ ; Blanc : valeur supérieure à la LQ et inférieure aux seuils ; Orange : valeur supérieure à au moins un seuil. Les seuils de comparaison sont issus du guide routier pour les matériaux alternatifs [28].

	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Ni	Se	Zn	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
NB1															
NB2															
NA1															
NA2															
NA3															
NA4															
NA5															
NA6															
SM1															
RA1															
RA2															
RA3															
NM1															
NM2															
RM1															
NB3															
RB1															
RB2															
NA7															

La majorité des échantillons ne présente pas de dépassement de seuils. Deux granulats naturels (NS2 et NG1), deux granulats recyclés (RG4 et RG9), le sédiment (SG1) et trois MIDND (AG2, AG3 et AG4) dépassent un ou des seuils. Aucun matériau monolithique ne dépasse de seuils.

IV.3.3. Comportement à la lixiviation

Pour effectuer l'essai de lixiviation en batch selon la norme NF EN 12457-4, il est nécessaire de réduire la granulométrie en-dessous de 10 mm. Ainsi, les fractions supérieures à 10 mm de toutes les graves et gravillons ont été récupérées par tamisage puis concassées grossièrement jusqu'à obtention d'une granulométrie inférieure à 10 mm. Cette étape préalable à l'essai crée de nouvelles surfaces fraîches accessibles directement au lixiviant et une surface spécifique plus importante. On peut donc s'attendre à des relargages plus importants que ce qu'on obtiendrait en utilisation réelle du matériau.

On utilise ici un rapport L/S = 10 L.kg⁻¹, ce qui facilite les comparaisons des résultats avec ceux de l'essai de percolation à courant ascendant, pour lequel le rapport L/S total est égal. Cependant, le fait d'appliquer ce rapport en une étape seulement (contrairement à l'essai de percolation où on l'applique en 7 étapes) induit inévitablement une perte de précision sur le résultat final.

IV.3.3.1. Influence de la granulométrie

De la même manière que pour les résultats des essais de percolation à courant ascendant, on peut observer l'influence de la granulométrie des granulates sur les résultats des essais de lixiviation en batch. Les résultats de relargage pour les couples NS6/NG6, NS11/NG11, RG6/RG7, RS1/RG12 et RS2/RG14 sont présentés dans la Figure 124.

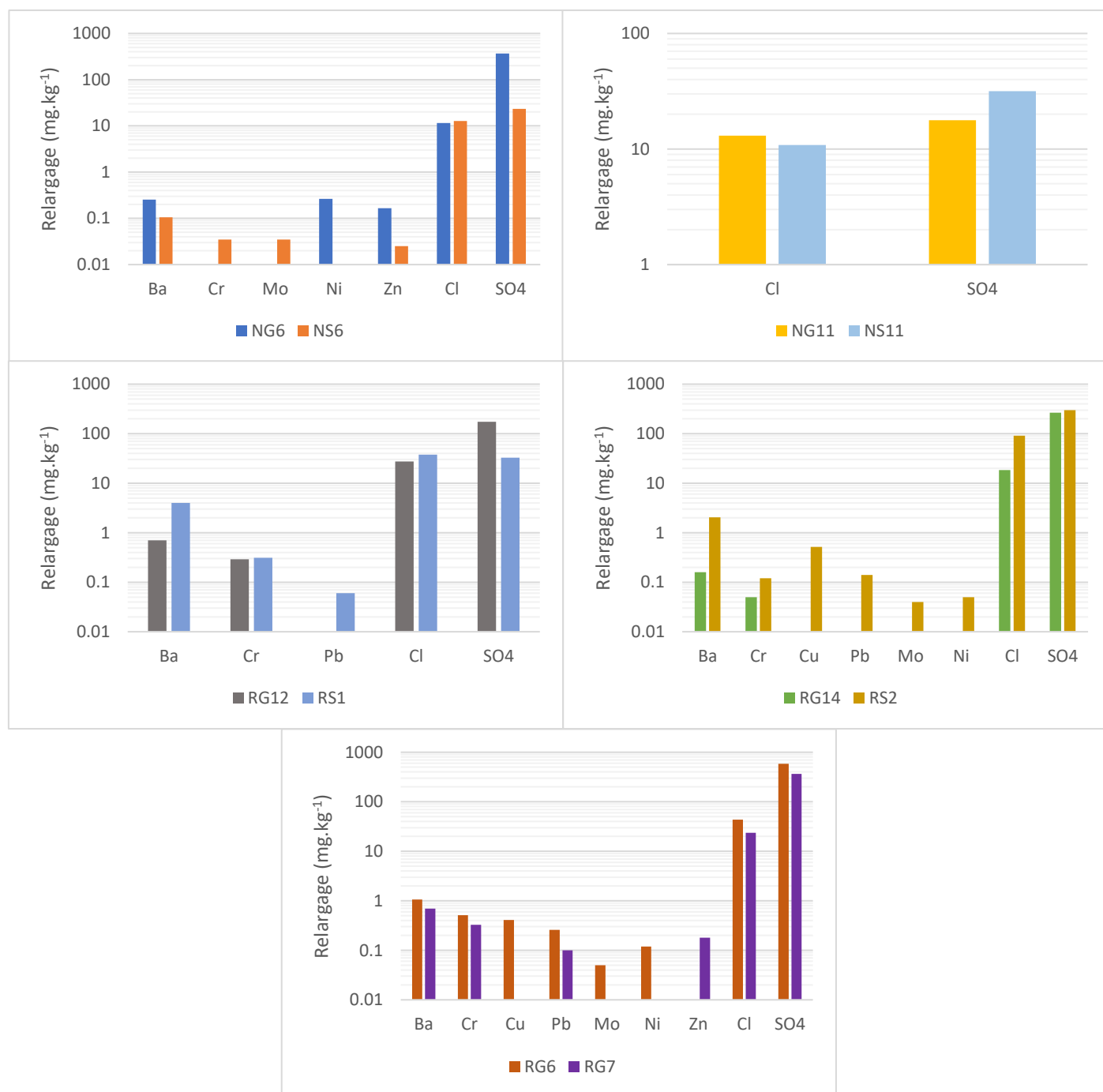


Figure 124 : Influence de la granulométrie - relargages totaux

Pour les matériaux NS6/NG6, on observe des relargages plus importants pour la grave NG6, en baryum, en nickel, en zinc et en sulfates. Des relargages en chrome et en molybdène sont quantifiables pour NS6 (absents pour NG6) et les relargages en chlorures sont similaires. On s'attend normalement à obtenir des quantités relarguées plus importantes pour le sable (surface spécifique plus importante). La création de nouvelles surfaces fraîches lors du concassage de la grave pour obtenir une granulométrie inférieure à 10 mm semble entraîner un relargage plus intense pour certains éléments depuis la grave.

Pour les matériaux NS11/NG11, on n'observe que peu de relargages (en chlorures et sulfates), et les relargages observés sont similaires entre les deux échantillons.

Pour les matériaux recyclés (RS1/RG12, RS2/RG14, RG6/RG7), on observe des relargages généralement plus importants pour le sable (ou la fraction comportant du sable comme RG6). Pour ces matériaux, il semblerait que la réduction granulométrique par concassage n'induit pas des relargages plus importants que ceux des sables. Cela est cohérent avec l'hétérogénéité des matériaux recyclés : les différentes fractions granulométriques ont des compositions différentes, et les fractions plus fines (donc non concassées dans le processus de préparation de l'échantillon soumis à essai) sont généralement celles qui comportent le plus d'éléments métalliques en traces.

IV.3.3.2. Apport des liants

La fabrication d'éprouvettes à partir de granulats et de liants (hydrauliques ou hydrocarbonés) permet habituellement de réduire les relargages observés depuis les granulats seuls. Il est important de rappeler que les relargages obtenus par essai de lixiviation en batch sur les éprouvettes ne sont pas représentatifs de l'utilisation réelle des matériaux car on les concasse, ce qui a pour effet de libérer une partie des granulats initialement recouverts de liant et d'activer de nouvelles surfaces de liant non exposées précédemment.

IV.3.3.2.a. Groupes 1 et 2 : bitume B1 et CEM II C1

Les éprouvettes NA1 et NA2 contiennent le même bitume B1 et les éprouvettes NB1 et NB2 sont fabriquées à partir du même ciment CEM II C1. NA1 et NB1 contiennent du sable NS1 (et des fractions granulométriques plus grossières de même origine que NS1) tandis que NA2 et NB2 contiennent du sable NS2 (et des fractions granulométriques plus grossières de même origine que NS2). La Figure 125 présente les résultats des essais de lixiviation en batch sur ces deux groupes.

L'ajout de liant aux granulats NS1 et NS2 (et à leurs fractions granulométriques plus grossières) a un effet différent selon le type de liant (bitume ou ciment).

Tout d'abord, pour les éprouvettes de béton NB1 et NB2 (comportant le même CEM II C1), tous les relargages observés sont similaires, indiquant peu d'influence des granulats sur le relargage des éprouvettes. Pour ces deux échantillons, on observe des relargages en baryum, en chrome et en molybdène plus importants que pour les granulats qu'elles contiennent. Deux hypothèses peuvent être effectuées à partir de ce résultat : soit ces éléments chimiques sont apportés et relargués par le liant lui-même, soit l'ajout de liant induit une libération accrue de ces substances depuis les granulats (notamment à cause de l'augmentation du pH entraînée par le liant hydraulique). Les valeurs de contenu total présentées au Chapitre III nous permettent de conforter l'hypothèse selon laquelle ces éléments seraient apportés par le liant. On n'observe pas de relargage en arsenic, en nickel, en zinc et en fluorures depuis les éprouvettes de béton et les relargages en sulfates observés pour les éprouvettes sont aussi inférieurs à ceux observés pour les granulats. En prenant en compte l'effet de dilution apporté par la composition de l'éprouvette (qui contient autour de 40% de sable dans les deux cas), on peut déduire de ce résultat que l'ajout de liant a un effet inhibiteur sur le relargage de ces substances. La première raison de cet effet est l'enrobage des granulats dans le liant, bien que libérés en partie par l'étape de concassage, une partie non négligeable reste recouverte de liant. La

deuxième raison est l'action du liant hydraulique sur le relargage. D'abord la forte augmentation du pH stabilise la plupart des espèces, comme observé dans les essais de pH-dépendance présentés au Chapitre III. De plus, il a été montré à plusieurs reprises que les matrices cimentaires permettent de piéger certains composés [9], [35], ce qui expliquerait l'absence d'arsenic dans les éluats des bétons, malgré une augmentation des quantités relarguées à pH basique comme observé dans le Chapitre III pour le matériau NS2.

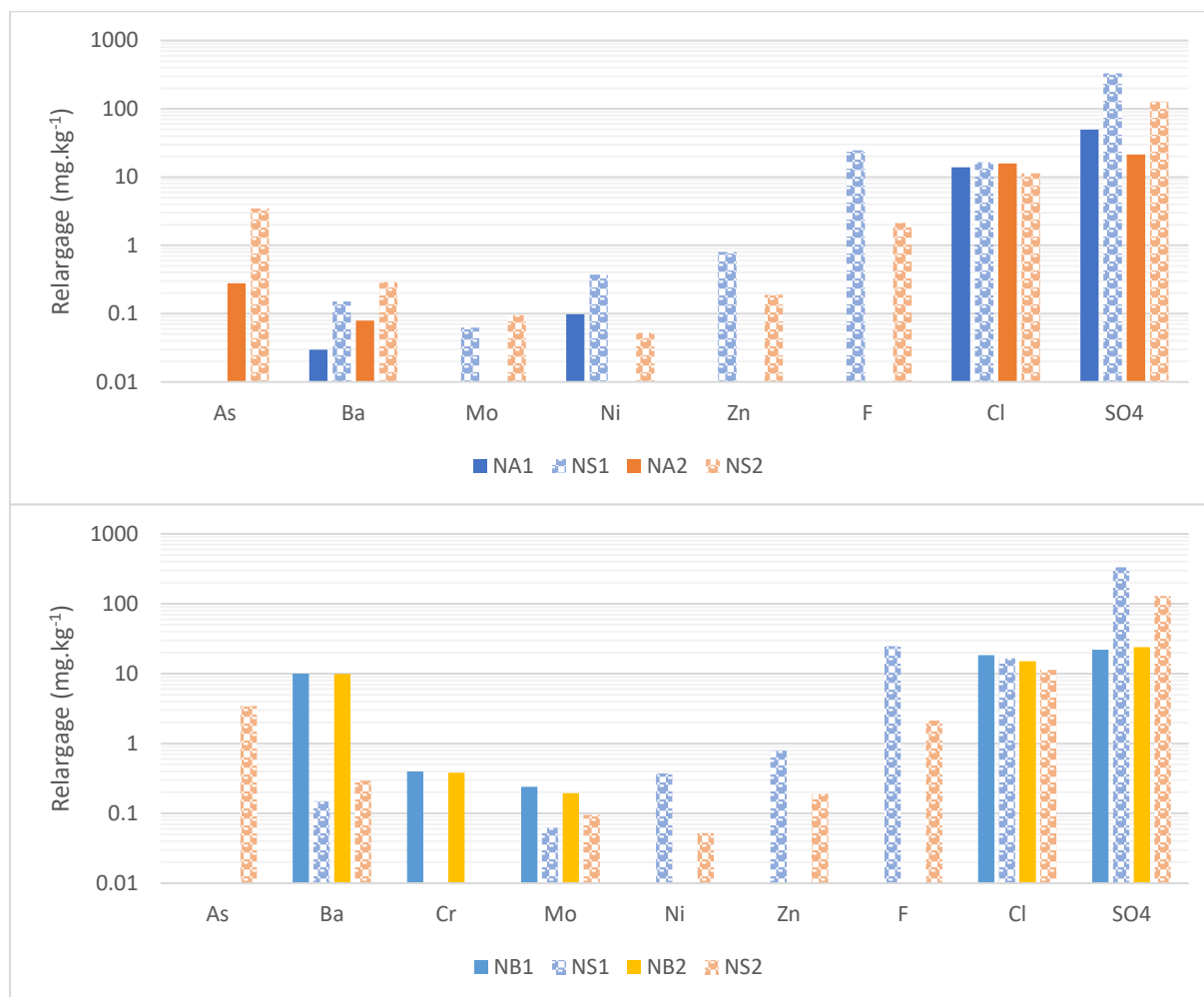


Figure 125 : Relargages des matériaux du groupe 1 formulés avec le bitume B1 (en haut) et des matériaux du groupe 2 formulés avec le CEM II C1 (en bas)

Le bitume B1, utilisé pour fabriquer NA1 et NA2, n'a pas le même effet que le ciment CEM II C1 sur le relargage des substances observées. En effet, on observe un relargage en arsenic depuis NA2 (qui contient le granulat NS2), et un relargage en nickel depuis NA1 (qui contient le granulat NS1), alors qu'on ne pouvait quantifier aucun de ces éléments dans les éluats des bétons. Cela peut s'expliquer par une action différente du bitume. D'abord, le pH des éluats des éprouvettes d'enrobés est neutre, ce qui n'empêche pas le relargage du nickel depuis le granulat NS1 (comme vu au Chapitre III). De plus, lors de l'ajout de bitume (ici à chaud), à la différence de l'ajout de ciment, on n'associe pas d'eau : la dissolution des éléments traces (notamment de l'arsenic) dans le bitume est alors moindre par rapport à celle qui a lieu dans l'eau de formulation des bétons. Ainsi, les éléments ne sont pas piégés dans la matrice bitumineuse et leur relargage s'effectue directement depuis les granulats découverts par l'étape de concassage. Au contraire, dans les éprouvettes de bétons, l'ajout d'eau pourrait permettre de dissoudre certains éléments (en particulier l'arsenic) qui se retrouvent alors piégés, hors des granulats, par la matrice cimentaire lorsque celle-ci se forme par réaction avec l'eau.

On n'observe cependant pas de relargage en molybdène, zinc et fluorures dans les éluats des éprouvettes d'enrobé, impliquant un certain effet inhibiteur du bitume B1 sur ces éléments traces.

IV.3.3.2.b. Groupe 3 : bitume B2

Les 4 éprouvettes d'enrobés NA3, NA4, NA5 et NA6 ont pour liant le bitume B2. Pour rappel, le sable naturel NS9 est présent dans toutes les éprouvettes, l'agrégat d'enrobé RG2 dans les éprouvettes NA4 et NA6 (qui sont formulées de la même manière, NA6 ayant juste subi un vieillissement accéléré), et l'agrégat d'enrobé RG1 dans l'éprouvette NA5. La Figure 126 présente les résultats des essais de lixiviation en batch pour ce groupe.

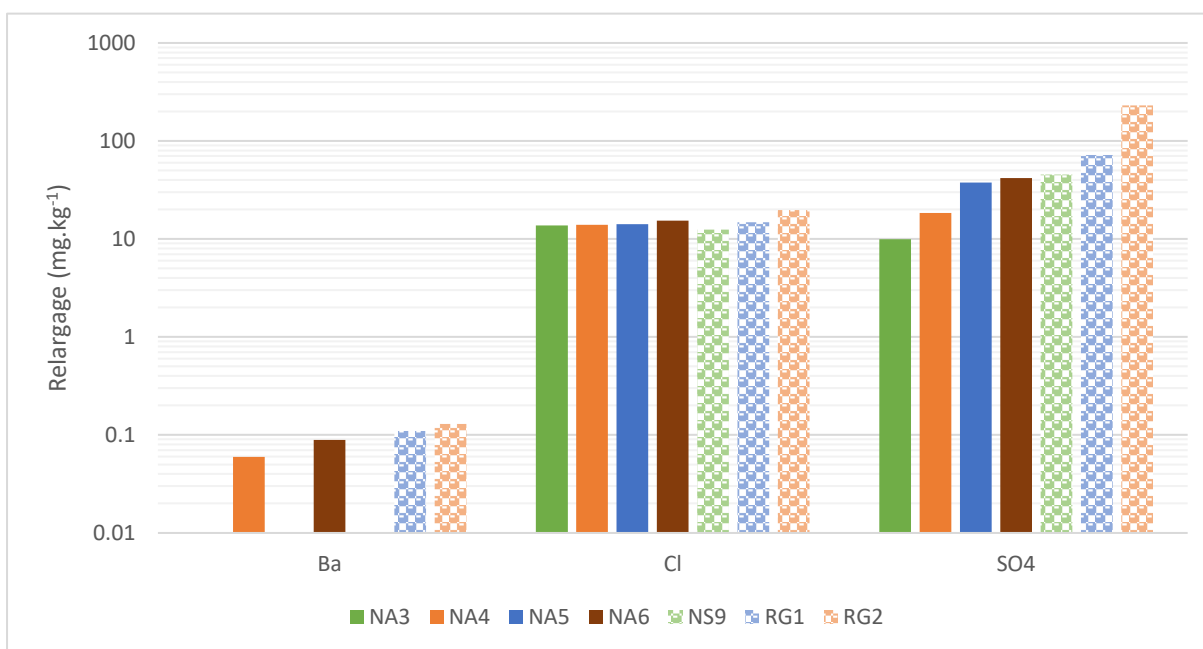


Figure 126 : Relargages des matériaux du groupe 3 formulés avec le bitume B2

Ici, on n'observe que peu de relargages, que ce soit pour les granulats seuls ou pour les éprouvettes. On ne quantifie pas de relargage en baryum depuis NA5 (contrairement à NA4 et NA6), malgré des relargages similaires depuis RG1 et RG2. L'éprouvette NA3 ne contenant que des granulats naturels (NS9 et d'autres fractions granulométriques plus grossières) présente les plus faibles relargages en sulfates.

Pour les éprouvettes NA4 et NA6 (cette dernière est une éprouvette NA4 qui a subi un vieillissement accéléré), des relargages légèrement plus élevés en baryum et en sulfates sont observés indiquant un léger effet de ce traitement sur le relargage de ces éléments.

IV.3.3.2.c. Groupe 4 : CEM II C2

Les éprouvettes NB3 et RB1 sont formulées avec le même ciment CEM II associé au même plastifiant P1. Elles contiennent toutes les deux les granulats NS11 et NG11 et une fraction 10/20 de même origine, et RB1 contient 20% du granulat RG14 remplaçant une partie de la fraction 10/20. La Figure 127 présente les résultats des essais de lixiviation en batch pour ce groupe.

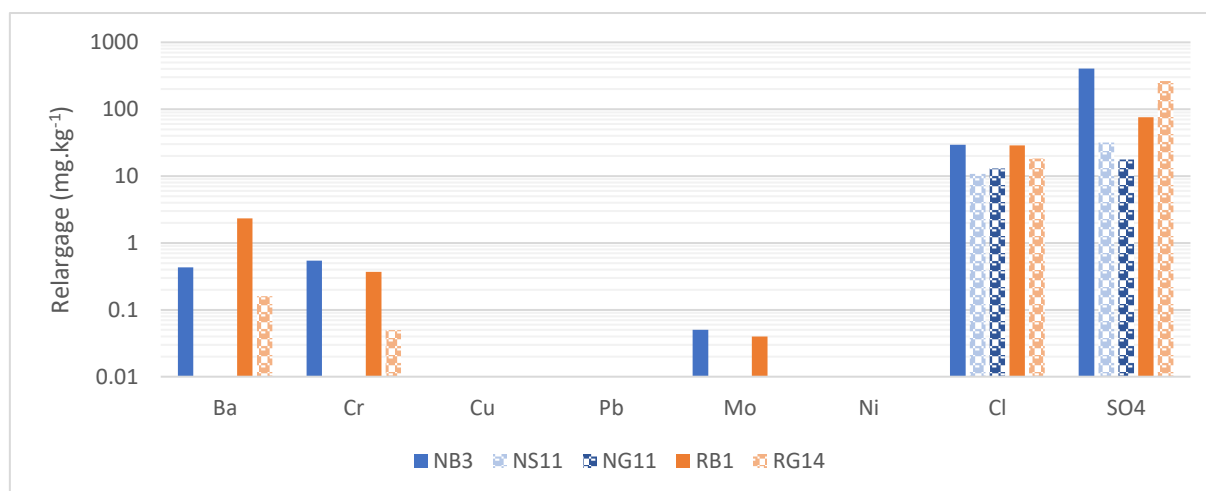


Figure 127 : Relargages des matériaux du groupe 4 formulés avec le CEM II C2

Les résultats différents entre les éprouvettes NB3 et RB1 en baryum et en sulfates montrent que les granulats exercent une influence non négligeable sur le relargage de ces substances depuis ces échantillons monolithiques concassés. Cependant, alors que pour le baryum, les relargages des éprouvettes sont cohérents avec ceux des granulats qu'ils contiennent, pour les sulfates, ce n'est pas le cas : l'échantillon NB3 présente un plus grand relargage en sulfates que l'échantillon RB1, qui contient le granulat RG14.

Les éprouvettes présentent des relargages plus importants que les granulats en baryum, en chrome, en molybdène et en chlorures. Les valeurs de contenu total analysés au Chapitre III permettent d'expliquer que ces relargages proviennent en grande partie du liant.

IV.3.3.2.d. Groupe 5 : CEM III

L'éprouvette de béton compacté routier RB2 est composée de CEM III et du granulat recyclé RG15. La Figure 128 présente les résultats des essais de lixiviation en batch des deux matériaux.

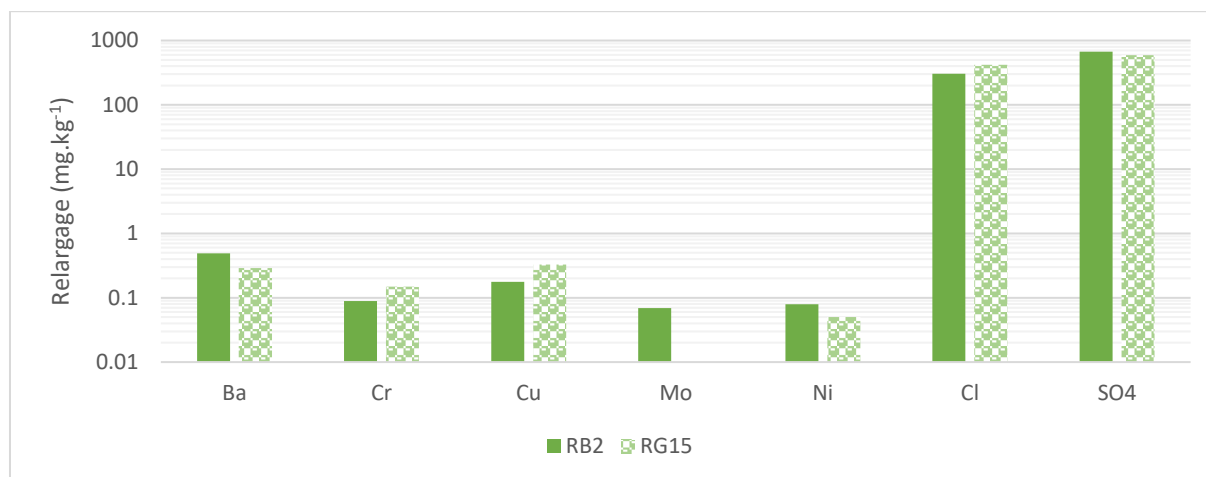


Figure 128 : Relargages des matériaux du groupe 5 formulés avec le CEM III

Les résultats de relargage sont similaires entre l'éprouvette et le granulat, à l'exception du molybdène qu'on observe seulement depuis RB2.

IV.3.3.2.e. Groupe 6 : liants hydrauliques LH1 et LH2

L'éprouvette NM1 est formulée avec du liant hydraulique LH1 et du sable naturel NS11, tandis que NM2 est composé du même sable naturel NS11 et du liant hydraulique LH2. RM1 est composé du liant LH2 et du sable recyclé RS2. Ces matériaux traités au liant hydraulique contiennent 96% en masse de granulats, les résultats de relargages attendus devraient donc être assez similaires entre les éprouvettes et les granulats qu'elles contiennent. La Figure 129 présente les résultats des essais de lixiviation en batch pour ce groupe.

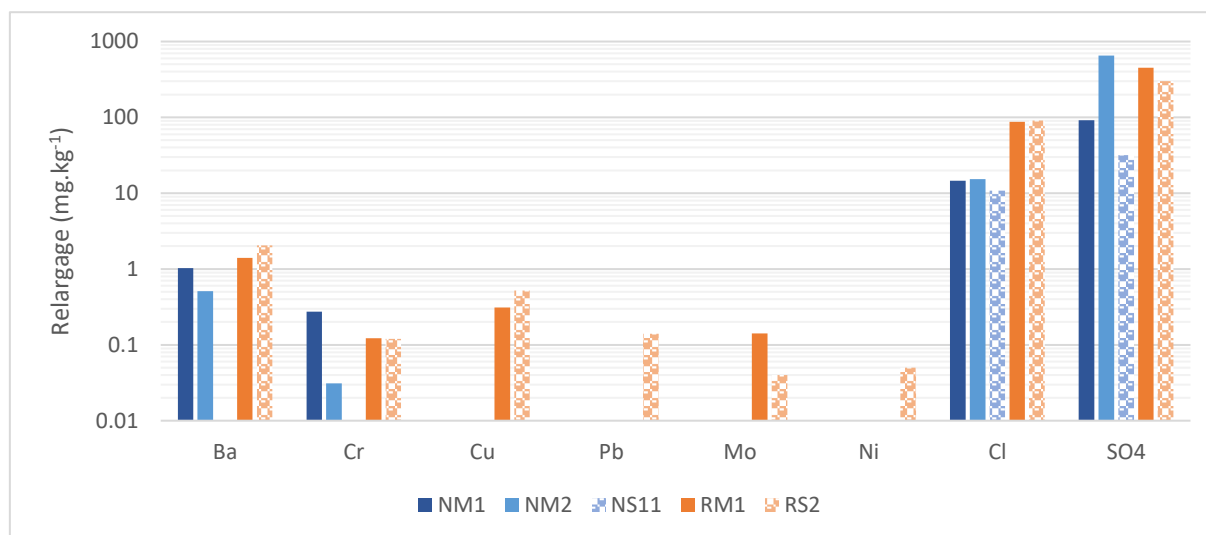


Figure 129 : Relargages des matériaux du groupe 6 formulés avec les liants hydrauliques LH1 et LH2

Les éprouvettes contenant le liant LH2 (NM2 et RM1) présentent des relargages différents, indiquant que le granulat introduit influence le relargage des substances de manière non négligeable, notamment en baryum, en chrome, en cuivre, en molybdène et en chlorures. On observe des relargages en baryum et en chrome pour les éprouvettes NM1 et NM2 alors que ce n'est pas le cas pour le granulat NS11. Cela est cohérent avec les conclusions effectuées sur les résultats de contenu total au Chapitre III : ces deux éléments proviennent principalement des liants LH1 et LH2 pour NM1 et NM2. On observe également des relargages en sulfates plus importants depuis les éprouvettes que depuis les granulats. Les éprouvettes à base de liant LH2 en relarguent plus que celle à base de liant LH1.

Enfin, les relargages en plomb et en nickel observés depuis le sable RS2 ne sont pas visibles lorsqu'il est incorporé dans l'éprouvette RM1, indiquant un effet inhibiteur du liant LH2 sur ces éléments. Pour les autres substances, les relargages observés sont similaires entre les échantillons RM1 et RS2 ce qui est cohérent avec le peu de liant introduit (4 %) : l'éprouvette RM1 est proche en composition du matériau RS2, et ce dernier étant déjà basique, l'ajout d'un liant basique n'apporte pas de modifications sur le comportement à la lixiviation des espèces chimiques qu'il contient.

IV.3.3.2.f. Groupe 7 : liant hydraulique LH3 et chaux

L'éprouvette SM1 est composée du sédiment SG1 et du sable naturel NS10 en mêmes proportions, et du liant hydraulique LH3 associé à de la chaux. La Figure 130 présente les résultats des essais de lixiviation en batch pour ce groupe.

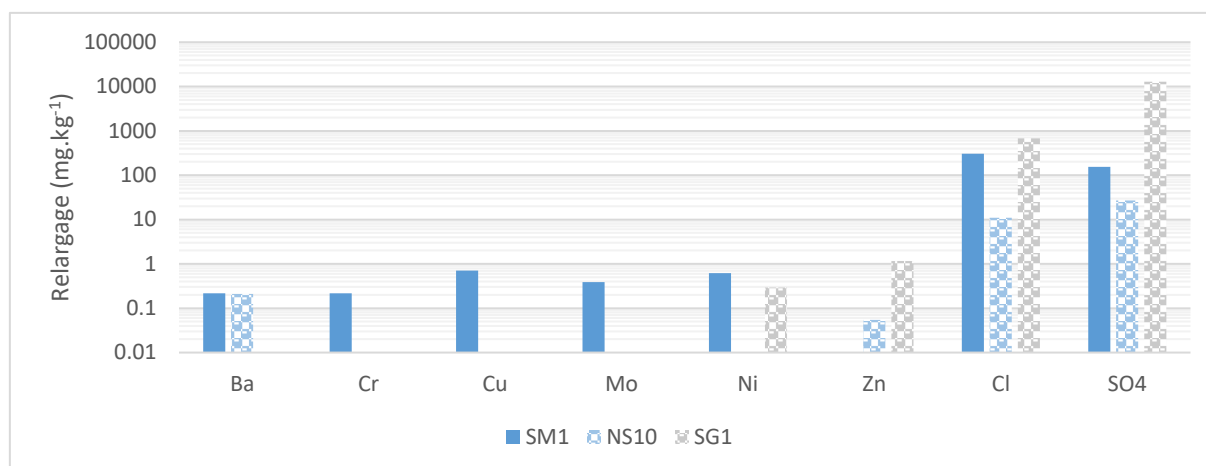


Figure 130 : Relargages des matériaux du groupe 7 formulés avec le liant hydraulique LH3 et la chaux

Des relargages en chrome, en cuivre, et en molybdène sont observés pour l'éprouvette SM1, contrairement aux granulats où on ne les voit pas. Les résultats de contenu total nous montrent pourtant que le sédiment SG1 est la source principale de ces éléments dans l'éprouvette. Le pH de l'éluat du sédiment est acide (5,78). L'ajout du liant LH3 et de la chaux provoque un pH basique (12,55), ce qui pourrait avoir pour effet de dissoudre des phases chimiques stables au pH naturel du sédiment. Cette hypothèse est particulièrement pertinente pour des éléments qui forment des oxyanions tels que le chrome et le molybdène, plus solubles à pH basique. Des essais de pH-dépendance seraient nécessaire pour valider cette hypothèse.

On observe un relargage en zinc pour les deux granulats mais pas depuis l'éprouvette, ce qui indique une stabilisation des espèces chimiques contenant du zinc par l'ajout du liant LH3 et de la chaux. Il semblerait que cet ajout ait aussi un effet inhibiteur sur le relargage des sulfates (presque 100 fois plus important pour le sédiment que pour l'éprouvette).

IV.3.3.2.g. Groupe 8 : bitume à l'émulsion B4

L'éprouvette RA1 est composée du bitume à l'émulsion B4 et de l'agrégat d'enrobé RG13. La Figure 131 présente les résultats des essais de lixiviation en batch pour les deux matériaux.

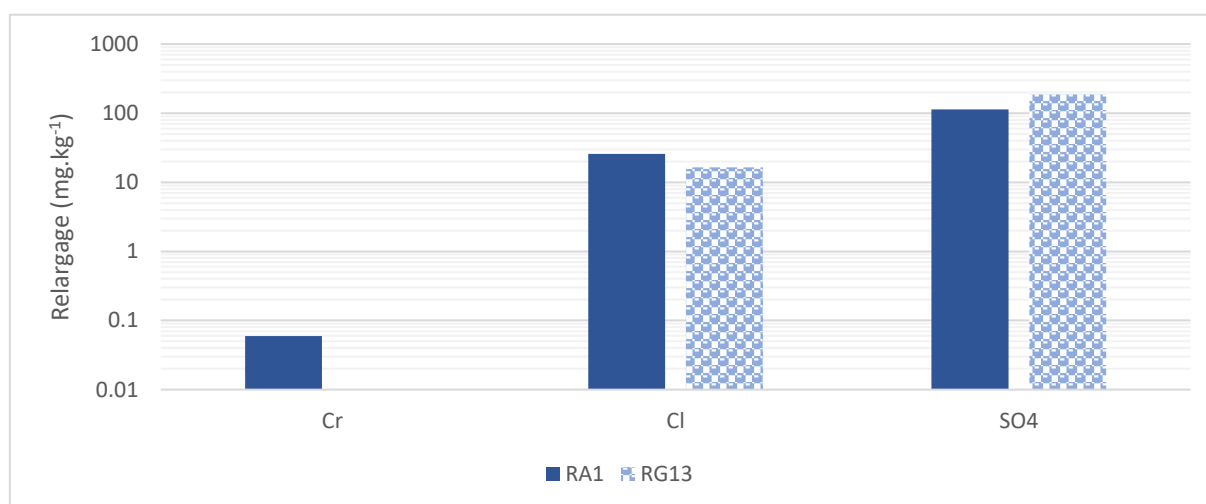


Figure 131 : Relargages des matériaux du groupe 8 formulés avec le bitume B4

Les relargages observés sont similaires entre l'éprouvette et le granulats. Il faut noter un relargage en chrome observé pour l'éprouvette mais pas pour le granulats. Les contenus totaux en chrome des deux échantillons étant similaires, cette différence peut s'expliquer par la présence de formes chimiques du chrome distinctes dans les matériaux, celle présente dans RA1 étant plus soluble.

IV.3.3.2.h. Groupe 9 : bitume à l'émulsion B5

L'éprouvette RA2 contient du bitume à l'émulsion B5 et le granulats naturel NG9. L'éprouvette RA3 est une éprouvette RA2 qui a subi un vieillissement accéléré. La Figure 132 présente les résultats des essais de lixiviation en batch pour ce groupe.

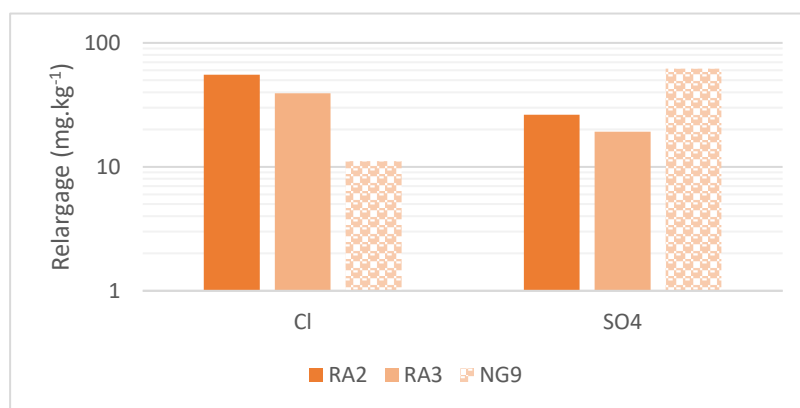


Figure 132 : Relargages des matériaux du groupe 9 formulés avec le bitume B5

On n'observe des relargages qu'en chlorures et en sulfates. Les relargages en chlorures sont plus importants pour les éprouvettes, tandis que ceux en sulfates sont plus importants pour le granulats. Le bitume B5 ou l'eau ajoutés dans ces éprouvettes contiennent probablement une quantité non négligeable de chlorures.

IV.3.4. Conclusions

La mise en place de l'essai de lixiviation en batch au L2MGC a été effectuée au cours de cette thèse. Les résultats des essais de lixiviation en batch sont traités afin d'obtenir des informations sur la conformité environnementale des matériaux en les comparant aux seuils proposés par les guides routiers d'acceptabilité environnementale. On observe quelques dépassements de seuils (9 matériaux sur 43).

L'étape de concassage nécessaire pour les matériaux de dimensions supérieures à 10 mm a tendance à créer de nouvelles surfaces, ce qui a pour effet d'intensifier les relargages. On établit cette observation en particulier pour les matériaux de même origine mais de granulométries différentes, pour lesquels les rapports de relargage entre le sable et la grave (ou le gravillon) diffèrent de ceux observés en essai de percolation (partie 1.).

On peut également déduire les différents modes d'actions sur le relargage des granulats des liants hydrauliques et des liants hydrocarbonés (notamment grâce aux matériaux des groupes 1 et 2). Les liants hydrocarbonés semblent inhiber le relargage principalement en empêchant tout contact avec l'eau de lixiviation : lorsque le granulats est découvert de la couche de liant, il peut alors relarguer les substances qu'il contient. Les liants hydrauliques semblent avoir un effet supplémentaire, qui permet de piéger certaines substances préalablement dissoutes lors du process de fabrication mais qui ont ensuite été fixées par la matrice cimentaire formée : ainsi, lorsque le granulats est découvert de la couche de liant, on n'observe pas forcément de relargage de toutes les substances attendues (en se référant aux résultats de lixiviation sur le granulats seul).

Enfin, une partie des substances relarguées depuis les éprouvettes de matériaux liés provient des liants plutôt que des granulats.

IV.4. Discussions

Les résultats des différents essais de lixiviation présentés précédemment peuvent être comparés pour arriver à des conclusions supplémentaires. D'abord, les essais de percolation à courant ascendant et de lixiviation dynamique des surfaces (essais dits « longs ») représentent mieux les conditions réelles dans lesquelles les matériaux se retrouvent (en accéléré, avec des quantités d'eau beaucoup plus importantes que la réalité) que les essais de lixiviation en batch (essai dit « court »), au moins sur leur forme : granulat compacté au travers duquel l'eau percole, ou matériau lié (au liant hydraulique ou hydrocarboné) autour duquel l'eau circule. Les résultats des deux types d'essais longs sont donc comparés pour aller plus loin dans l'étude de l'influence de l'association de granulats et de liant sur le comportement à la lixiviation des matériaux de construction.

Les résultats des essais longs et de l'essai court sont comparés en détail et numériquement dans le Chapitre V. En effet, il est possible d'aller plus loin dans l'étude des données pour tenter de faire émerger des corrélations entre les différents types d'essais, notamment dans un but de justifier l'utilisation d'essais plus courts et plus simples à mettre en place dans le cadre de contrôles de production.

Enfin, il est intéressant de comparer les résultats de ces essais avec ceux des essais de caractérisation physico-chimique présentés au Chapitre III (digestion acide, pH-dépendance, etc...).

IV.4.1. Comparaisons entre essais de lixiviation

IV.4.1.1. Percolation à courant ascendant et lixiviation dynamique des surfaces

Les monolithes caractérisés par l'essai de lixiviation dynamique des surfaces contiennent des granulats qui ont été caractérisés seuls par l'essai de percolation à courant ascendant. Cela nous permet d'observer l'influence de l'ajout d'un liant sur le relargage de substances depuis un granulat.

De façon générale, comme vu dans la partie 2., les échantillons monolithiques ne présentent que peu de relargages quantifiables. Cela vaut notamment pour les substances relarguées fortement par le granulat que l'éprouvette contient. Par exemple l'arsenic relargué par le granulat NS2 n'est pas visible avec l'essai de lixiviation dynamique des surfaces sur les éprouvettes de béton NB2 et d'enrobé NA2 qui le contiennent. Cette observation est faite sur la majorité des échantillons monolithiques. L'ajout de liant permet généralement de limiter le relargage de substances depuis le granulat :

- Par création d'une couche qui recouvre les granulats, ce qui limite leur mise en contact direct avec l'eau ;
- Par stabilisation de certaines espèces chimiques, grâce à un changement de pH (par rapport à celui du granulat seul) et/ou par la formation de structures permettant de piéger les substances (cas des matériaux cimentaires) ;
- Dans une moindre mesure, par effet de dilution, l'éprouvette étant une association de plusieurs produits dont le granulat.

Il convient de remarquer que le matériau SM1, qui est, rappelons-le, un MTLH fabriqué avec autant de granulat NS10 (sable naturel) que de sédiment SG1, du liant hydraulique LH3 et de la chaux est un des seuls matériaux monolithiques présentant plusieurs relargages quantifiables (Cr, Cu, Mo et Ni) qu'on n'observe pas dans les autres échantillons monolithiques. Si dans le cas de certaines éprouvettes, les relargages observés peuvent être associés au liant (voir Chapitre III), dans le cas de ce matériau, la source principale de ces substances provient probablement plutôt des granulats, et en particulier du sédiment. En effet, l'utilisation du sédiment SG1 dont la caractérisation par percolation a montré des relargages particulièrement forts (associés à des dépassements de seuils) implique alors

des relargages moins inhibés par la présence de liant.

De plus l'augmentation du pH induite par le liant et la chaux peut être également responsable de ces relargages. En effet, si les relargages en chrome et en nickel peuvent être facilement associés au sédiment, dans lequel on met en évidence ces éléments lors de l'essai de percolation, les relargages en Ba, Cu et Mo ne sont pas détectés depuis les essais de percolation sur les granulats (NS10 et SG1). Les résultats de contenu total présentés dans le Chapitre III ont montré que la majeure partie des substances dangereuses réglementées contenues par l'éprouvette SM1 provient du granulat SG1. On peut supposer que l'augmentation du pH induite par le liant a entraîné leur relargage en solubilisant des formes chimiques stables aux pH naturels des granulats. Pour vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire d'effectuer des essais de pH-dépendance sur le sédiment SG1.

L'apport de substances par le liant est également à prendre en compte : c'est le cas du baryum qu'on quantifie dans toutes les éprouvettes à base de liant hydraulique (dont le ciment). Depuis les essais de percolation, on observe des relargages quantifiables en baryum dans une majorité des granulats inclus dans les éprouvettes à base de liant hydraulique, cependant les conclusions du Chapitre III sur les valeurs de contenu total ont montré que les liants hydrauliques apportent souvent de manière non-négligeable du baryum.

De plus, les essais de pH-dépendance effectués sur les granulats NS1 et NS2 ont montré que pour ces matériaux, la ou les formes chimiques sous lesquelles se trouve le baryum sont stables à pH basique. Ainsi, l'ajout du ciment dans le cas des matériaux NB1 et NB2 entraînant une augmentation du pH au-delà de 12, les relargages de baryum qu'on observe au pH naturel des granulats NS1 et NS2 devraient être grandement réduits une fois le mélange effectué.

IV.4.1.2. Percolation à courant ascendant et lixiviation en batch

On compare les résultats des essais de percolation à courant ascendant et de lixiviation en batch sur les granulats de manière qualitative (l'étude numérique détaillée est effectuée au Chapitre V). On remarque moins de dépassements de seuils réglementaires avec l'essai de lixiviation en batch qu'avec l'essai de percolation : il faut prendre en compte le fait que les seuils allemands (utilisés uniquement pour l'essai de percolation) sont généralement plus restrictifs que les seuils français. Ainsi, lorsqu'on se concentre uniquement sur les seuils français dans les deux essais, on observe plus de dépassements de seuils avec l'essai de lixiviation en batch qu'avec l'essai de percolation. Cela s'explique par l'étape de concassage nécessaire pour l'essai de lixiviation en batch qui crée des surfaces fraîches alors exposées au lixiviant. Un cas particulier est le matériau NG1, pour lequel trois dépassements de seuils sont détectés avec l'essai de lixiviation en batch, contre seulement un avec l'essai de percolation, et ce, malgré un pH plus élevé en lixiviation en batch.

IV.4.1.3. Lixiviation dynamique des surfaces et lixiviation en batch

De la même manière, on compare les résultats des essais de lixiviation dynamique des surfaces et de lixiviation en batch sur les échantillons monolithiques de manière qualitative. Les valeurs de relargage issues des deux essais ont des unités différentes et ne peuvent être comparées numériquement que pour déterminer des tendances. Une autre différence notable est la nécessité de concasser les éprouvettes pour effectuer l'essai de lixiviation en batch, induisant un changement total de la forme de l'échantillon, et donc de l'importance de chacun des mécanismes de relargage qui ont lieu. Alors que dans l'essai de lixiviation dynamique des surfaces, on n'atteint pas forcément l'équilibre (à cause des phénomènes de diffusion qui sont lents), une des hypothèses associées à l'essai de lixiviation en batch est justement l'atteinte de l'équilibre en fin d'essai.

De plus, cette étape de concassage permet une libération du granulat initialement recouvert de liant. C'est pourquoi on quantifie plus de substances avec l'essai de lixiviation en batch qu'avec l'essai de lixiviation dynamique des surfaces. Par exemple, on n'observe aucun arsenic relargué depuis le matériau NA2 (NS2 associé au bitume B1) avec l'essai de lixiviation dynamique des surfaces, tandis

qu'avec l'essai de lixiviation en batch il est possible de le quantifier. Le premier essai est donc plus pertinent à utiliser afin de représenter au mieux les conditions réelles dans lequel le matériau se trouve une fois mis en œuvre.

IV.4.2. Pourcentages de relargage

A l'instar des pourcentages relargables (PR) étudiés au Chapitre III, les valeurs de contenu total sont utilisées en les comparant aux résultats de lixiviation. On établit des pourcentages de relargage (P_r) en faisant le ratio entre la quantité relarguée et la quantité en contenu total :

$$P_r(\%) = \frac{\text{Relargage (mg.kg}^{-1}\text{)}}{\text{Contenu total}} \quad (11)$$

Cela permet de déterminer si un élément est présent principalement sous forme facilement lixiviable ou non : plus le P_r est élevé, plus la forme chimique qui comporte l'élément est soluble dans les conditions (de pH, de forme, de température, etc...) du matériau. Ces P_r ne peuvent pas être déterminés à partir des résultats des essais de lixiviation dynamique des surfaces : en effet, si pour les deux autres essais de lixiviation les relargages sont donnés en mg.kg^{-1} , pour cet essai ils sont donnés en mg.m^{-2} .

Il est important de rappeler que les P_r ne permettent en aucun cas de statuer sur la conformité environnementale d'un matériau : on peut très bien obtenir un P_r élevé mais des valeurs de relargages faibles et inversement.

Seuls les P_r pour lesquels les résultats de relargage sont supérieurs à la LQ sont représentés.

IV.4.2.1. Granulats

Pour les granulats, on peut calculer des P_r à partir des résultats des essais de percolation, et ceux des essais de lixiviation en batch. Afin de ne pas surcharger ce rapport, seuls les P_r calculés à partir des résultats de percolation sont présentés dans cette partie (l'essai de percolation représentant mieux les conditions réelles de mise en œuvre du matériau). Les différences entre les résultats des essais de percolation et ceux des essais de lixiviation en batch (dont la comparaison numérique détaillée est effectuée au Chapitre V) induiront des différences similaires dans les P_r associés à un essai ou à l'autre.

La majorité des P_r se situent en dessous de 5% pour la plupart des éléments. C'est particulièrement vrai pour le chrome (voir Figure 133) où aucun P_r ne se situe au-dessus de 2%, indiquant une forme stable du chrome dans tous les matériaux étudiés ici, soit par la présence principale de Cr(III) (plus stable que le Cr(VI)), soit par la stabilisation des composés de Cr(VI) dans des matrices cimentaires [9], [16], [35].

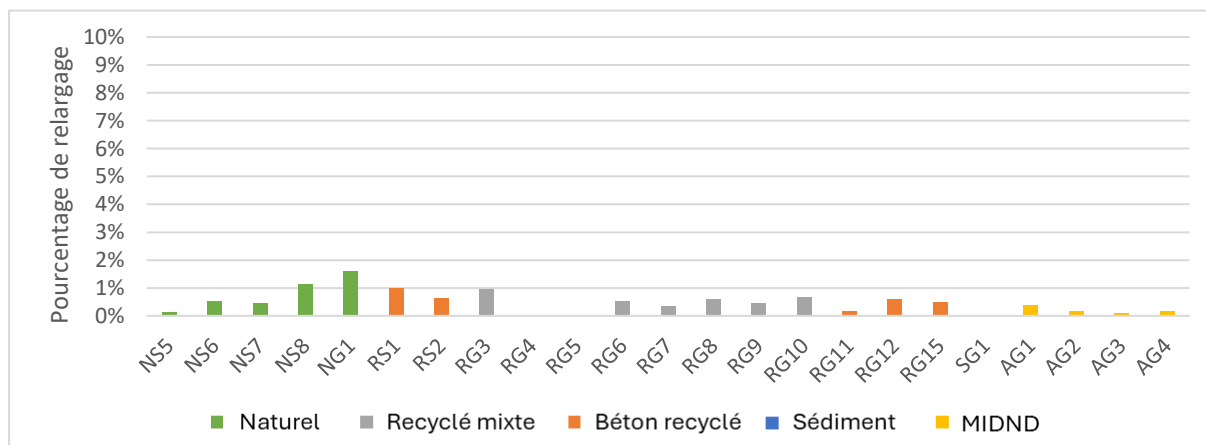


Figure 133 : Pourcentages de relargage en chrome pour les granulats

On remarque que pour le molybdène (voir Figure 134), les valeurs de P_r sont globalement plus élevées que pour les autres éléments, dépassant les 5% dans la moitié des cas (jusqu'à 25 % pour RG6).

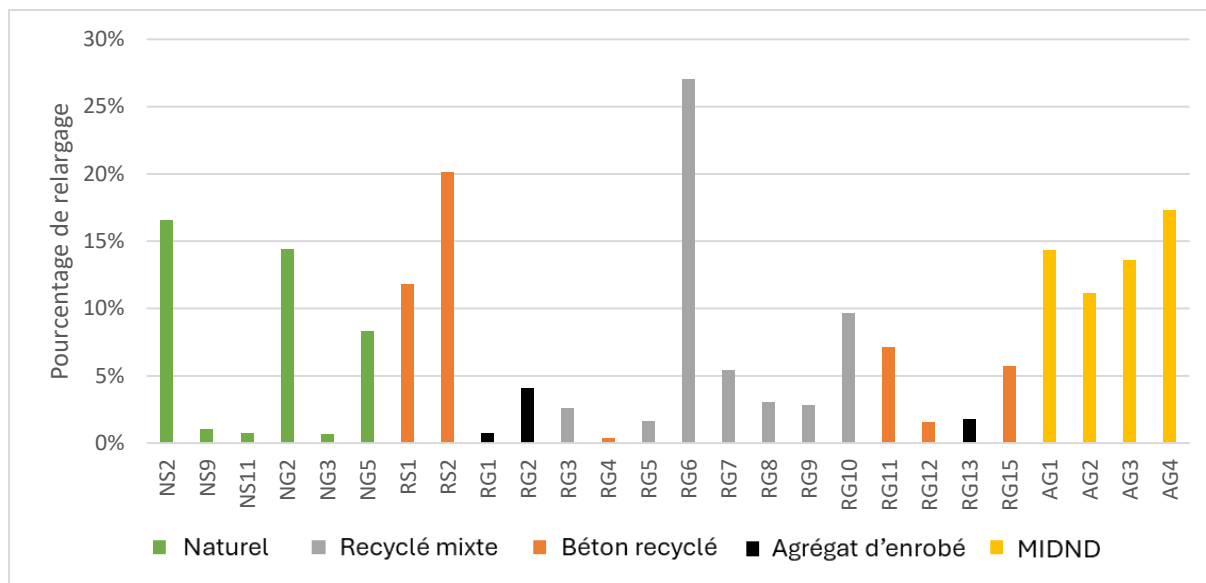


Figure 134 : Pourcentages de relargage en molybdène pour les granulats

Pour les autres éléments, quelques P_r dépassent les 5%, notamment en arsenic pour NS2 (qui atteint 25%), en zinc pour NG1 (qui atteint 20 %) et en baryum pour RS1 (qui atteint 15 %).

IV.4.2.2. Monolithes

Des P_r peuvent être calculés pour les matériaux monolithiques uniquement à partir des résultats de lixiviation en batch, qui ne sont que peu représentatifs des conditions réelles dans lesquelles le matériau est mis en œuvre. Il est tout de même intéressant d'observer ces P_r afin de déterminer certaines tendances. La Figure 135 présente les P_r pour les matériaux monolithiques.

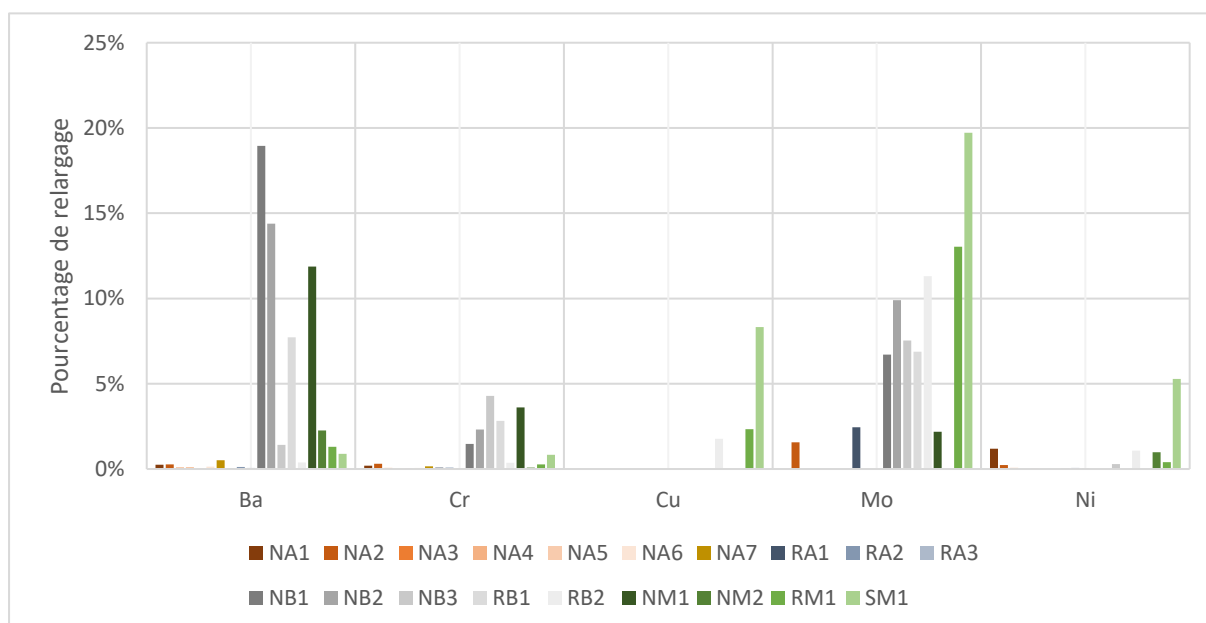


Figure 135 : P_r des échantillons monolithiques

On remarque aisément que les valeurs de P_r les plus élevées sont celles des matériaux à base de liant hydraulique, et ce pour tous les éléments observés. Pour certains matériaux les P_r approchent les 20% (en Ba pour NB1 et en Mo pour SM1), indiquant que ces éléments se trouvent sous des formes chimiques solubles dans les conditions (de pH et de forme) dans lesquelles se trouvent les matériaux. Cela est notamment explicable pour le molybdène, qui forme des oxyanions facilement solubles à pH basique (donc au pH des éprouvettes à base de liant hydraulique).

IV.4.3. Lixiviation en batch : vérification de l'hypothèse d'équilibre

Une des hypothèses de l'essai de lixiviation en batch est l'équilibre en fin d'essai (au bout de 24h). L'essai de pH-dépendance dont les résultats sont présentés au Chapitre III s'effectue dans des conditions similaires : en effet, lorsqu'on n'ajoute ni base ni acide dans la solution de lixiviation, les résultats de l'essai de pH-dépendance correspondent à un essai de lixiviation en batch de 48h (les deux essais s'effectuant à un rapport L/S = 10 L.kg⁻¹).

Il est alors pertinent de comparer les résultats de lixiviation en batch et ceux de pH-dépendance au pH naturel du matériau (sans ajout d'acide ou de base) afin de vérifier si l'équilibre est bien atteint au bout de 24h (voir Figure 136).

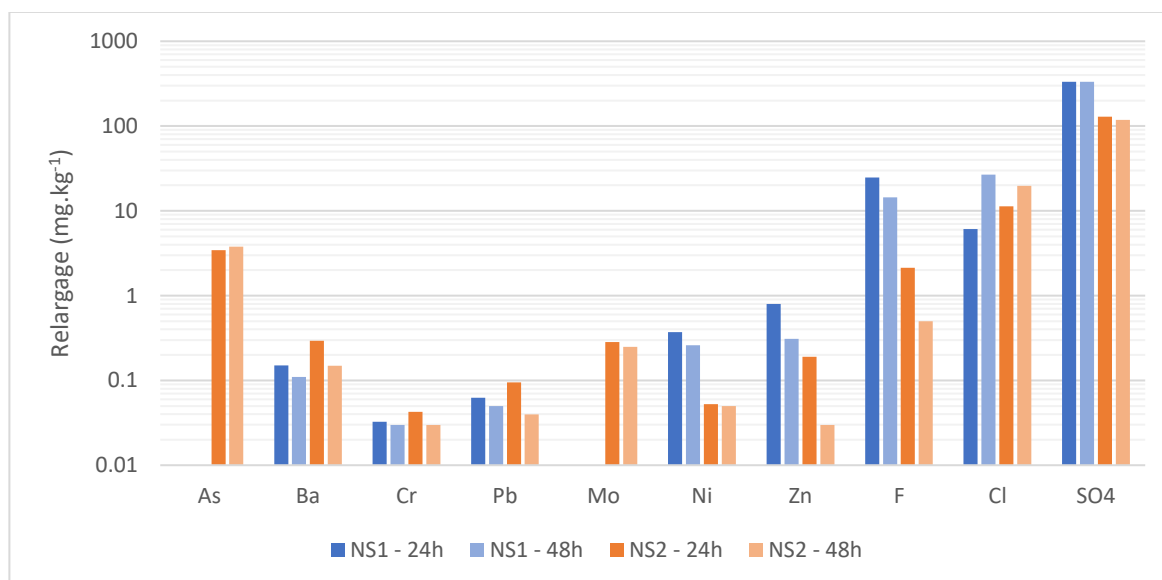


Figure 136 : Comparaison des résultats des essais de lixiviation en batch (24h) et de pH-dépendance sans ajout d'acide/base (48h)

Pour la plupart des substances, on observe des valeurs de relargage suffisamment proches pour confirmer l'hypothèse de l'équilibre. Cependant, pour certaines substances comme le baryum, le zinc, les fluorures et le plomb, on observe des relargages plus importants au bout de 24h qu'au bout de 48h. On peut alors émettre l'hypothèse que l'équilibre n'est pas atteint au bout de 48h pour ces substances. Après une première dissolution, il pourrait se produire une baisse de la concentration des substances par adsorption par exemple, laquelle serait lente et non complète en seulement 24h.

Il est tout de même important de noter que l'introduction du lixiviant se fait de manières différentes entre les deux essais : en lixiviation en batch, l'introduction est effectuée en une fois, tandis que pour l'essai de pH-dépendance, l'introduction se fait en trois étapes. Ceci pourrait influencer également le relargage de ces substances.

IV.5. Conclusions

Ce chapitre permet de mettre en lumière les différentes informations que l'on peut obtenir à partir des essais de lixiviation :

- Conformité environnementale : si quelques granulats dépassent des seuils (9 sur 43), on ne peut infirmer leur conformité environnementale en France pour la plupart, soit parce que les seuils ne sont pas ceux appliqués en France à ce jour, soit parce qu'ils ne sont pas adaptés aux matériaux les dépassant (les relargages des matériaux naturels sont comparés aux seuils uniquement applicables aux matériaux alternatifs par exemple). Aucun dépassement de seuil n'est observé pour les matériaux monolithiques, que ce soit avec l'essai de lixiviation dynamique des surfaces ou avec l'essai de lixiviation en batch.
- Mécanismes de relargage principaux : les essais de percolation à courant ascendant et de lixiviation dynamique des surfaces permettent de suivre l'évolution des concentrations au cours du temps, et on observe plusieurs tendances communes à différents matériaux pour la plupart des substances. Il est possible de déterminer graphiquement le (ou les) mécanisme(s) de relargage principal(aux) pour chaque substance qui a lieu dans chacun des matériaux : lessivage, épuisement, contrôle par la solubilité, diffusion... Des outils fournis dans les normes permettent aussi de déterminer numériquement ces mécanismes, mais ils présentent quelques limites.
- Influence de la granulométrie : pour tous les couples de granulats, on observe des quantités relarguées généralement plus importantes pour les fractions plus fines que pour les fractions plus grossières.
- Rôle sur le relargage de l'association d'un liant à un granulat : certains éléments relargués par les matériaux monolithiques proviennent des liants, c'est le cas du baryum pour la plupart des éprouvettes à base de liant hydraulique. Le matériau SM1 met en lumière l'influence de l'ajout de liant sur un granulat à teneur relativement élevée en polluants (ici, le sédiment SG1), notamment par l'augmentation du pH. Enfin, les différents résultats sur les éprouvettes entières et sur les éprouvettes concassées permettent de montrer les différences de modes d'action dans l'inhibition des relargages de substances entre les liants hydrauliques et les liants hydrocarbonés.
- Influence des traitements de vieillissement accéléré (sur les enrobés) : on observe peu d'effet des traitements de vieillissement sur le relargage de substances depuis nos échantillons, indiquant une bonne stabilité au long terme de ces derniers. Il serait intéressant d'effectuer ces comparaisons sur des matériaux cimentaires dont on induit une carbonatation poussée.

Les résultats des essais longs peuvent être comparés numériquement avec ceux des essais courts afin d'essayer d'observer des corrélations. Ces corrélations, si elles sont suffisamment robustes, permettront de justifier l'utilisation d'essai court à la place d'essais longs pour des contrôles de routine. On propose donc de détailler ces analyses numériques dans le Chapitre V. De plus, dans le même but de simplification, des modèles sont appliqués par la suite afin de reproduire les résultats des essais de lixiviation.

Chapitre V : Corrélations et modélisation

Un des objectifs de ces travaux est de fournir des outils pour raccourcir les temps de caractérisation imposés par les normes NF EN 16637-2 et NF EN 16637-3, et de proposer des solutions plus adaptées à des contrôles de routine, c'est-à-dire applicables au système de contrôle de la qualité dans l'industrie. Deux pistes sont alors abordées : l'étude de corrélations empiriques entre les résultats des différents essais de lixiviation (percolation, lixiviation dynamique des surfaces et lixiviation en batch) ; et la modélisation géochimique des essais de lixiviation, à partir des propriétés physico-chimiques des matériaux et de l'environnement des essais.

V.1. Corrélations empiriques

L'étude des corrélations entre les résultats des essais de lixiviation (présentés au Chapitre IV) consiste à observer pour chaque matériau le lien entre les résultats de relargage obtenus avec chacun des essais. On en tire alors des facteurs de passage d'un essai à l'autre. Ces exploitations des résultats ne représentent pas les mécanismes de relargage et n'expliquent pas les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu mais permettent de fournir un outil pour justifier l'utilisation d'essais raccourcis.

Dans un premier temps, nous étudierons les corrélations entre essais longs et essai court. Nous aborderons ensuite les corrélations entre les relargages de début des essais longs et le relargage total de ces mêmes essais. On peut s'attendre à ce que ces corrélations soient meilleures que les premières (essais longs/essai court) car les résultats sont issus du même essai et ont donc été obtenus dans les mêmes conditions. De plus, les essais longs restent plus représentatifs des conditions réelles dans lesquelles les matériaux de construction sont mis en œuvre que l'essai court.

V.1.1. Corrélations entre essai de percolation et essai de lixiviation en batch

V.1.1.1. Analyse numérique préliminaire

Comme indiqué au Chapitre IV, la comparaison entre les résultats de relargage total des essais de percolation à courant ascendant et ceux des essais de lixiviation en batch est facilitée par un même rapport $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ entre les deux essais.

Cependant, il faut noter plusieurs différences entre les deux essais dans leur façon de fonctionner, qui peuvent influencer les résultats.

D'abord, le lixiviant (avec un rapport L/S total de 10 L.kg^{-1} dans les deux cas) est ajouté au matériau d'un seul coup pour l'essai de lixiviation en batch alors qu'il l'est progressivement sur environ 21 jours pour l'essai de percolation. Cela implique que le matériau est en contact constant avec un volume plus faible de lixiviant, avoisinant les $0,2\text{-}0,3 \text{ L.kg}^{-1}$ lors de l'essai de percolation. Ce constat, associé à l'étape de mise en équilibre précédant le début de l'essai de percolation peut influencer le relargage : pour certains matériaux, le pH des premiers éluats peut être différent de celui des autres éluats, car les espèces impliquées dans les réactions acido-basiques se dissolvent en grande partie dès les premiers contacts avec le lixiviant. Par exemple, c'est le cas des matériaux NS1, NG1 et SG1 (voir Figure 137, zone a) : les pH des premiers éluats sont acides puis tendent vers la neutralité en fin d'essai. Lors de l'essai de lixiviation en batch, la quantité de lixiviant introduite étant bien plus importante que $0,2 \text{ L.kg}^{-1}$, les espèces impliquées dans les réactions acido-basiques sont alors diluées, et le pH de la solution finale est plus proche de celui de l'eau distillée. Cette différence de pH peut entraîner des relargages différents entre les deux essais. De la même manière, la majorité des granulats recyclés (mixtes et de béton) présentent un pH initial en percolation plus proche de l'eau distillée que le pH en lixiviation en batch (voir Figure 137, zone b).

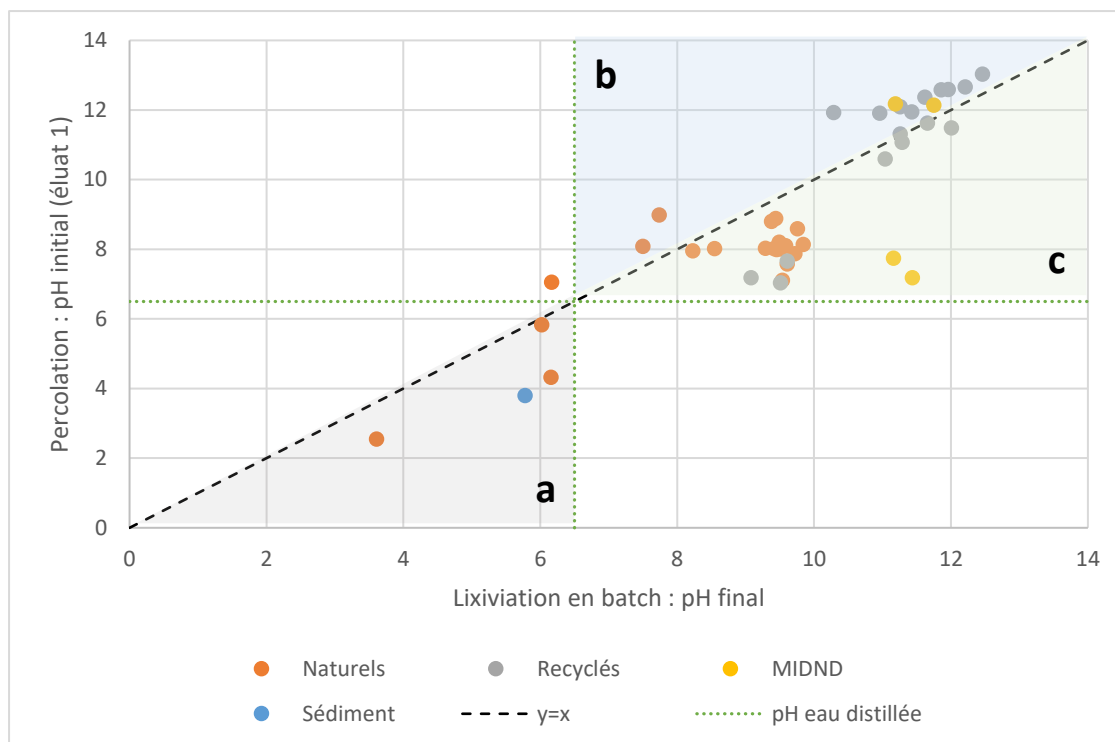


Figure 137 : Comparaison entre le pH initial en essai de percolation et le pH en lixiviation en batch

A l'inverse, on remarque pour certains matériaux que le pH en lixiviation en batch est plus proche de celui de l'eau distillée que le pH initial de l'essai de percolation (notamment autour de pH 9-10, zone c). Cela pourrait provenir d'une compétition entre les composés impliqués dans les réactions acido-basiques et d'autres composés : ces derniers pourraient être solubilisés de façon prioritaire, et donc empêcher qu'une partie des espèces responsables du pH de la solution ne se dissolvent rapidement. Par exemple, deux MIDND se trouvent dans la zone c : ces échantillons ont probablement subi une carbonatation, ce qui a pour effet de diminuer le pH. Lorsque la couche carbonatée en surface se dissout dans les premiers éluats de percolation, elle libère de nouvelles surfaces non-carbonatées et donc plus basiques.

De plus, l'essai de lixiviation en batch impose un mélange constant du système, homogénéisant la solution en tout point à tout instant. Ce n'est pas le cas de l'essai de percolation à courant ascendant dans lequel des micro-zones stationnaires peuvent apparaître, dans lesquelles aucune circulation d'eau n'est observée. De ces micro-zones stationnaires, on peut observer des phénomènes de diffusion vers les zones en mouvement auxquelles elles sont reliées, ralentissant alors le relargage des espèces.

Enfin, comme précisé dans le Chapitre IV, l'essai de lixiviation en batch impose une réduction granulométrique pour tout matériau comportant une fraction granulométrique supérieure à 10 mm. L'étape de concassage alors nécessaire crée de nouvelles surfaces ce qui a généralement pour effet d'augmenter le relargage.

On peut ajouter à ces explications/hypothèses la spéciation des substances propre à chaque échantillon : les substances vont se trouver sous différentes formes chimiques, chacune avec des propriétés thermodynamiques différentes, et dans des quantités propres au matériau. La solubilisation de chacune de ces espèces va être influencée par les différences dans les paramètres des essais cités précédemment.

Une bonne manière d'approcher l'étude de ces corrélations est d'effectuer le rapport entre le relargage de l'essai de lixiviation en batch et le relargage de l'essai de percolation pour chaque substance dans chaque échantillon. Afin de représenter graphiquement ces résultats, on applique un logarithme décimal (voir Figure 138). Ainsi, toute valeur positive indique une quantité relarguée plus grande en lixiviation en batch, et une valeur négative indique une valeur plus grande en percolation. Une valeur proche de zéro indique des quantités relarguées similaires entre les deux essais.

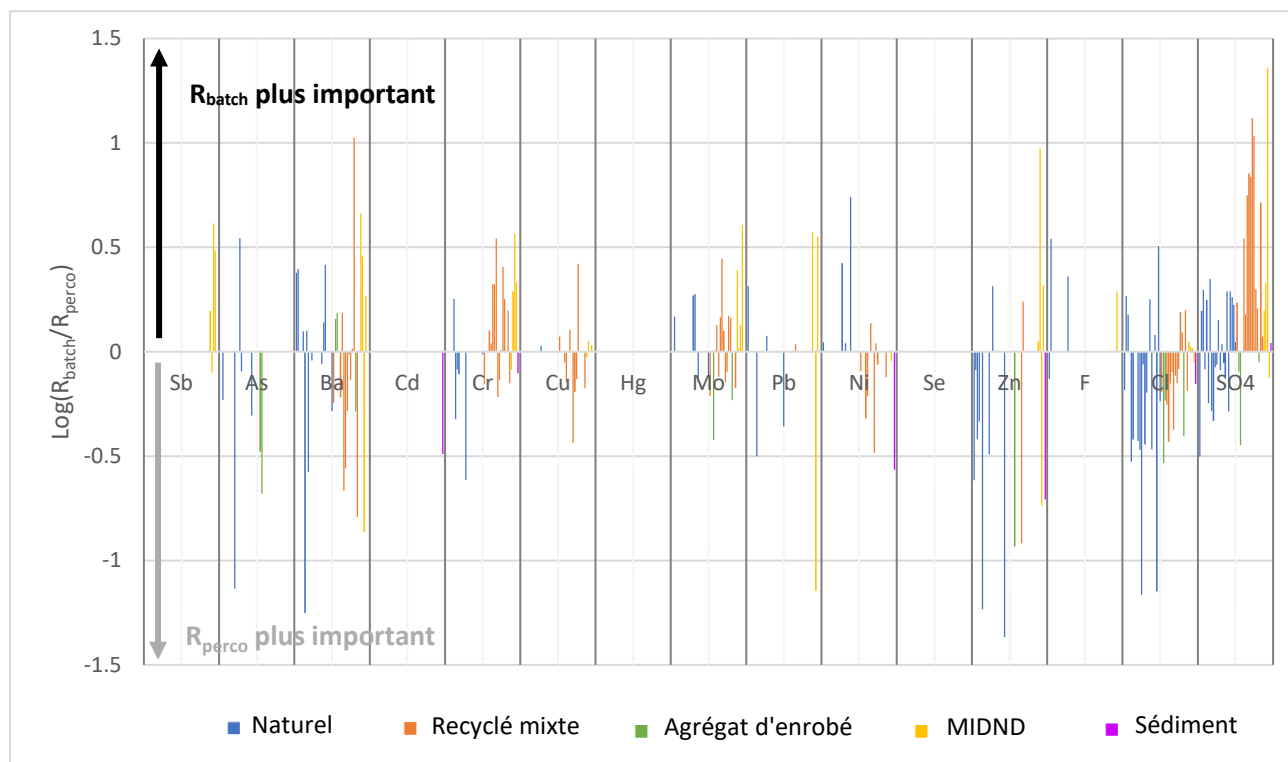


Figure 138 : Rapports entre le relargage en essai de lixiviation en batch et le relargage en essai de percolation

R_{batch} : Relargage avec l'essai de lixiviation en batch (mg.kg^{-1})

R_{perco} : Relargage total avec l'essai de percolation (mg.kg^{-1})

De manière générale les résultats obtenus diffèrent pour chaque substance.

Des tendances claires sont observées pour les chlorures et les sulfates. La majorité des matériaux, semble relarguer plus de chlorures lors de l'essai de percolation. Ce n'est pas un résultat attendu : les chlorures étant généralement considérés comme très solubles, on pouvait s'attendre à des rapports proches entre les deux essais, ou supérieurs pour l'essai de lixiviation en batch (induits par l'étape de concassage et l'homogénéisation de la solution).

Lorsqu'on s'intéresse aux résultats pour les sulfates, on n'observe pas de tendance pour les sables naturels. Pour la plupart des graves et en particulier les graves alternatives, on observe des valeurs positives indiquant des quantités relarguées en sulfates plus importantes avec l'essai de lixiviation en batch. Cependant, pour les agrégats d'enrobé qui n'ont pas subi d'étape de concassage, les valeurs observées sont négatives. Il semble alors que l'étape de concassage exerce une influence non négligeable sur le relargage des sulfates.

Les tendances observées sont moins claires pour les autres substances. D'abord, l'arsenic et le zinc présentent principalement des valeurs négatives, indiquant des quantités relarguées plus grandes avec l'essai de percolation.

Ensuite, pour l'antimoine, le chrome et le molybdène, on observe des valeurs plutôt positives, en particulier pour les matériaux ayant subi l'étape de concassage. Cela indique que pour ces éléments, les valeurs relarguées sont plus importantes avec l'essai de lixiviation en batch.

Comme expliqué plus haut, ces disparités dans les relargages des essais sont dues à des modes opératoires différents (bien que certaines conditions soient similaires comme la température, le rapport L/S total, etc...). On pourrait s'attendre à une influence de l'étape de concassage plus visible avec une augmentation des relargages de tous les éléments en essai court pour les échantillons concassés. Or, il est difficile de s'appuyer sur la Figure 138 pour conclure sur l'influence de l'étape de concassage seule. Pour cela, il est plus intéressant de comparer les rapports des quantités relarguées entre le sable et la grave d'un même couple pour les deux essais. Comme on l'observe dans la Figure 139, les rapports sont quasi-systématiquement plus faibles pour l'essai court que pour l'essai de percolation (sauf pour le baryum chez RS2/RG14), montrant bien l'influence non négligeable de l'étape de concassage.

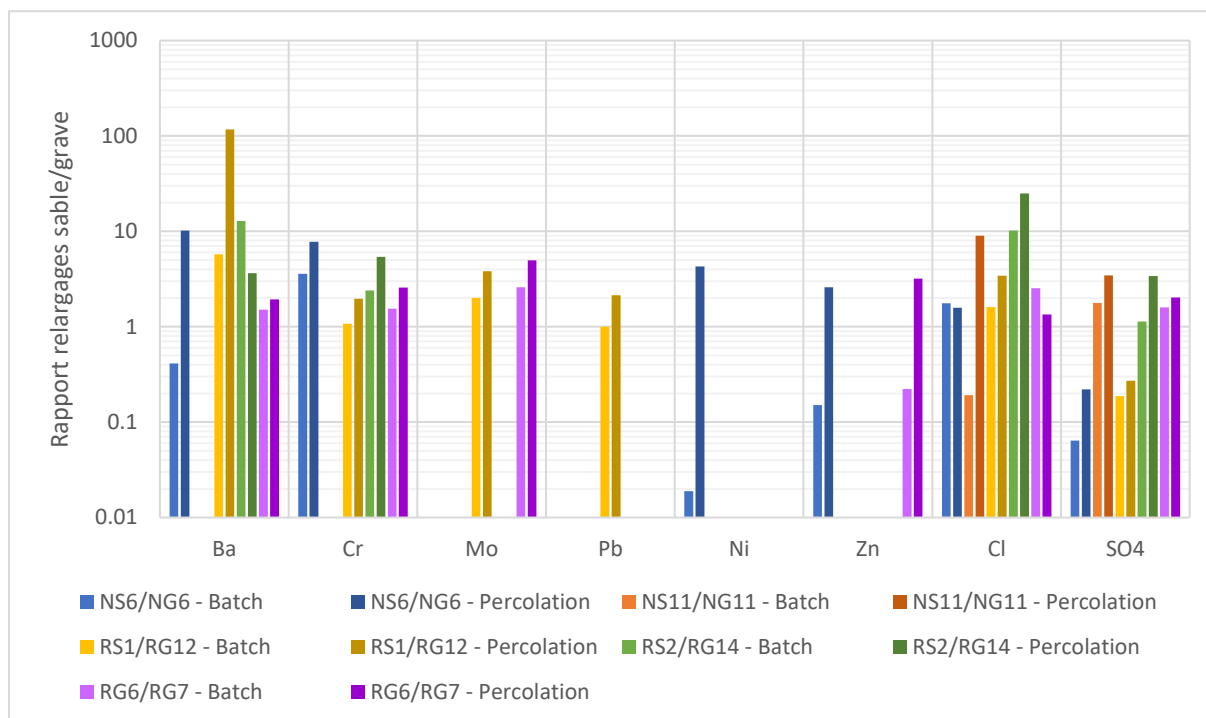


Figure 139 : Influence de l'étape de concassage sur les résultats de relargage

Cependant, au vu des résultats, cette influence reste limitée comparée aux autres paramètres qui diffèrent entre l'essai de percolation et l'essai de lixiviation en batch. On peut alors s'attendre à certaines difficultés pour déterminer des corrélations fiables.

V.1.1.2. Corrélations graphiques

Au vu des différents ordres de grandeur des résultats, il est pertinent de travailler avec des logarithmes décimaux pour la recherche de corrélations. On trace alors les points pour chaque matériau du logarithme du relargage total en percolation en fonction du logarithme du relargage issu de l'essai de lixiviation en batch. Un point est retenu seulement si les deux valeurs de relargage sont supérieures aux limites de quantification. Afin d'obtenir des corrélations pertinentes, il est nécessaire d'avoir suffisamment de points : ainsi, on n'étudie pas de corrélations pour les substances pour lesquelles on dispose de moins de 8 points. Les graphiques pour le baryum, le chrome, le cuivre, le molybdène, le nickel, le zinc, les chlorures et les sulfates sont tracés dans cette partie (voir Figure 140). Les résultats graphiques pour le chrome, le molybdène, le nickel et le zinc sont disponibles en Annexe H. Pour toutes ces substances on observe des tendances globalement linéaires, souvent avec une dispersion non négligeable. Des courbes de tendance linéaires pourraient être déterminées, mais cette régression simple donne beaucoup plus d'importance aux valeurs fortes qu'aux valeurs faibles.

Dans notre cas, les résultats se situent sur des intervalles larges de plusieurs ordres de grandeur. Il n'est donc que peu pertinent d'effectuer une régression linéaire ici. Pour contourner ce problème, des courbes de tendance de puissance sont alors déterminées sous la forme :

$$R_{percolation} = b \times R_{batch}^a \quad (12)$$

Avec $R_{percolation}$ le relargage total à l'issue de l'essai de percolation à courant ascendant en mg.kg^{-1}

R_{batch} le relargage total à l'issue de l'essai de lixiviation en batch en mg.kg^{-1}

a un facteur de corrélation correspondant à la pente de la droite

b un facteur de corrélation

Ce type d'équation correspond en fait à l'équation d'une droite linéaire lorsqu'on l'exprime avec des logarithmes : $\log(R_{percolation}) = a \times \log(R_{batch}) + \log(b)$. L'avantage principal de ce type de régression est qu'il donne une importance équivalente aux valeurs qu'elles soient faibles ou fortes.

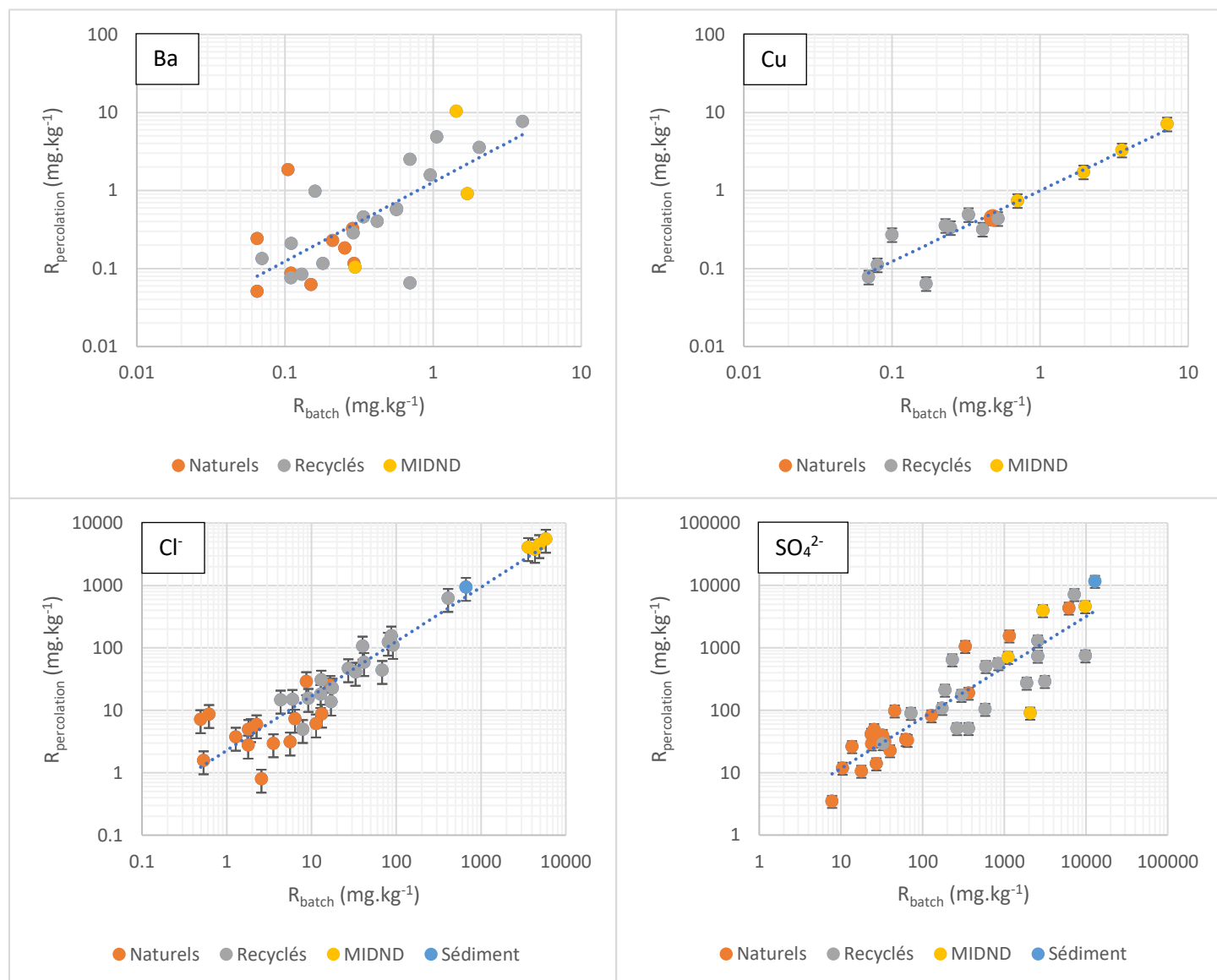


Figure 140 : Corrélations percolation/batch - courbes de tendance de puissance pour le baryum, le cuivre, les chlorures et les sulfates

De façon générale, les dispersions observées sont trop importantes pour être expliquées par les incertitudes liées aux essais. Il est donc impossible de les utiliser telles quelles. On n'observe pas non plus de meilleurs résultats lorsqu'on sépare les matériaux en fonction de leur nature (naturel, recyclé, MIDND, sédiment), en fonction de leur granulométrie (et s'ils ont subi ou non un concassage lors de l'essai de lixiviation en batch), en fonction des différences de pH entre les deux essais ou en fonction de la tendance de relargage identifiée au Chapitre IV. Cette dispersion est probablement due à l'association de plusieurs facteurs tels que des spéciations multiples d'une substance dans un même matériau présentes en proportions variables, l'étape de concassage, et toutes les différences identifiées plus haut entre les deux essais.

Une différente approche sur ces résultats serait alors d'identifier les courbes limites des zones de dispersion. En effet, bien qu'une forte dispersion puisse être observée, les tendances restent linéaires. Il suffit alors de tracer une droite de même pente que la courbe de tendance initialement déterminée, augmentée pour englober toutes les valeurs (voir Figure 141).

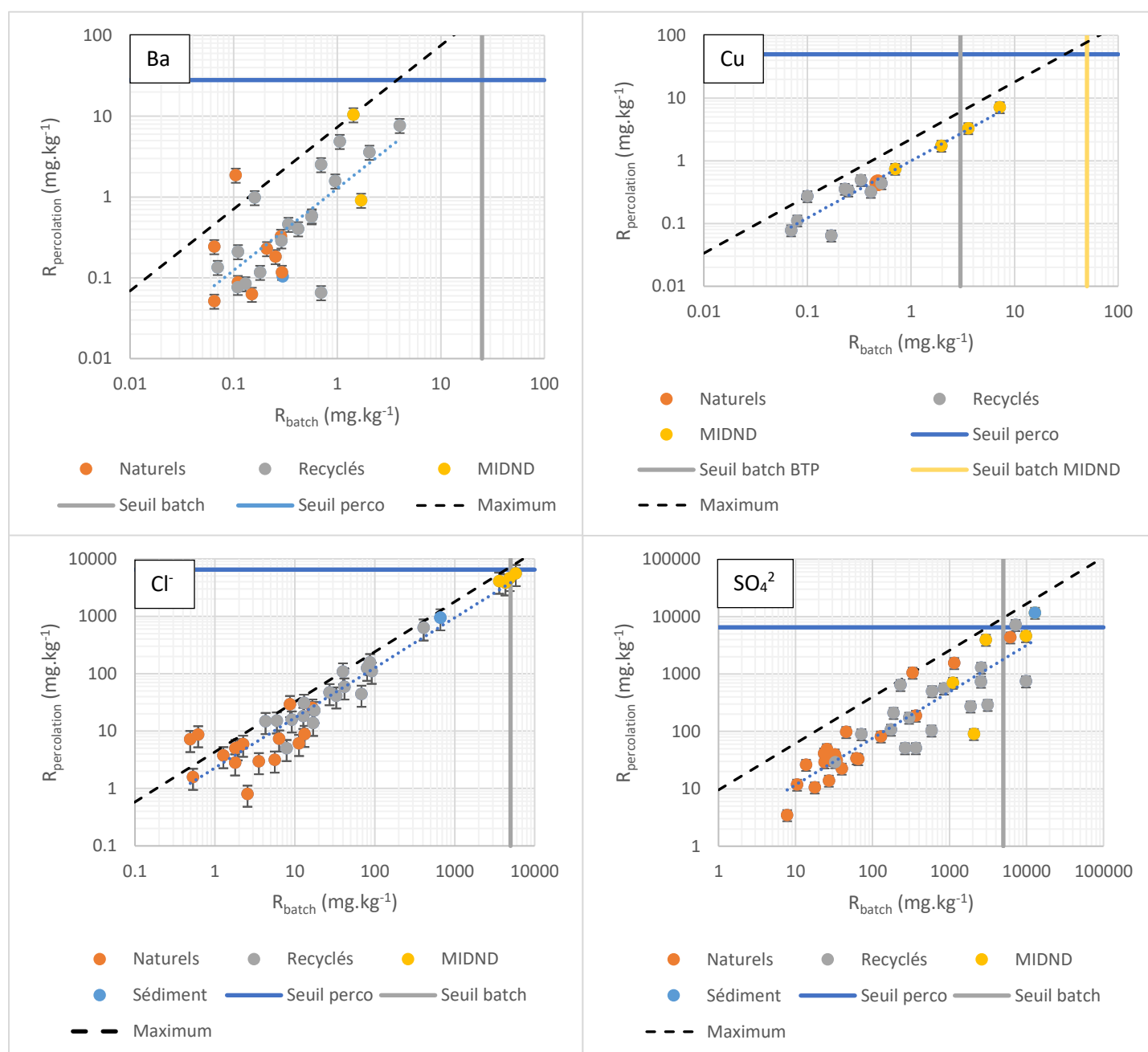


Figure 141 : Corrélations percolation/batch - Courbes maximum pour le baryum, le cuivre, les chlorures et les sulfates

On estime alors que pour un matériau donné, les résultats de relargage se situeront en dessous de cette courbe. Cela permet alors d'identifier une valeur maximum de relargage avec l'essai de lixiviation en batch : au-delà de cette valeur, il y a potentiellement un dépassement du seuil associé à l'essai de percolation (seuil donné par le guide d'acceptabilité environnementale en technique routière [28]). Cette valeur maximum est calculée à partir de l'intersection entre la droite maximum et le seuil de l'essai de percolation. Le Tableau 46 synthétise ces résultats pour les différentes substances. Le coefficient a est la pente issue de la régression, tandis que le coefficient $b_{\max}$ est issu du tracé de la courbe maximum (d'équation $R_{\text{percolation}} = b_{\max} \times R_{\text{batch}}^a$). On note que pour certaines substances (baryum et chlorures), des points jugés extrêmes se situant dans les valeurs de relargage faibles ou moyennes (relativement aux seuils) ne sont pas pris en compte pour le calcul de la courbe maximum. Dans les cas où le seuil batch est inclus dans l'intervalle de validité et qu'il existe des seuils différents en fonction du type de matériau (recyclé ou MIDND), deux seuils batch sont proposés. Dans les autres cas, le seuil le plus restrictif est représenté.

Tableau 46 : Corrélations percolation/batch - Relargages critiques en lixiviation en batch
^x Seuil du guide d'acceptabilité environnementale en technique routière pour les bétons [94]
^y Seuil du guide d'acceptabilité environnementale en technique routière pour les MIDND [78]

Elément	a	$b_{\max}$	Essai court – relargage critique (mg.kg ⁻¹)	Seuil batch (mg.kg ⁻¹)	Seuil percolation (mg.kg ⁻¹)	Intervalle de validité (mg.kg ⁻¹)
Ba	1,0126	7,29	3,78	25	28	0,06 – 4
Cr	0,6276	1,75	1,24	0,6 ^x / 1 ^y	2	0,03 – 0,9
Cu	0,9102	2,22	30,62	3 ^x / 50 ^y	50	0,07 – 7
Mo	0,7826	1,06	3,46	0,6 ^x / 2,8 ^y	2,8	0,03 – 3
Ni	0,7355	0,69	1,22	0,5	0,8	0,05 – 2
Zn	0,7213	6,11	18,44	50	50	0,02 – 30
Cl⁻	0,8719	4,335	4391	5000	6500	0,5 – 6000
SO₄²⁻	0,8106	9,55	3125	5000	6500	7 – 13000

Ces résultats impliquent que pour le chrome, le cuivre, le molybdène et le nickel, un relargage inférieur au seuil associé à l'essai de lixiviation en batch correspond systématiquement à un relargage inférieur au seuil associé à l'essai de percolation à courant ascendant. A l'inverse, le baryum, le zinc, les chlorures et les sulfates peuvent présenter des résultats inférieurs au seuil associé à l'essai de lixiviation en batch mais supérieurs à celui associé à l'essai de percolation. La valeur de relargage critique peut alors être utilisée pour justifier l'utilisation d'essais courts.

Il faut tout de même noter une limite importante liée à ce calcul, les tendances linéaires ne sont observées que dans les intervalles pour lesquels on dispose de résultats expérimentaux (voir Tableau 46). Il n'est pas impossible qu'au-delà de ces intervalles, la linéarité ne soit plus vérifiée.

V.1.2. Corrélations entre essai de lixiviation dynamique des surfaces et essai de lixiviation en batch

Les résultats de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces (LDS) peuvent également être comparés, dans une moindre mesure, aux résultats de lixiviation en batch. Les modes opératoires et les mécanismes de relargages induits pouvant cependant être drastiquement différents, cela complexifie le travail de recherche de corrélations.

La plus grosse différence porte sur la forme de l'échantillon : monolithique pour l'essai long, et concassé avec une granulométrie inférieure à 10 mm pour l'essai court. Comme expliqué au Chapitre IV, cette étape a pour effet de libérer les granulats de la couche de liant qui les protégeait, et donc de

leur permettre de relarguer à nouveau.

Ensuite, de manière liée au point précédent, les phénomènes de diffusion qui ont une grande importance dans l'essai de lixiviation dynamique des surfaces sont totalement négligeables dans l'essai de lixiviation en batch, en premier lieu à cause du concassage de l'éprouvette, mais également à cause de l'agitation imposée sur le système, qui a pour effet d'homogénéiser la solution à tout instant.

Enfin, les unités dans lesquelles sont exprimés les résultats sont différentes : en mg.m^{-2} pour l'essai de lixiviation dynamique des surfaces et en mg.kg^{-1} pour l'essai de lixiviation en batch.

Ces différences dans les paramètres des deux essais induisent des écarts dans les résultats, à commencer par le pH (voir Figure 142). On observe ici que les pH mesurés pour les éluats des essais de lixiviation en batch sont systématiquement supérieurs à ceux mesurés pour les éluats de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces, et ce quel que soit la nature du matériau. Cependant, comme le montre la Figure 142, les résultats pour les matériaux à base de liant hydraulique (MTLH et bétons) sont plus proches entre les deux essais que ceux pour les matériaux enrobés. Cela s'explique par la forte basicité des matériaux à base de liant hydraulique, qui se laisse peu influencer par les granulats. Le matériau NA1 présente des pH plus acides que tous les autres matériaux. Cela est lié au pH du granulat qu'il contient (NS1 et des fractions granulométriques plus grossières) qui est légèrement acide (voir Chapitre IV).

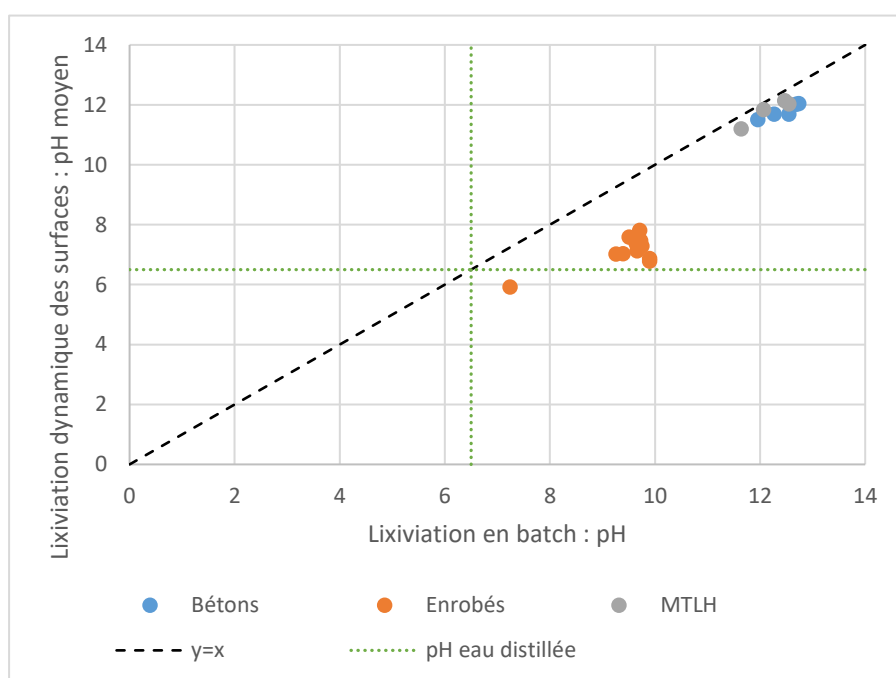


Figure 142 : Comparaison entre le pH moyen en lixiviation dynamique des surfaces et le pH en lixiviation en batch

Comme montré au Chapitre IV, on observe plusieurs résultats seulement sur quelques substances : baryum, zinc, chlorures et sulfates. Le zinc n'étant jamais quantifiable dans les éluats des essais de lixiviation en batch sur les éprouvettes, on ne peut effectuer de corrélation sur cet élément.

De la même manière que précédemment, les tendances observées sont visuellement linéaires pour toutes les substances (voir Figure 143). On peut alors déterminer des courbes de tendance de puissance (voir équation (12)). Pour les sulfates en particulier, une forte dispersion est visible. Comme plus haut avec les essais de percolation, on ne peut donc pas utiliser les résultats des courbes de tendance tels quels.

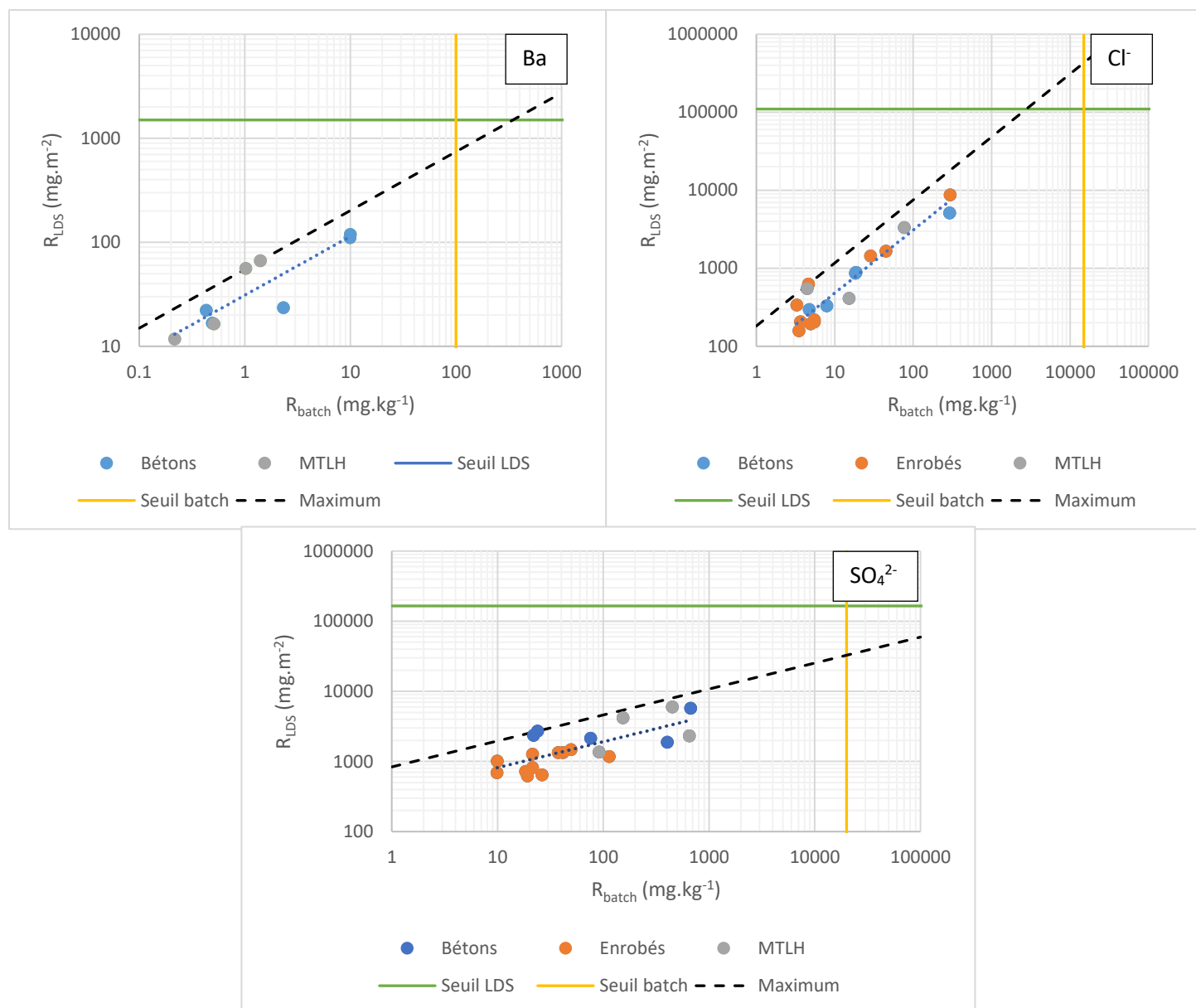


Figure 143 : Corrélations lixiviation dynamique des surfaces (LDS) et batch - courbes maximum pour le baryum, les chlorures et les sulfates

On trace également les courbes dites maximum afin d'englober tous les points et on en tire la valeur de relargage maximum en essai de lixiviation en batch, en dessous de laquelle on ne risque pas de dépasser le seuil en lixiviation dynamique des surfaces. Le Tableau 47 rassemble ces valeurs.

Tableau 47 : Corrélations LDS/batch – Paramètres de corrélation et relargages critiques en lixiviation en batch

Elément	a	b _{max}	Essai court – relargage critique (mg.kg ⁻¹)	Seuil batch (mg.kg ⁻¹)	Seuil LDS (mg.m ⁻²)	Intervalle de validité (mg.kg ⁻¹)
Ba	0,5656	54,9	346,5	100	1500	0,06 - 10
Cl^-	0,8078	182	2775	15000	110000	3 - 300
SO_4^{2-}	0,3702	836	-	20000	165000	10 - 700

Pour ces trois substances, une rapide observation graphique permet aisément de remarquer que les relargages critiques (i.e. l'intersection entre la courbe maximum et le seuil LDS) sont éloignés de l'intervalle de validité de la corrélation (la valeur de relargage critique est 10 fois plus grande que la

limite supérieure de l'intervalle). Au-delà de l'intervalle de validité, il est possible que les résultats ne suivent plus la tendance observée. Il semble tout de même, au moins pour les chlorures, qu'un relargage en lixiviation en batch inférieur au seuil associé peut impliquer un dépassement de seuil avec l'essai de LDS (au-delà de l'intervalle de validité).

Ce constat est encore plus flagrant pour les sulfates : la valeur de relargage critique calculée avec les paramètres de corrélation dépasse $1,5 \text{ kg.kg}^{-1}$, ce qui est impossible (il ne peut y avoir plus de sulfates que de matériau en lui-même). Ainsi, en se basant uniquement sur ces résultats, le risque serait d'estimer que quel que soit le résultat obtenu avec l'essai de lixiviation en batch, on ne dépassera jamais le seuil des sulfates en effectuant un essai de lixiviation dynamique des surfaces. Or, ce seuil existe car il est possible de le dépasser. La différence dans la forme du matériau entre les deux essais (monolithique ou concassé) est probablement une des principales causes de cette limite.

Comme discuté plus haut avec les essais de percolation, c'est une des limites principales de ces corrélations qui restent locales : tant qu'on utilise des matériaux similaires à ceux étudiés dans ces travaux (avec donc des relargages similaires), il est suffisamment prudent d'estimer qu'il n'y aura jamais de dépassement de seuil. A partir du moment où l'on s'intéresse à des matériaux d'autres natures, et qui peuvent présenter des quantités relarguées plus importantes, il est possible que les tendances linéaires observées jusqu'alors ne soient plus vérifiées. Il pourrait alors être intéressant d'élargir la base de données en caractérisant des matériaux de natures différentes ou présentant des relargages plus extrêmes afin d'améliorer les corrélations présentées ci-dessus. Dans le cas du baryum, aucun relargage n'est visible pour les matériaux enrobés avec l'essai de lixiviation dynamique des surfaces. Il est donc difficile de dire si les corrélations trouvées sont applicables pour ces matériaux.

Des corrélations peuvent être observées entre les résultats des essais longs et ceux de l'essai de lixiviation en batch, mais la dispersion trop importante des points ne permet pas d'obtenir une fiabilité suffisante. La mise en place de courbes maximum permet de fournir des outils pour justifier l'utilisation de l'essai de lixiviation en batch à la place des essais longs, tant que les résultats du premier essai sont compris dans les intervalles de validité associés à chaque substance.

V.1.3. Corrélations entre essais longs et début d'essai long

Comme vu précédemment, les corrélations déterminées entre essais longs et l'essai de lixiviation en batch ne sont pas suffisamment fiables pour certaines substances. Une deuxième méthode est alors d'effectuer des corrélations du même type entre le relargage total à l'issue des essais longs, et le relargage à l'issue des premiers éluats des mêmes essais. Si cette solution s'avère pertinente, elle permettrait alors de justifier l'utilisation d'essais raccourcis, toujours dans un but de simplification pour l'application dans l'industrie.

L'avantage principal de cette méthode est la conservation des paramètres expérimentaux puisque les résultats obtenus sont issus de manipulations sur le même appareillage et dans les mêmes conditions.

Pour ce faire, il convient d'abord de déterminer le nombre d'éluat constituant le début de l'essai, desquels on tire les valeurs de relargage que l'on compare avec les valeurs de relargage total. On peut s'attendre à obtenir des meilleures corrélations lorsqu'on prend en compte plusieurs éluats : en effet, plus on prend en compte d'éluats, plus la valeur de relargage est proche de la valeur totale. De la même manière, les derniers éluats pour les deux essais auront tendance à présenter des relargages plus importants et donc plus proches des relargages totaux que ceux des premiers éluats.

V.1.3.1. Essai de percolation

L'essai de percolation à courant ascendant est conçu de sorte que les volumes des éluats augmentent au cours de l'essai, allant $0,1 \text{ L.kg}^{-1}$ à 5 L.kg^{-1} . Pour une substance donnée, si on obtient des concentrations stables sur tous les éluats (par le biais d'un contrôle du relargage par la solubilité), la quantité présente dans le dernier éluat est donc 50 fois plus grande que celle du premier éluat. Dans ce cas spécifique, tout éluat intermédiaire contient alors plus de substance en quantité que les précédents. Comme vu dans le chapitre IV, les concentrations sont rarement stables au cours de l'essai, et l'éluat qui présente le maximum de relargage n'est pas forcément le dernier.

Dans le but de clarifier la démarche suivie dans cette partie, on prend l'exemple des sulfates par la suite. La première chose à faire est de tracer des courbes de tendances de puissance entre les quantités relarguées depuis chacun des éluats et la quantité relarguée totale. Afin de déterminer quel éluat présente les meilleurs résultats, un bon outil est le coefficient de détermination R^2 , calculé pour la droite logarithmique linéaire :

$$\log(R_{tot}) = a \times \log(R_{E_i}) + \log(b) \quad (13)$$

Avec R_{tot} le relargage total à l'issue de l'essai de percolation

R_{E_i} le relargage spécifique à l'éluat i

a et b les facteurs de corrélation

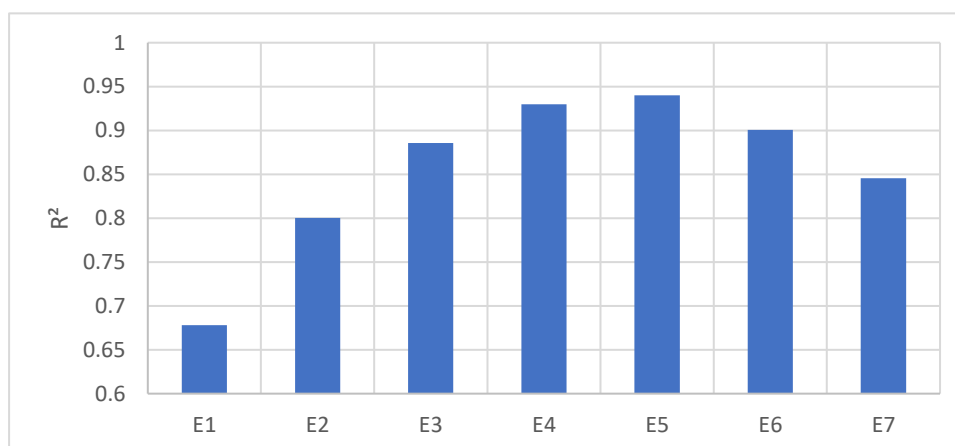


Figure 144 : Corrélations percolation/début de percolation - Valeurs de R^2 pour les sulfates, éluats seuls

Dans le cas des sulfates on obtient des valeurs de R^2 variables entre les différents éluats (voir Figure 144). L'éluat 5 présente la meilleure valeur de R^2 (la plus proche de 1), suivi par l'éluat 4. Ces éluats ne présentent pourtant pour aucun matériau la valeur maximum de relargage (pour les sulfates, la valeur la plus haute étant généralement obtenue au premier ou au dernier éluat). Cette observation sur les valeurs de R^2 est la même sur la plupart des substances : le meilleur coefficient de détermination est obtenu pour les corrélations entre les relargages des éluats 4 ou 5 et le relargage total. En réalité, comme vu au Chapitre IV, en début d'essai, on peut observer des phénomènes de lessivage. Ce lessivage concerne des espèces chimiques très solubles, et leur relargage est alors principalement dépendant de la quantité initialement présente dans le matériau. Cette quantité peut grandement varier entre deux matériaux, ce qui entraîne de fortes disparités dans les résultats.

En fin d'essai, on peut observer un épuisement de la substance pour certains matériaux ce qui, là encore, vient ajouter du bruit sur la corrélation entre le relargage du dernier éluat et le relargage total. Au milieu de l'essai, au contraire, les relargages obtenus sont généralement meilleurs pour établir des corrélations car ils s'affranchissent des problèmes cités pour le début et la fin de l'essai.

Ici, pour les sulfates, en termes de robustesse de la corrélation, il serait plus judicieux de prendre les relargages de l'éluat 5. Néanmoins, l'objectif de ces corrélations est de raccourcir le plus possible les essais. Entre l'éluat 4 et l'éluat 5 (voir Figure 145), le temps total depuis le début de l'essai est doublé (les éluats 1 à 4 combinés représentent un même volume de 1 L.kg⁻¹ que celui de l'éluat 5 seul). En parallèle, la différence relative entre les valeurs de R² entre les deux éluats peut être calculée par la formule suivante : $\delta (\%) = \frac{R^2_{E_5} - R^2_{E_4}}{R^2_{E_4}} \times 100 = 0,2\%$. Au vu de la proximité des valeurs de R² pour les éluats 4 et 5, il peut être intéressant dans ce cas spécifique d'arrêter l'essai à l'éluat 4.

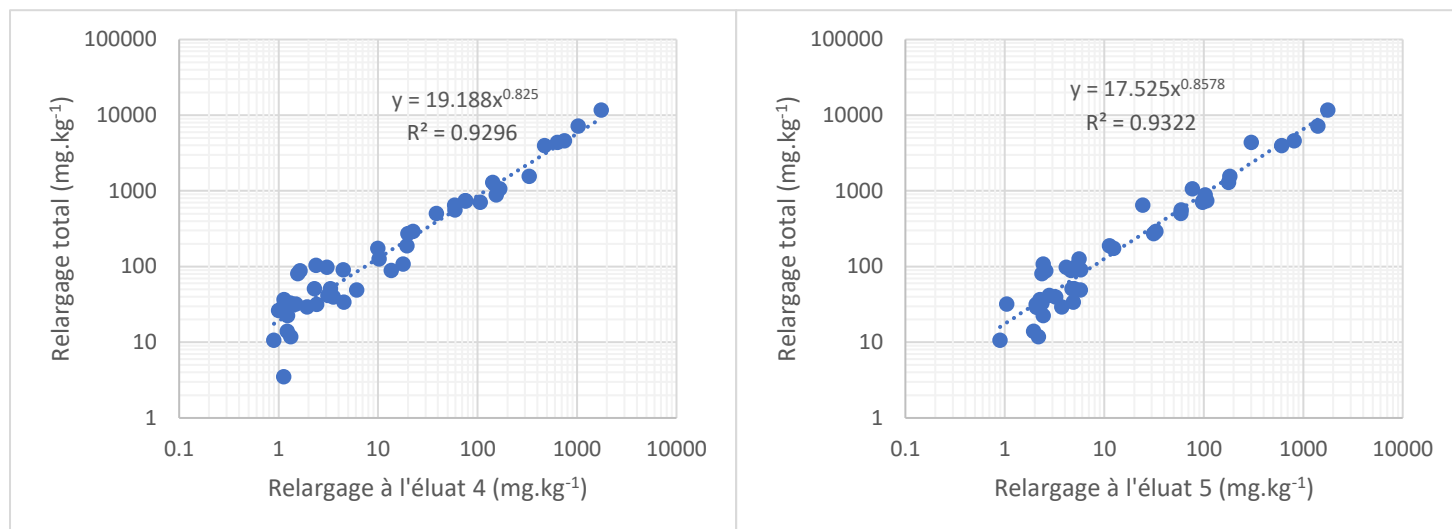


Figure 145 : Corrélations percolation/début de percolation - Eluats 4 et 5 pour les sulfates

Comme expliqué plus haut, il est probablement plus intéressant d'associer les relargages de plusieurs éluats que d'un seul. Ainsi, si on arrête l'essai à l'éluat 4, on peut y ajouter les éluats précédents. De la même manière que pour les éluats seuls, on effectue alors des courbes de tendances pour les différentes combinaisons d'éluats possibles entre les éluats 1 à 4, et on calcule le coefficient de détermination R² pour l'équation logarithmique linéaire associée (voir Figure 146).

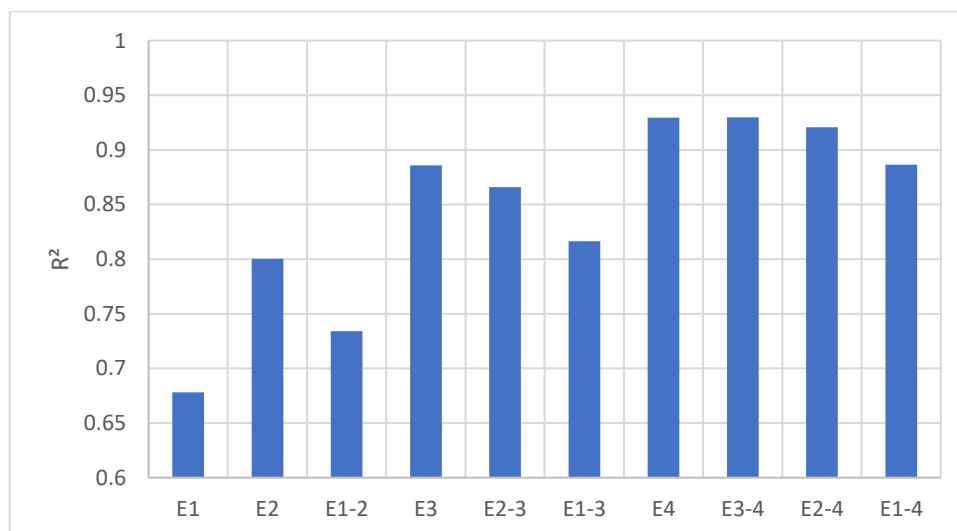


Figure 146 : Corrélations percolation/début de percolation - Valeurs de R² pour les sulfates, combinaison d'éluats

Ici, on remarque que pour tous les éluats, l'ajout du relargage des éluats 1 et 2 diminue la valeur de R^2 , ce qui traduit la dispersion des résultats induite par le lessivage sur ces premiers éluats. La meilleure valeur de R^2 est obtenue avec l'association des éluats 3 et 4 (voir Figure 147), mais cette valeur reste très proche de celle de l'éluat 4 seul (respectivement 0,9299 et 0,9296).

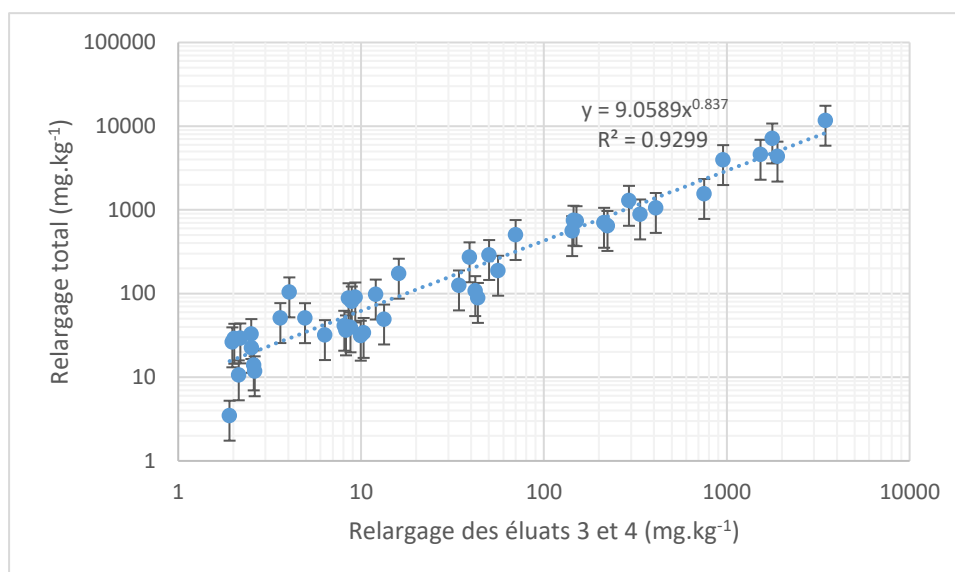


Figure 147 : Corrélation percolation/début de percolation - Eluats 3+4 pour les sulfates

Lorsqu'on ajoute les incertitudes liées à la répétabilité de l'essai, on observe que la courbe se situe dans la plupart des barres d'erreur. On en conclut donc que, dans le cas des sulfates pour l'essai de percolation à courant ascendant, et au moins dans l'intervalle de relargages observé, on peut calculer le relargage total à partir des éluats 3 et 4. Ainsi, avec notre matériel (colonne de 44 cm de haut), on passe d'un essai entier d'une durée d'environ 21 jours à un essai raccourci d'une durée d'environ 48h.

La même méthode peut être appliquée à toutes les substances où l'on observe des relargages pour au moins 8 matériaux : le baryum, le chrome, le cuivre, le molybdène, le nickel, le zinc, les fluorures, les chlorures et les sulfates. On en tire donc les meilleurs éluats à prendre pour effectuer des corrélations (voir Tableau 48).

Tableau 48 : Corrélations percolation/début percolation - Eluats optimaux et facteurs de corrélations

Elément	Eluats optimaux	R^2	a	b	Intervalle de validité (mg.kg ⁻¹)
Ba	4	0,9337	0,973	11,36	0,004 – 1
Cr	1-4	0,8075	0,736	1,372	0,007 – 0,4
Cu	3-4	0,9821	1,014	2,851	0,02 – 2,5
Mo	4	0,9070	0,928	5,678	0,001 – 0,2
Ni	2-4	0,8405	0,714	1,264	0,007 – 0,5
Zn	4	0,8487	0,718	4,476	0,001 – 2,5
F ⁻	1-4	0,9394	1,105	1,379	0,1 – 22
Cl ⁻	1-4	0,9527	0,906	2,290	1 – 4500
SO ₄ ²⁻	3-4	0,9299	0,837	9,059	2 – 3500

On observe que pour le chrome, le nickel et le zinc, les valeurs de R^2 se situent en dessous de 0,9. Cela implique inévitablement une dispersion importante des résultats, et une corrélation insuffisamment fiable. De la même manière que lors des corrélations entre essais de percolation et essai de lixiviation en batch, les meilleures corrélations sont observées pour le cuivre et les chlorures.

L'intervalle de validité correspond aux valeurs de relargage du (ou des) éluat(s) optimaux à partir desquelles on peut calculer un relargage total.

V.1.3.2. Essai de lixiviation dynamique des surfaces

L'essai de lixiviation dynamique des surfaces comporte 8 éluats. A la différence de l'essai de percolation à courant ascendant, les volumes de chaque éluat sont les mêmes. En revanche, le temps de contact augmente à chaque éluat, ce qui peut induire des quantités relarguées plus importantes dans les derniers éluats, en particulier lorsque le mécanisme de relargage principal est la diffusion (et lorsqu'on n'atteint pas l'épuisement). C'est le cas pour le baryum, pour lequel les relargages observés sont plus importants en fin d'essai. Lors de l'application des corrélations (avec la même méthode que pour l'essai de percolation), on obtient donc de meilleures valeurs de R^2 entre le relargage des derniers éluats et le relargage total qu'avec le relargage des premiers éluats (voir Figure 148) pour cet élément.

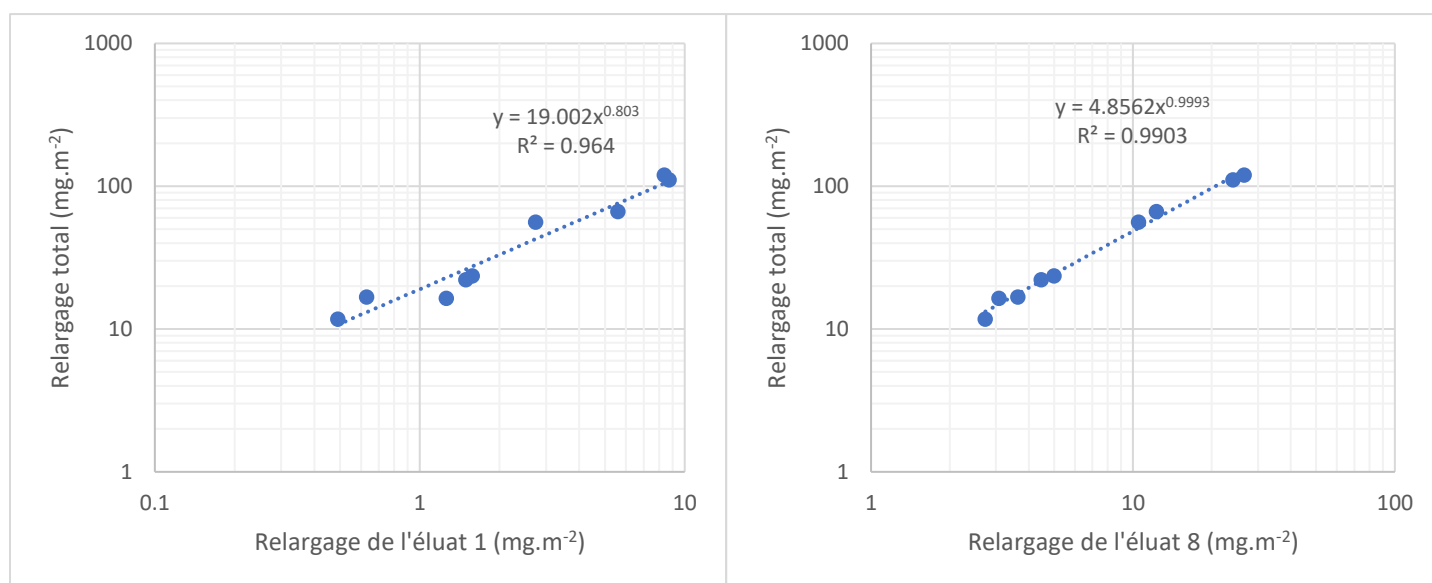


Figure 148 : Corrélations LDS/début de LDS - Eluats 1 et 8 pour le baryum

Là également, l'objectif des corrélations est de raccourcir les essais le plus possible. Pour les substances dont le relargage est observé, il semble pertinent de s'arrêter au 4^{ème} éluat, les valeurs de R^2 ne variant que peu au-delà. On peut alors effectuer les calculs pour le baryum, le zinc, les chlorures et les sulfates. On détermine quelle association d'éluats présente les meilleurs résultats et on en tire les valeurs des facteurs de corrélation a et b. Ces résultats sont disponibles dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Corrélations LDS/début de LDS - Eluats optimaux et facteurs de corrélation

Elément	Eluats optimaux	R^2	a	b	Intervalle de validité (mg.m ⁻²)
Ba	2	0,9875	0,927	11,99	0,8 – 11
Zn	1-4	0,5495	0,591	3,429	-
Cl ⁻	2-3	0,9429	0,975	4,682	15 - 3150
SO ₄ ²⁻	1-4	0,9575	0,923	3,542	240 - 3050

On remarque que pour le zinc, la valeur de R^2 est faible : la corrélation n'est pas fiable et on ne peut se servir des valeurs obtenues pour calculer le relargage total à l'issue de l'essai. L'ajout d'éluats supplémentaires ne semble pas améliorer grandement les corrélations pour cet élément. En revanche, pour le baryum, les chlorures et les sulfates, les valeurs de R^2 sont toutes supérieures à 0,94,

indiquant une robustesse suffisante de la corrélation, au moins dans l'intervalle de validité, constitué des relargages minimum et maximum observés pour une substance. Il est donc possible, au moins pour ces trois substances, de calculer le relargage total en arrêtant l'essai au bout de 4 éluats, réduisant la durée de l'essai à 4 jours (alors que l'essai complet dure 64 jours).

La norme NF EN 16637-2 propose des formules d'extrapolation à partir des résultats d'essais raccourcis en son annexe B [46]. L'utilisation de ces formules nécessite de connaître au préalable le mécanisme de relargage prépondérant tel que déterminé par la méthode issue de la même norme, présentée au Chapitre IV. En prenant l'exemple du baryum, pour lequel tous les relargages observés sont contrôlés par les phénomènes de diffusion, il est alors possible de calculer un relargage total à partir des relargages des trois premiers éluats, via la formule suivante :

$$R_{tot} = R_{E_{1-3}} \times 5,33 \quad (14)$$

Avec R_{tot} le relargage total en mg.m^{-2}

$R_{E_{1-3}}$ le relargage cumulé de l'éluat 1 à l'éluat 3 en mg.m^{-2}

Le facteur de 5,33 correspond au rapport des racines carrées du temps total (64 jours) et du temps pour atteindre la fin de l'éluat 3 (2,25 jours), la diffusion étant fonction de la racine carrée du temps.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Relargages totaux calculés par la méthode de la norme NF EN 16637-2 pour le baryum

Eluat	$R_{E_{1-3}} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$	$R_{tot, \text{ calc}} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$	$R_{tot, \text{ exp}} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$
SM1	2,24	11,94	11,76
NM1	12,54	66,85	56,13
NM2	4,48	23,88	16,45
RM1	19,04	101,5	66,64
NB1	28,53	152,1	119,5
NB2	28,98	154,5	111
NB3	5,700	30,38	22,19
RB1	6,490	34,59	23,59
RB2	3,01	16,04	16,8

On observe des résultats proches, mais surestimant le relargage total réel dans la majorité des cas. Lorsqu'on effectue les mêmes calculs sur les résultats en sulfates, on obtient des valeurs moins proches, surestimant toujours plus le relargage total réel (voir Tableau 51).

Tableau 51 : Relargage totaux calculés par la méthode de la norme NF EN 16637-2 pour les sulfates

Eluat	$R_{E_{1-3}} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$	$R_{tot, \text{ calc}} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$	$R_{tot, \text{ exp}} \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$
NA1	442,5	2359	1469
NA2a	563,4	3003	1272
NA2b	389,1	2074	1084
NA3	381,1	2031	1137
NA5	471,8	2515	1341
NA6	442,4	2358	1339
RA1	800,5	1936	1436
RA2	236,2	716,5	645,7
RA3	222,5	665,9	623,2

SM1	1601	8533	4188
NM1	427,4	2278	1367
NM2	873,1	4654	2313
RM1	1730	9220	5980
NB1	717,3	3823	2352
NB2	789,3	4207	2710
NB3	883,3	4708	1880
RB1	1077	3068	2133
RB2	2363	12590	5714

Ces différences sont d’abord dues aux limites de la méthode citées dans le Chapitre IV : si la méthode ne détecte pas un mécanisme qui a pourtant lieu (par exemple, NB3 subit visiblement un lessivage, mais la méthode ne le détecte pas), le calcul appliqué n’est alors pas le bon et les différences avec l’expérimental sont plus grandes. Les corrélations effectuées dans cette étude permettent alors une meilleure précision dans l’estimation des résultats relargués.

V.1.4. Conclusions

L’analyse des données empiriques permet l’établissement de corrélations, soit entre le relargage total à l’issue des essais longs et le relargage obtenu avec l’essai de lixiviation en batch, soit entre le relargage total à l’issue des essais longs, et le relargage des premiers éluats des mêmes essais. On observe de meilleures corrélations dans le deuxième cas, ce qui s’explique par le fait que les conditions sont les mêmes entre tous les éluats d’un même essai.

Quelles que soient les variables utilisées pour effectuer des corrélations, il est important de noter qu’une partie des substances dangereuses réglementées n’est pas abordée à cause du manque de données expérimentales. De plus, l’ajout de points supplémentaires, en particulier à l’extérieur des intervalles de relargages mesurés, permettrait d’affiner et de renforcer les modèles de corrélation obtenus. Les corrélations proposées dans ce document ne sont applicables qu’à des matériaux similaires à ceux étudiés ici : si cette étude se veut représentative de ce qui est le plus communément utilisé dans l’industrie de la construction routière française, elle ne prend pas en compte tous les types de matériaux que l’on peut rencontrer, comme les laitiers de sidérurgie par exemple.

Il ne faut pas oublier non plus que ces corrélations ne permettent pas d’expliquer les phénomènes de lixiviation ni d’améliorer la compréhension des mécanismes de relargage qui ont lieu dans les matériaux au contact de l’eau. Elles sont un outil d’aide utile à la prédiction des relargages totaux obtenus en fin d’essai, et permettent de justifier l’utilisation d’essais indirects, plus courts et plus pratiques à mettre en place pour une simple vérification de la conformité environnementale des matériaux.

Afin de prendre en compte les phénomènes physico-chimiques qui régissent le relargage des espèces, et donc de modéliser de manière plus fiable les résultats des essais de lixiviation, on peut utiliser des modèles analytiques.

V.2. Modélisation

A la différence de l’étude de corrélations, pour effectuer la modélisation analytique, on ne part pas directement des résultats expérimentaux, mais des données physico-chimiques propres au matériau (comme celles mesurées dans le Chapitre III) et à l’environnement de l’essai (température, volumes d’eau, etc...). Dans le Chapitre I, nous avons vu plusieurs méthodes de modélisation : le modèle exponentiel simple, le modèle de Gratwohl et Susset, et les modèles de couplage chimie/transport.

Le premier a été appliqué sur nos résultats, mais la simplicité et les limites de ce modèle de calage n'ont pas permis d'aboutir à des conclusions satisfaisantes. Les résultats issus de son utilisation sont disponibles en Annexe B.

Les modèles de couplage chimie/transport sont plus complexes et nécessitent d'une part, un logiciel de modélisation thermodynamique pour réaliser tous les calculs, et d'autre part, le plus d'informations possible sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. Dans cette partie, la modélisation de l'essai de percolation à courant ascendant sera d'abord traitée, puis la modélisation de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces sera abordée. Au vu du temps disponible pour la réalisation de ces modélisations, seuls les granulats NS1 et NS2, et les monolithes NB1 et NB2 sont étudiés dans ces travaux.

Quel que soit l'essai modélisé, le code interactif GEM-Skeletor développé par l'institut Paul Scherrer [124], [125] est employé. Ce code combine le modèle thermodynamique GEMS (Gibbs Energy Minimization Software), basé sur la minimisation de l'énergie d'enthalpie libre de Gibbs, et des bases de données thermodynamiques adaptées à chaque type de matériau. Il peut calculer l'équilibre d'un système à partir de données initiales (concentrations, quantités, pH, température, etc...). Ce logiciel a été choisi car il a déjà été utilisé à plusieurs reprises pour des modélisations diverses au L2MGC [126], [127], ce qui en facilite la prise en main dans le cadre de cette thèse.

Pour tous les modèles, l'introduction de zinc dans le système semble perturber l'ensemble des modélisations. Le zinc n'est donc pas abordé dans les modélisations effectuées par la suite.

V.2.1. Modélisation de l'essai de percolation à courant ascendant

V.2.1.1. Mise en place du modèle

L'essai de percolation à courant ascendant (NF EN 16637-3) est modélisé en se basant principalement sur les travaux de Gysi et al. [62]. On peut alors utiliser différentes bases de données thermodynamiques selon la nature du matériau : Mines thermodynamic database, MINTEQA2, CEMDATA2018, etc... Dans cette étude, l'essai de percolation sur les granulats naturels NS1 et NS2 est modélisé à l'aide de la base de données Mines thermodynamic database [128].

Le modèle de couplage chimie/transport est constitué de deux parties : un modèle géochimique et un modèle de transport.

Le modèle de transport prend en compte tout ce qui est lié à la diffusion et au mouvement de l'eau et des substances dissoutes dans la colonne.

Le modèle géochimique s'intéresse à toutes les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu en fonction des données d'entrée qu'on lui indique. Ainsi, ce modèle permet déjà d'obtenir des résultats pour un système simple où l'on met une quantité de matériau en contact avec une quantité de lixiviant et on laisse l'équilibre s'installer (comme, par exemple, un essai de lixiviation en batch).

V.2.1.2. Modèle de transport

Le modèle de transport utilisé ici pour l'essai de percolation à courant ascendant nécessite les valeurs du débit moyen de lixiviant, de la perméabilité de la colonne et du coefficient de diffusion. Toute espèce chimique en solution est soumise aux phénomènes de transport, ce modèle est donc indispensable pour représenter correctement la réalité expérimentale.

Le débit moyen du lixiviant est calculé en effectuant la moyenne entre les débits à chaque étape (pour rappel, le débit peut changer entre chaque étape afin de faciliter la planification des heures de changement d'éluat, mais doit rester entre 85 et 111 mL.h⁻¹, dans le cas spécifique des colonnes utilisées ici).

La perméabilité et le coefficient de diffusion sont calculés grâce à la formule de Kozeny-Carman [129],

[130], [131] et à partir des données expérimentales mesurables : volume poral de la colonne, masse de matériau, densités de la phase solide et de la phase liquide, débit et granulométrie des granulats.

Bien que les phénomènes de transport s'appliquent à toute espèce dissoute, d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu dans le relargage des substances (solubilité, sorption). Afin de valider le modèle de transport, il est donc intéressant de l'appliquer à une substance non-réactive et très soluble, telle que les chlorures. En effet, le relargage des chlorures peut être considéré comme uniquement dépendant des phénomènes de transport. Lorsque la simulation des résultats du relargage des chlorures est proche de ce qui est obtenu expérimentalement, on estime alors que le modèle de transport est valide.

La quantité initiale en chlorures correspond à la disponibilité déterminée dans le Chapitre III grâce aux essais de pH-dépendance.

Les paramètres d'entrée du modèle de transport pour les matériaux NS1 et NS2 sont disponibles dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Paramètres d'entrée du modèle de transport pour l'essai de percolation

	NS1	NS2
Diamètre de la colonne (cm)	10	10
Hauteur de la colonne (cm)	44	44
Masse sèche (kg)	5414	5239
Température (°C)	20	20
Débit de lixiviant (mL.h ⁻¹)	99,5	99,86
L/S final (L.kg ⁻¹)	10	10
Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)	9,951.10 ⁻¹²	9,951.10 ⁻¹²
Perméabilité (m ²)	6,1799.10 ⁻⁵	3,28.10 ⁻⁵
Quantité initiale de chlorures (mg.kg ⁻¹)	26,69	23,85

Comme observé à la Figure 149, le modèle de transport avec les paramètres choisis prédit correctement les résultats expérimentaux pour les chlorures. On note tout de même un écart en début d'essai pour le matériau NS2.

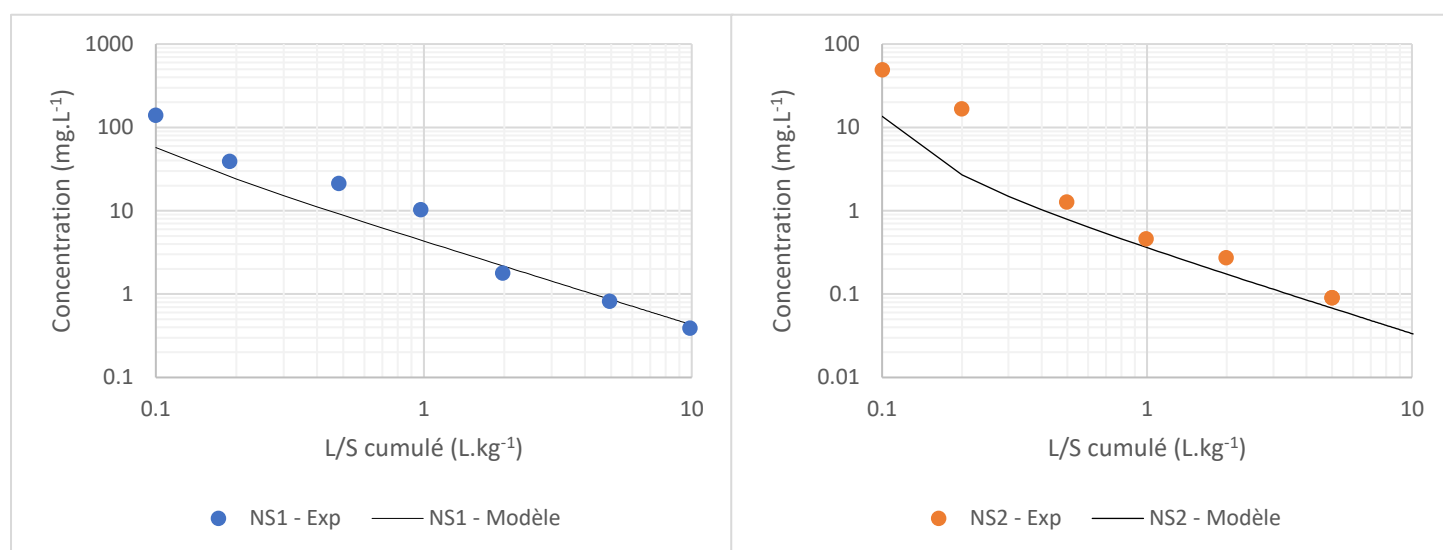


Figure 149 : Modélisation du relargage de chlorures à l'issue de l'essai de percolation pour NS1 et NS2

V.2.1.3. Modèle géochimique

Afin de modéliser correctement la géochimie du système, il est nécessaire de déterminer la spéciation des substances le plus précisément possible.

Les résultats des essais de DRX et de MEB-EDX permettent de déterminer les phases principales qui composent les matériaux. Ces phases peuvent conditionner le relargage de certains éléments traces, notamment lorsque ces dernières sont adsorbées, ou substituent une partie de ces premières. Les quantités initiales sont obtenues à partir des données de contenu total et de disponibilité en chaque substance (majeures et traces).

Le Tableau 53 décrit les quantités indiquées en entrée du modèle. Ici, on utilise le contenu total en chaque élément comme donnée d'entrée. De façon générale, les auteurs ayant travaillé sur la modélisation des essais de lixiviation utilisent plus souvent la disponibilité [14]. Dans le cadre de cette étude, les résultats modélisés obtenus avec les valeurs de contenu total sont meilleurs que ceux obtenus avec les valeurs de disponibilité. Cela s'explique par le choix ici de représenter la totalité du matériau, y compris les phases stables qui n'ont pas forcément de rôle dans le relargage d'éléments traces. Les valeurs en chlorures, fluorures et sulfates sont obtenues à partir des valeurs de disponibilité (car les valeurs de contenu total n'ont pas pu être obtenues à partir des essais de digestion acide pour ces éléments). La valeur de silicium a été calculée à partir des phases majeures présentes dans le matériau et leurs proportions (le silicium ne peut être analysé directement car beaucoup de verrerie est utilisée pour effectuer les essais de digestion acide, ce qui peut mener à des imprécisions dans les mesures de cet élément).

Tableau 53 : Paramètres d'entrée du modèle géochimique pour l'essai de percolation

Quantité initiale (mg.kg ⁻¹)	NS1	NS2
Al	4117	3666
As	2,66	21,65
Ba	58,69	43,79
Ca	1133	3951
Cl	26,69	23,85
Cu	8,12	1,32
F	103,4	72,31
Fe	7386	4248
K	1434	1371
Mg	674,5	600,1
Mo	2,65	1,16
Na	155,6	92,43
P	39,93	216,9
Pb	10,60	26,77
SO₄²⁻	466,3	139,4
Si	8251	6876

La spéciation et la minéralogie principale sont déterminées à partir des résultats de DRX et de MEB-EDX. Ces phases sont importantes pour le modèle, notamment dans le cas d'un matériau naturel, car elles sont généralement les principales responsables du pH des éluats. Il faut donc correctement les représenter, même si elles n'ont pas forcément de lien direct avec le relargage de substances traces. Le Tableau 54 indique les phases solides principales considérées par le modèle, associées à des indices de saturation (SI).

Tableau 54 : Spéciation des phases principales pour NS1 et NS2

NS1		NS2	
Phase	SI	Phase	SI
Quartz	$-1,794.10^{-8}$	Calcite	$1,772.10^{-8}$
Annite	$-1,066.10^{-10}$	Albite	$-2,195.10^{-9}$
Microcline	$1,13.10^{-16}$	Anorthite	$-2,052.10^{-8}$
Anorthite	-2,103	Microcline	$-1,531.10^{-11}$
Albite	$1,97.10^{-13}$	Quartz	$-3,667.10^{-9}$
Clinocllore	-22,87	Biotite	-5,167
Chlorite-Mg	-58,17	Illite	-6,299
Amesite-Mg	$1,36.10^{-7}$		
Tremolite	-80,01		
Ferroactinolite	-84,4		

Le modèle géochimique comprend un module de sorption intégré au logiciel GEMS [124].

V.2.1.4. Couplage des modèles

Une fois mis en place séparément, le modèle de transport et le modèle géochimique peuvent être associés afin de prévoir les résultats expérimentaux des essais de percolation à courant ascendant. Les données d'entrée du modèle général sont alors les données des deux modèles distincts, présentées dans les Tableaux 53 et 54.

Lors de l'association des deux modèles, il faut surveiller un paramètre important : le pH. En effet, ce dernier peut fortement influencer sur le relargage de nombreuses substances. Il faut donc que le pH modélisé soit au plus proche du pH mesuré expérimentalement (voir Figure 150).

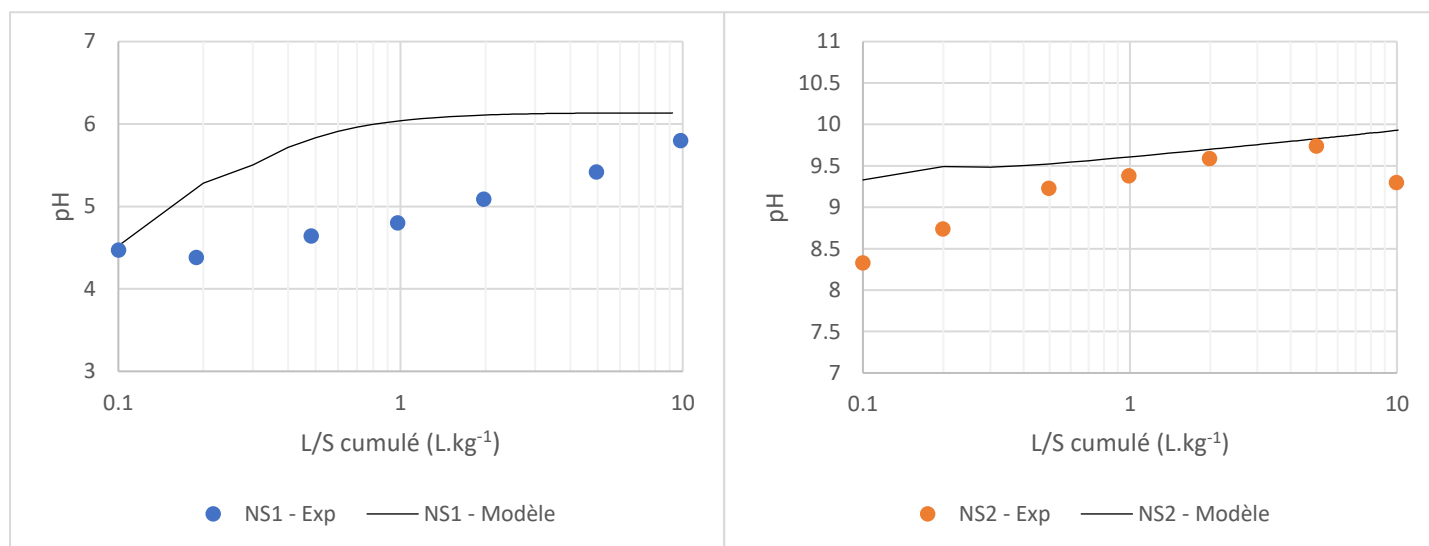


Figure 150 : Modélisation du pH à l'issue de l'essai de percolation pour NS1 et NS2

Pour le matériau NS1, on réussit à obtenir des résultats proches en début et en fin d'essai. Cependant, la prédiction du pH en milieu de l'essai pourrait être améliorée (jusqu'à 1 unité de pH d'écart à 1 L.kg⁻¹).

A l'inverse, pour le matériau NS2, les résultats sont très proches sur le milieu de l'essai, et s'éloignent en début et fin d'essai (jusqu'à 1 unité de pH d'écart à 0,1 L.kg⁻¹).

Ces écarts, bien que relativement limités, montrent l'importance d'affiner les spéciations de chacun des matériaux.

Les courbes de concentration pour les deux matériaux sont ensuite modélisées.

Pour le sable NS1 (Figure 151), on observe des résultats modélisés proches des résultats expérimentaux, notamment pour les fluorures et les sulfates. Le modèle considère le relargage du baryum plus rapide que ce qui est observé expérimentalement. Pour le cuivre, on observe une surestimation tout au long de l'essai, malgré une tendance bien modélisée.

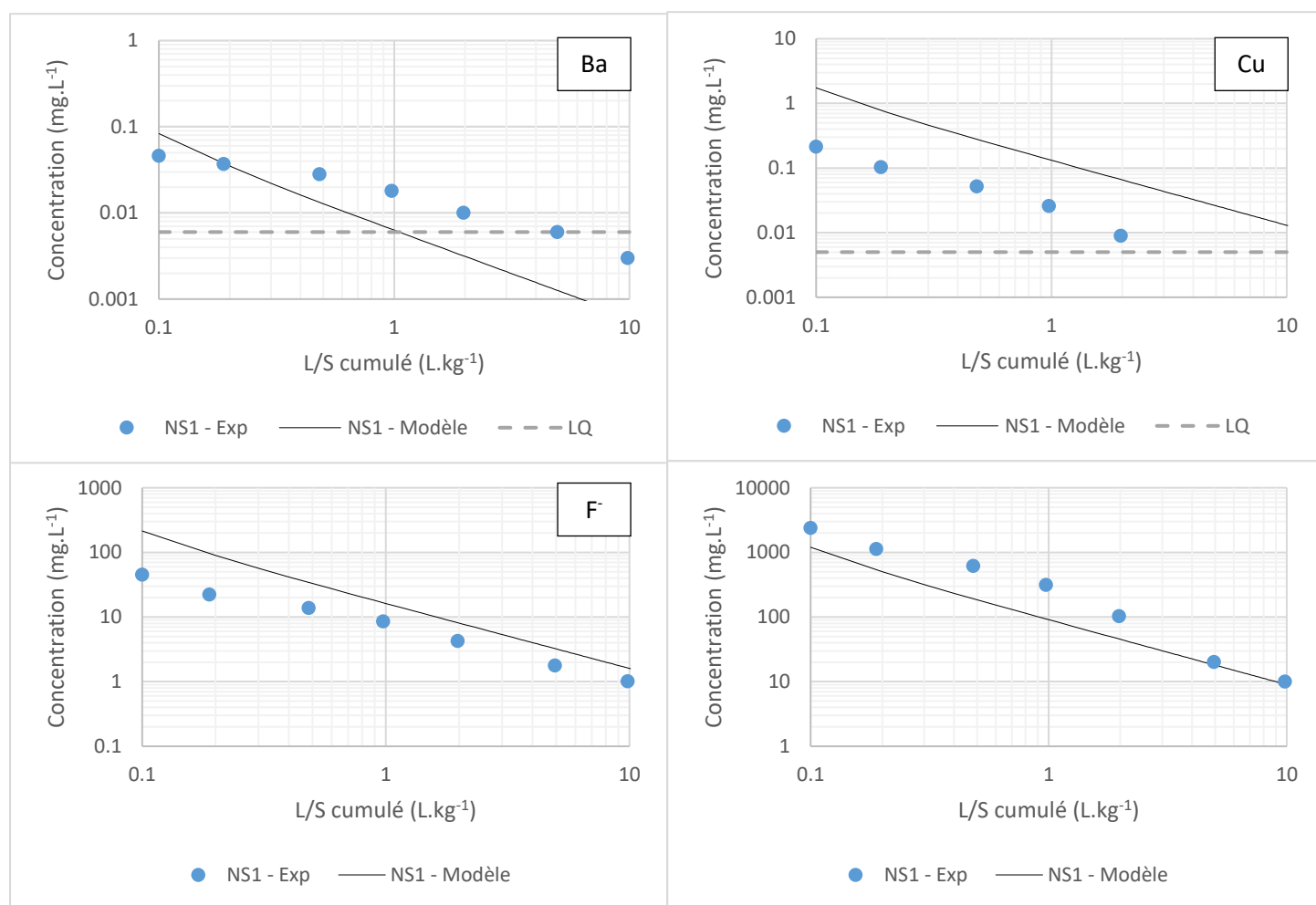


Figure 151 : Modélisation des relargages en baryum, cuivre, fluorures et sulfates à l'issue de l'essai de percolation pour NS1

Dans le matériau NS2 (Figure 152), la modélisation du relargage de l'arsenic ne correspond pas aux résultats expérimentaux, que ce soit dans les quantités, ou dans la tendance générale. Pour cet élément, et à partir des résultats expérimentaux (voir Chapitre III), l'hypothèse d'une adsorption sur les phases d'(hydr)oxydes de fer et d'aluminium a été effectuée. Ici, le modèle de sorption implémenté par défaut a été utilisé. Un modèle de sorption plus adapté à nos matériaux doit être développé via des essais expérimentaux supplémentaires (tels que des extractions séquentielles pour obtenir les quantités de surfaces d'hydroxydes de métaux disponibles). Pour le baryum et les

fluorures on observe une surestimation des quantités relarguées et une trop grande accentuation des pentes par le modèle. Au contraire, pour le molybdène et les sulfates, on observe une sous-estimation des quantités.

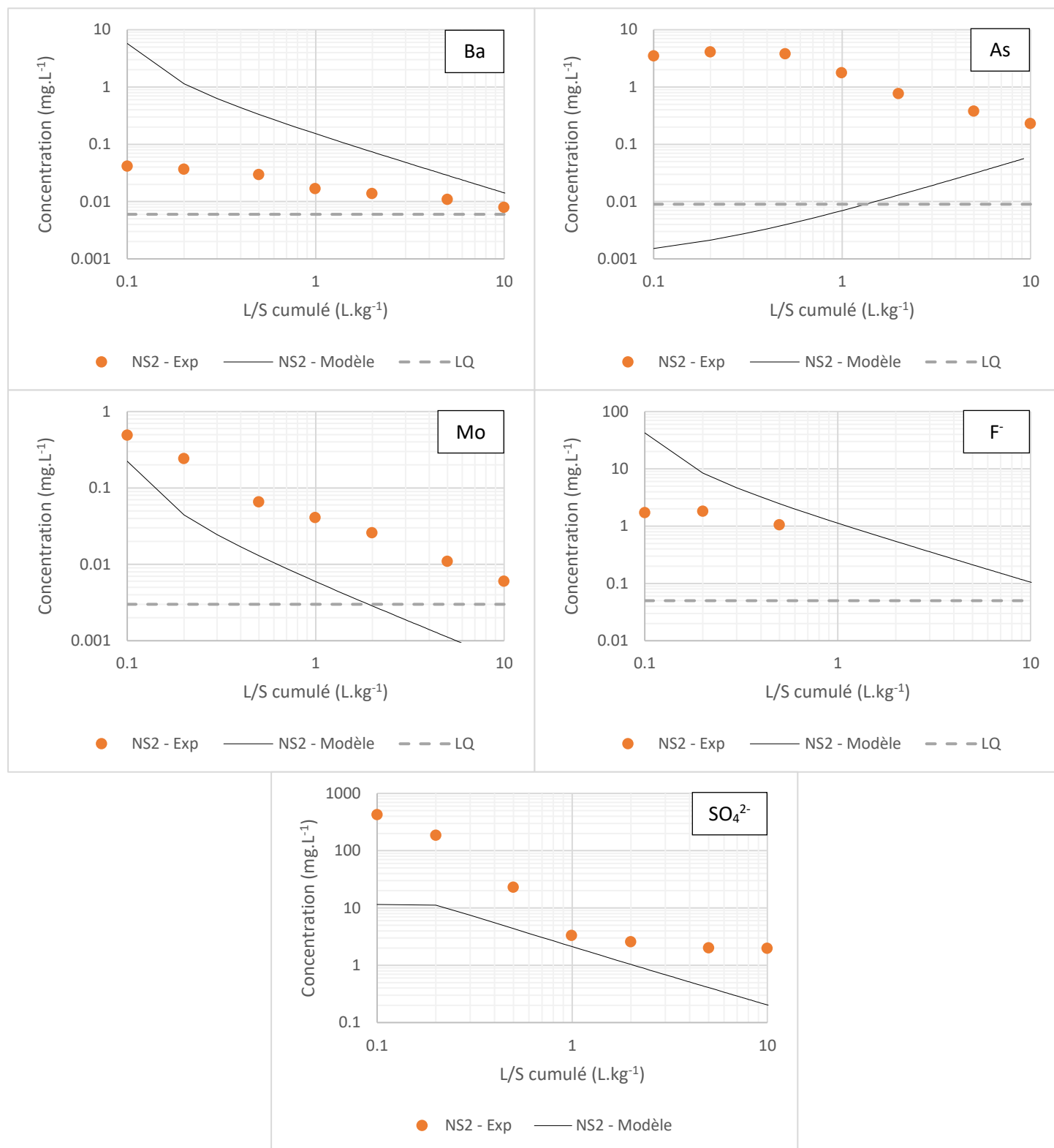


Figure 152 : Modélisation des relargages en baryum, arsenic, molybdène, fluorures et sulfates à l'issue de l'essai de percolation pour NS2

Ces différences encore importantes entre la modélisation et l'expérimental permettent de souligner l'importance de chercher à améliorer ces modèles. Une piste serait de s'appuyer sur les résultats des

essais de pH-dépendance effectués au Chapitre III, ce qui pourrait alors permettre de comprendre pour quels substances les modèles ne représentent pas suffisamment bien la spéciation.

V.2.1.5. Relation avec les essais de pH-dépendance

A partir des résultats obtenus avec les essais de pH-dépendance sur les matériaux NS1 et NS2 (présentés au Chapitre III), on peut déterminer les problèmes apportés par une spéciation mal appréhendée. Ici, en donnant les mêmes quantités d'entrée (Tableau 53) au logiciel de modélisation, on reproduit les conditions des essais de pH-dépendance (essais en batch avec un rapport L/S = 10 L.kg⁻¹, ajouts d'acide ou de base, stabilisation pendant 48h). Les Figures 153 et 154 montrent les résultats obtenus.

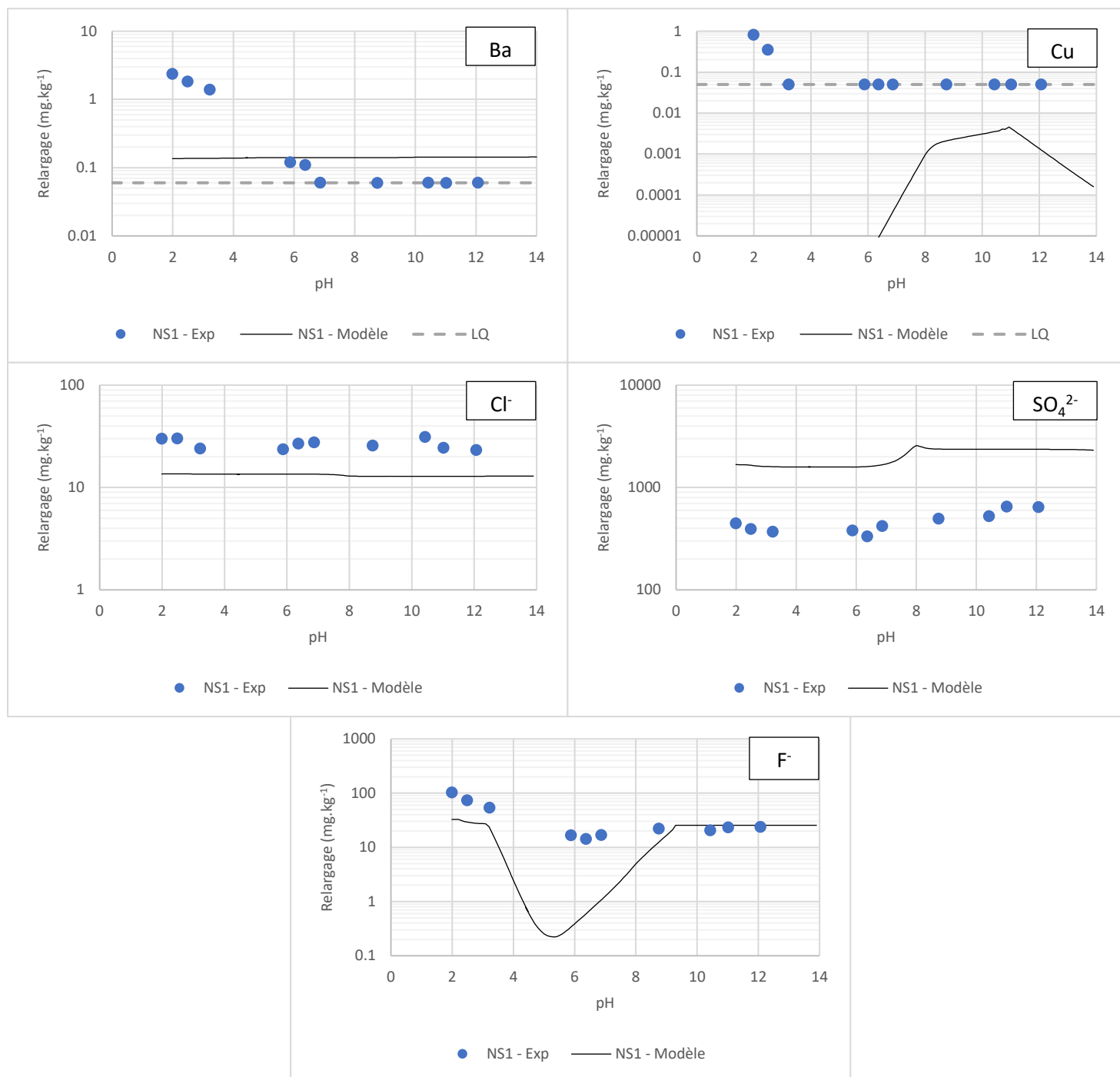


Figure 153 : Modélisation des essais de pH-dépendance pour NS1

Pour NS1 (Figure 153), on observe des tendances modélisées proches de l'expérimental pour les chlorures et les sulfates, bien que les quantités présentent encore un écart avec l'expérimental. Le modèle représente bien le caractère indépendant au pH du relargage de ces deux substances dans le matériau NS1.

A l'inverse, le relargage du baryum est considéré comme indépendant au pH par le modèle, alors qu'on observe clairement un comportement cationique avec les résultats expérimentaux. Cela est possiblement dû au modèle de sorption utilisé qui ne prendrait pas en compte l'adsorption du baryum.

Le relargage du cuivre est largement sous-estimé par le modèle et la tendance modélisée ne correspond pas à celle d'un comportement cationique comme observé expérimentalement.

Enfin, le relargage du fluorure est correctement prédit à pH faible et élevé, mais le modèle considère une diminution du relargage à pH neutre et légèrement acide.

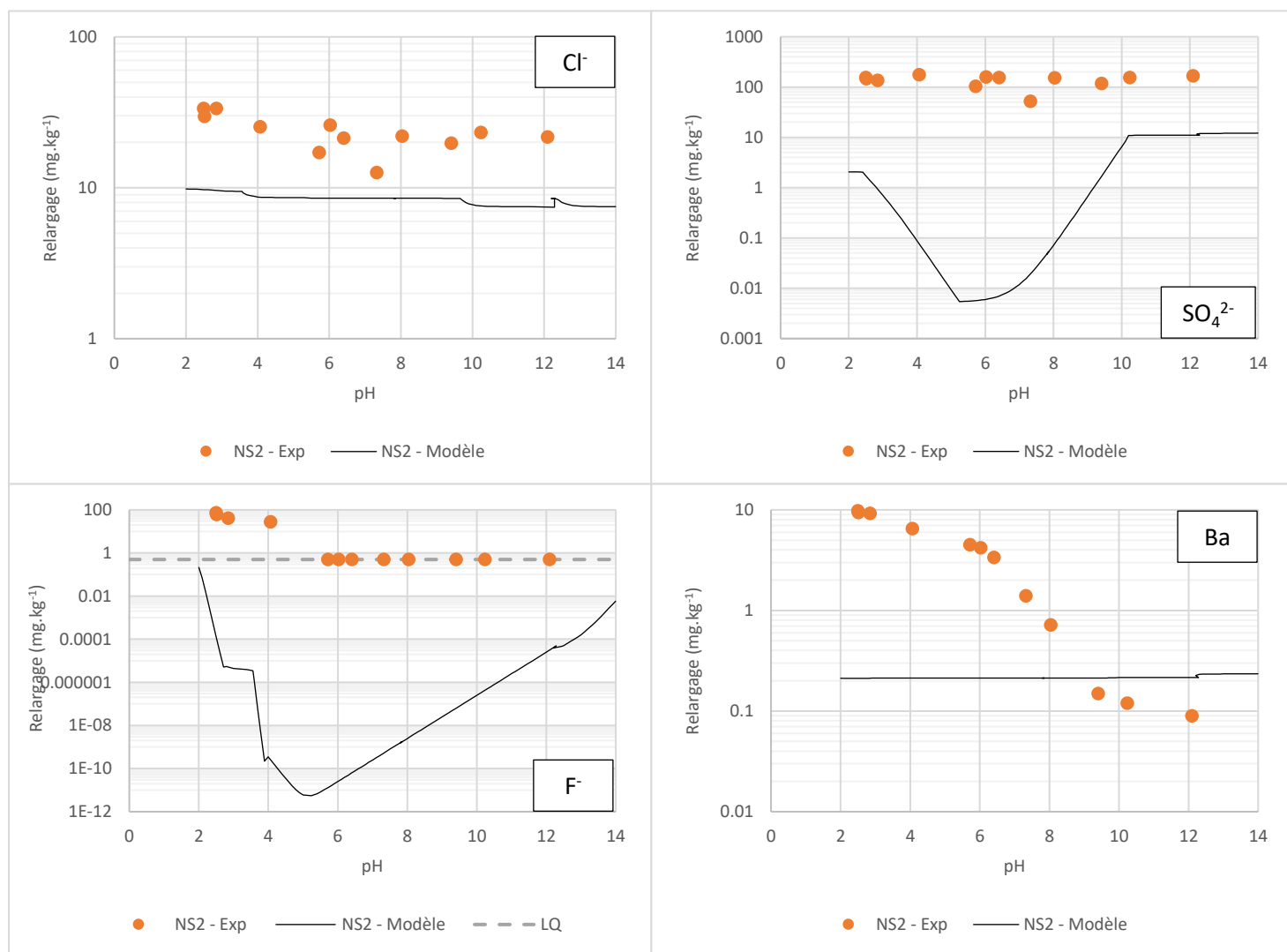


Figure 154 : Modélisation des essais de pH-dépendance pour NS2

Pour NS2 (Figure 154), seul le relargage des chlorures est correctement modélisé. Pour les sulfates et les fluorures, le modèle sous-estime les quantités relarguées. De plus, alors que les résultats expérimentaux ne montrent pas de dépendance au pH pour le relargage des sulfates, le modèle considère des phénomènes limitant ce relargage à pH neutre et légèrement acide.

De la même manière que pour le matériau NS1, le relargage du baryum est considéré indépendant au pH par le modèle.

Enfin, les relargages de l'arsenic et du molybdène sont considérés comme presque nuls par le modèle, ce qui indique clairement une spéciation encore trop peu représentative de la réalité.

Ces résultats soulignent la nécessité d'améliorer les modèles de couplage en comprenant mieux la spéciation des espèces dans les matériaux, notamment à l'aide des essais de pH-dépendance.

V.2.2. Modélisation de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces

V.2.2.1. Mise en place du modèle

L'essai de LDS (NF EN 16637-2) est modélisé en se basant principalement sur les travaux de De Weerd et al. [61]. L'objectif ici est de se concentrer sur les matériaux à base de liant hydraulique (la modélisation du relargage d'éléments à partir des matériaux à base de liant hydrocarboné n'étant que peu étudié, il est difficile de trouver des bases thermodynamiques qui leur sont adaptés). On utilise donc la base de données thermodynamiques CEMDATA2018 [132] adaptée aux matériaux cimentaires.

Comme pour l'essai de percolation à courant ascendant, le modèle de couplage chimie/transport est constitué de deux parties : un modèle géochimique et un modèle de transport. Le modèle géochimique fonctionne de la même manière que pour l'essai précédent : on indique toutes les informations que l'on possède sur les propriétés physico-chimiques du matériau et de l'environnement de l'essai. Cependant, le modèle de transport est différent de celui adapté à l'essai de percolation : l'absence de débit d'eau et la forme monolithique du matériau laisse place principalement à la diffusion au travers de l'échantillon. De plus, lors de l'essai de LDS impose des vidanges complètes de la cuve entre chaque étape, ce qu'il a fallu prendre en compte dans le modèle.

V.2.2.2. Modèle de transport

Le modèle de transport pour l'essai de lixiviation dynamique des surfaces nécessite la connaissance des dimensions des éprouvettes, et de la valeur de perméabilité, à partir de laquelle le modèle peut calculer un coefficient de diffusion effectif.

A l'instar du modèle pour l'essai de percolation, afin de valider le modèle de transport pour l'ensemble du matériau, il est intéressant de l'appliquer à une substance non-réactive et très soluble, comme les chlorures ou le sodium.

Le Tableau 55 liste les paramètres d'entrée de ce modèle de transport pour le matériau NB1. La Figure 155 montre les résultats pour les chlorures et le sodium dans NB1.

Tableau 55 : Paramètres d'entrée du modèle de transport pour l'essai de LDS

	NB1
Diamètre de l'éprouvette (cm)	11
Hauteur de l'éprouvette (cm)	11
Perméabilité (m²)	2,7.10 ⁻¹⁶
Coefficient de diffusion (m².s⁻¹)	4,68.10 ⁻¹³
Masse de l'éprouvette (kg)	2
L/A (L.m⁻²)	87,7
Quantité initiale en sodium (mg.kg⁻¹)	500

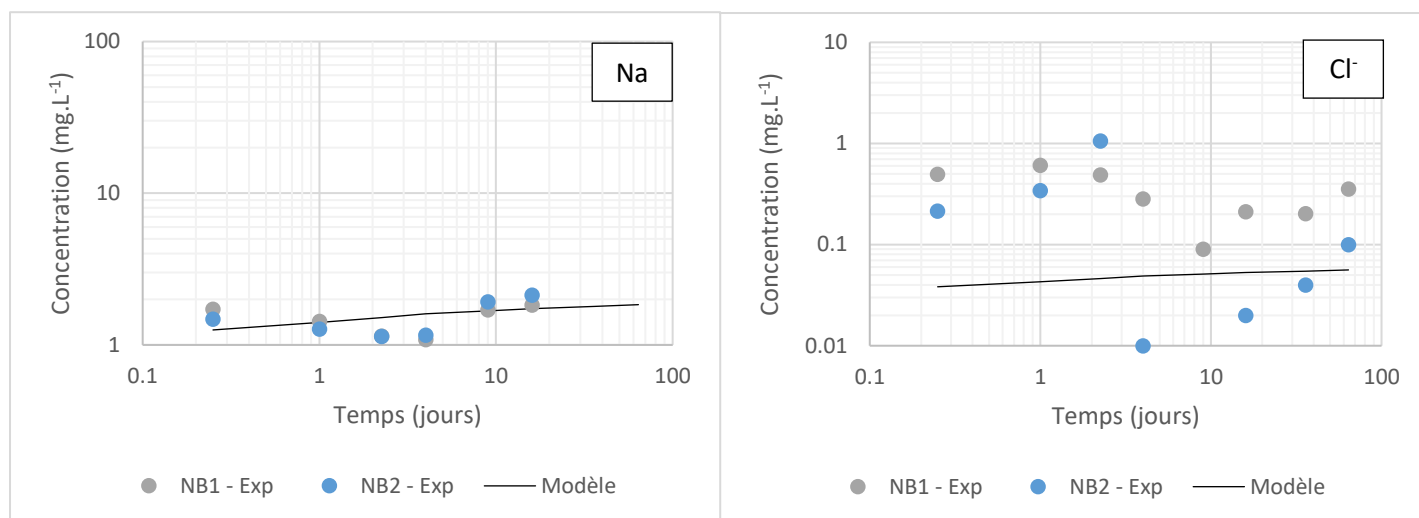


Figure 155 : Modélisation du relargage en sodium et en chlorures à l'issue de l'essai de LDS pour NB1

On observe des quantités modélisées proches de l'expérimental pour le sodium. Cependant, on remarque que le modèle ne considère que des phénomènes de diffusion (légèrement sous-estimés, comme on peut le voir en fin d'essai), et ne prend pas en compte les phénomènes de lessivage de la surface de l'éprouvette, qui induit un relargage supplémentaire en début d'essai (et une diminution du relargage total tant que les phénomènes de diffusion n'ont pas le temps d'égaliser le relargage initial).

Pour les chlorures, expérimentalement, on observe un épuisement rapide dès le début de l'essai pour ce matériau. Le modèle semble prendre en compte un relargage relativement constant au cours de l'essai, ce qui ne correspond pas au comportement attendu pour les chlorures (ou bien un épuisement, ou bien un contrôle par la diffusion).

V.2.2.3. Modèle géochimique

Le modèle géochimique pour l'essai de lixiviation dynamique des surfaces impose de bien connaître la spéciation des substances dans le matériau. On ne dispose pas ici de beaucoup d'informations sur la spéciation des éprouvettes de béton. Cependant, il est possible de retrouver la composition du même type de ciment que celui utilisé dans NB1 et NB2 dans la littérature [133] (voir Tableau 56).

Tableau 56 : Concentrations en oxydes d'un ciment CEM II A/LL [133]

Oxyde	Concentration massique (%)
CaO	63,6
SiO ₂	16,3
Al ₂ O ₃	4,1
Fe ₂ O ₃	2,5
MgO	1,5
K ₂ O	1
Na ₂ O	0,1
CO ₂	0,26
SO ₃	2,6

Afin de faciliter la modélisation, une première hypothèse a été effectuée : le granulats étant enrobé par le liant, les phénomènes de relargage ont lieu principalement à l'interface liant/lixiviant. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'avec deux granulats différents, les résultats de relargage et de pH restent très proches entre deux matériaux contenant le même liant (comme NB1 et NB2, voir

Chapitre IV). Avec cette hypothèse, on peut donc simplifier le matériau par une éprouvette de liant, et les matériaux NB1 et NB2 sont alors considérés comme équivalents par le modèle.

Le logiciel est alors capable de reproduire l'éprouvette à partir des quantités de ciment et d'eau utilisés expérimentalement pour la fabrication des éprouvettes (voir Tableau 57). Le modèle considère alors le matériau ainsi formé comme un échantillon avec une spéciation indiquée dans le Tableau 58.

Tableau 57 : Masses de ciment et d'eau considérées par le modèle pour l'éprouvette

	Pourcentage massique (%)
Ciment	61,8
Eau	38,2

Tableau 58 : Spéciation de l'éprouvette modélisée

Spéciation	SI
C₃AFS_{0.84}H_{4.32}	-198
C₃FS_{0.84}H_{4.32}	-200
CSHQ-JenD	-54.7
CSHQ-JenH	-42.7
CSHQ-TobD	-10.7
CSHQ-TobH	-0.0144
KSiOH	-1.64
NaSiOH	-2.06
Ettringite30	-7.17
C₄AH₁₃	-267
Mg₃AlC_{0.5}OH	-17.1
Mg₃FeC_{0.5}OH	-21.4
M075SH	-5.85
M15SH	-5.29
AlOH₃ (am)	-1,21.10 ⁻⁴

V.2.2.4. Couplage des modèles

L'association du modèle de transport avec le modèle géochimique permet alors d'essayer de modéliser les résultats de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces. Les données d'entrée sont alors les mêmes que dans les Tableaux 56, 57 et 58.

Ici encore, le premier paramètre à vérifier est le pH. Une mauvaise modélisation du pH indique non seulement une spéciation insuffisamment comprise, mais également une modélisation de certains relargages erronée, puisqu'une partie des substances a des solubilités qui dépendent du pH.

La Figure 156 montre les résultats de modélisation du pH.

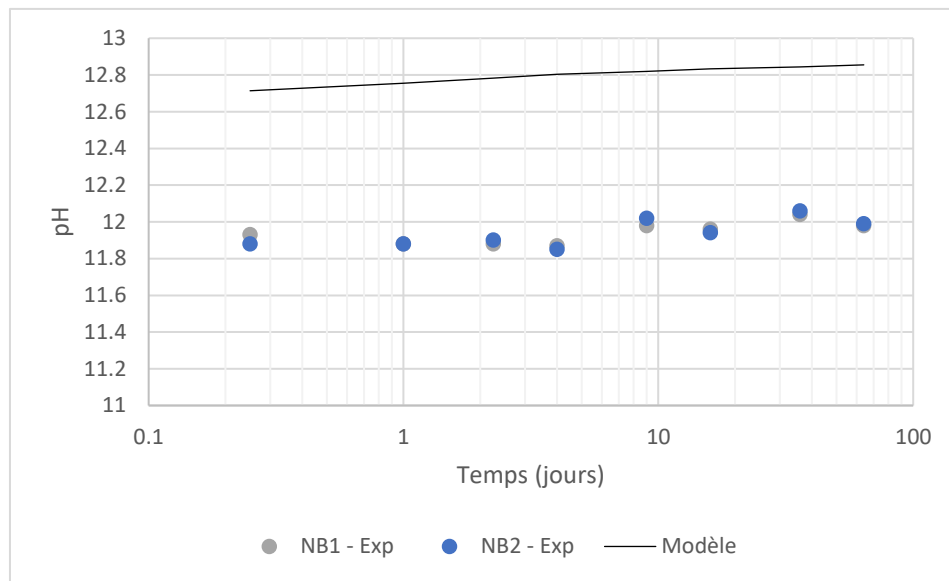


Figure 156 : Modélisation du pH à l'issue de l'essai de LDS pour NB1 et NB2

On observe alors des valeurs de pH surestimées par le modèle (jusqu'à 1 unité de pH en milieu d'essai). Afin de résoudre ce problème, l'hypothèse simplificatrice considérant le matériau comme une éprouvette de liant a été remise en cause. En réajustant les quantités initiales en éléments à partir des proportions liant/granulat et les valeurs de contenu total de ces derniers après avoir ajouté la base de données Mines Thermodynamic Database dans le système, on obtient alors une modélisation du pH plus proche de l'expérimental, comme montré à la Figure 157.

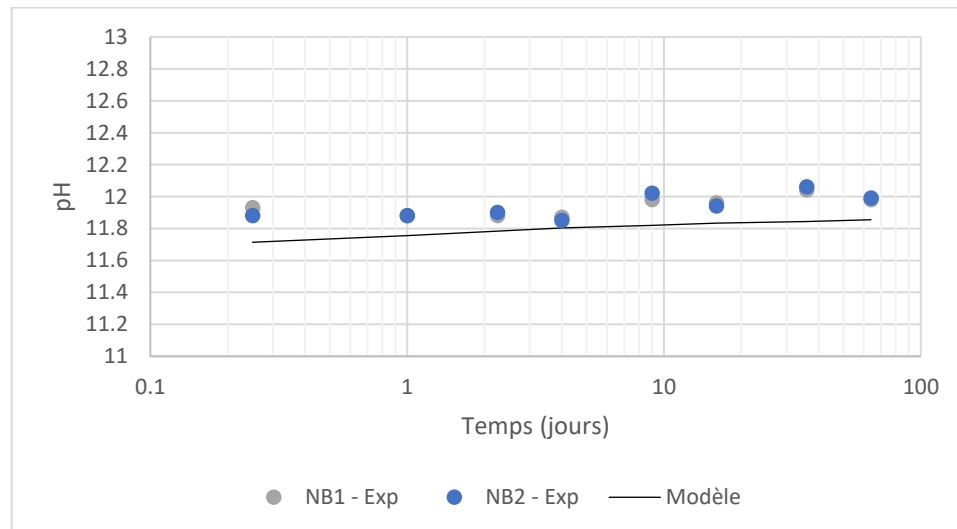


Figure 157 : Modélisation du pH après correction des données d'entrée à l'issue de l'essai de LDS pour NB1

Ce résultat montre que le granulat exerce tout de même une influence sur le comportement à la lixiviation des éprouvettes NB1 et NB2, contrairement à ce qui est observé au Chapitre IV, et bien que cette influence ne permette pas de différencier clairement les résultats de relargage des deux échantillons. Lors du mélange des composants des éprouvettes de béton, le granulat se retrouve en contact avec la solution aqueuse nouvellement formée. Un premier relargage issu du granulat se déroule alors, et une partie des substances se retrouve dans la pâte cimentaire.

Le nouveau matériau considéré par le modèle est donc issu de l'association des granulats, du ciment et de l'eau selon les proportions indiquées dans le Tableau 59. Les quantités en éléments pour chaque composant sont celles présentées dans les Tableaux 53 et 56. La composition du granulat est considérée homogène entre les différentes fractions granulométriques introduites dans l'éprouvette.

Tableau 59 : Composition en ciment, granulats et eau considérée par le modèle pour l'éprouvette ajustée

	Pourcentage massique (%)
Ciment	12
Granulat (NS1 ou NS2)	80,6
Eau	7,4

La Figure 158 présente les résultats de modélisation pour le baryum et les sulfates obtenus à la suite de ces ajustements.

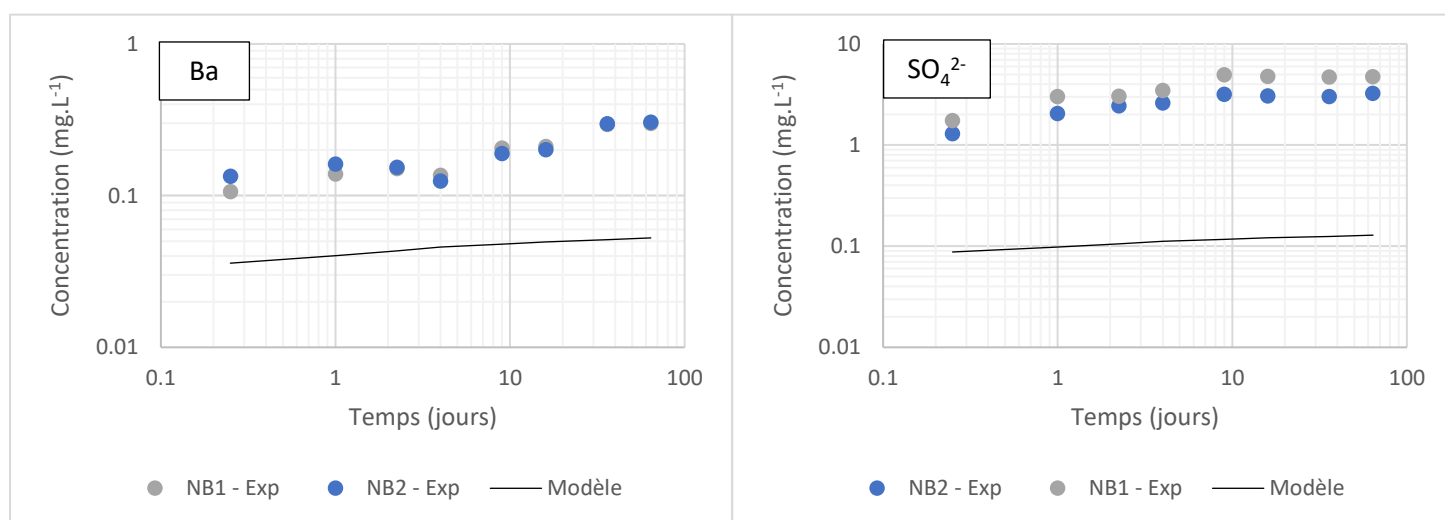


Figure 158 : Modélisation du relargage en baryum et en sulfates à l'issue de l'essai de LDS pour NB1

De façon générale, les résultats de relargage sont sous-estimés par le modèle, en particulier pour les sulfates, pour lesquels les résultats expérimentaux sont plus de 10 fois supérieurs à ceux calculés par le modèle. Cela pourrait venir d'une mauvaise estimation des quantités initiales (dû au manque d'informations propres au ciment utilisé, et à l'approximation de composition entre les différentes fractions granulométriques des granulats).

V.2.2.5. Discussions

Les modèles développés pour prédire numériquement les résultats des essais de percolation à courant ascendant et de LDS sont efficaces pour certaines substances. On observe cependant une nécessité de les améliorer pour d'autres substances.

Une première piste serait d'obtenir une meilleure spéciation des substances analysées. Cela nécessite de modéliser avec une plus grande précision les essais de pH-dépendance, dont les résultats sont fortement dépendants de la spéciation. Un point important à approfondir est la compréhension des modèles de sorption. En effet, comme vu dans la littérature, les phénomènes de sorption jouent un rôle important dans le relargage des éléments métalliques traces [9], [16], [22]. Il faudrait alors obtenir des informations sur les surfaces disponibles pour l'adsorption d'espèces, telles que les (hydr)oxydes de fer ou d'aluminium. Pour cela, des extractions séquentielles peuvent être intéressantes. Ce type d'essai peut-être utile pour mieux comprendre la répartition des différentes fractions (soluble, adsorbé faiblement, associé à des carbonates, etc...) de nombreuses substances, et

il existe plusieurs protocoles dans la littérature, adaptés à différentes substances dans différents types de matériaux [134].

De plus, comme expliqué au Chapitre I, la matière organique dissoute, non étudiée dans ces travaux, peut avoir une influence non négligeable dans le relargage d'éléments traces, notamment par des phénomènes de complexation [4], [14], [19]. On peut alors imaginer une amélioration des modèles à partir de l'intégration de la matière organique.

Il est également possible de modifier les données thermodynamiques de certaines espèces dans les bases de données, afin de mieux représenter le système expérimental dans lequel on se trouve. Certaines espèces peuvent avoir des données thermodynamiques légèrement différentes en fonction de leur environnement et des impuretés qu'elles peuvent contenir (par inclusion, substitution, adsorption...).

V.3. Conclusions

Dans ce Chapitre V, nous avons vu deux approches pour tenter de fournir des outils afin de justifier l'utilisation d'essais raccourcis en remplacement des essais dits longs (proposés par les normes NF EN 16637-2 et NF EN 16637-3) : le développement de corrélations et le développement d'un modèle analytique. Comme montré dans les parties précédentes, chacune des approches est améliorable, soit par l'élargissement des bases de données construites dans cette étude, soit par l'obtention de nouvelles données sur les propriétés physico-chimiques des matériaux et l'amélioration des modèles spécifiques (sorption, correction de données thermodynamiques, etc...).

Les corrélations empiriques réalisées – essais longs/essais courts et essais longs/début d'essais longs – ne permettent pas de comprendre ou représenter les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans le relargage de substances. Elles permettent cependant d'avoir un outil fiable pour justifier l'utilisation d'essais plus courts (soit de lixiviation en batch de type EN 12457, soit de percolation ou de LDS raccourcis), au moins dans les intervalles définis dans la première partie de ce chapitre. Elles ont le mérite d'être simples d'application dans le but fixé par cette étude : on effectue l'essai raccourci correspondant sur un matériau, et à partir des facteurs de corrélations proposés pour chaque substance, on retrouve le relargage auquel on peut s'attendre dans le cadre d'un essai long sur ce même matériau. Cela représente un gain de temps considérable : on passe d'environ 21 jours à 24h ou 48h d'essai pour l'essai de percolation, et de 64 jours à 24h ou 4 jours pour l'essai de LDS. Cependant, ces corrélations étant directement dépendantes du nombre de résultats disponibles, certaines substances ne sont pas représentées car un nombre insuffisant de matériaux les relarguent de manière quantifiable. Il serait donc nécessaire de tester ces modèles empiriques sur un plus grand nombre de matériaux.

Le modèle analytique développé ici, de couplage transport/géochimie, a pour ambition de prendre en compte les paramètres physico-chimiques du matériau et de tout le système expérimental.

De façon générale, dans la littérature, les modèles de ce type sont notamment utilisés pour mieux comprendre les phénomènes de lixiviation qui ont lieu, ainsi que les paramètres influant : on détermine alors une spéciation et des mécanismes de relargage pour chaque substance, en regardant ce qui explique le mieux les résultats expérimentaux [14], [57], [58]. Ce type d'approche implique que l'essai long doit être effectué pour pouvoir être comparé au modèle. Or, ici, le but est de s'affranchir de l'essai long, pour, si ce n'est ne faire aucun essai, au moins le remplacer par un ou des essai(s) plus court(s) et moins coûteux.

L'idée est donc de savoir quels paramètres permettent de modéliser correctement et avec fiabilité les essais de lixiviation. La littérature montre que l'essai de pH-dépendance est un très bon outil, puisqu'il permet de déterminer la spéciation (au moins des espèces solubles) des substances dans le matériau [9], [14], [16], [17], [22], [33], [36] en s'aidant des modèles géochimiques. A cet essai, on

peut ajouter des extractions séquentielles pour préciser cette spéciation, notamment lorsqu'une substance est relarguée depuis plusieurs espèces ou formes différentes, des essais de DRX, de MEB-EDX (comme effectués dans cette étude), de perméabilité, de porosité, etc... Plus on obtient d'informations sur le matériau, mieux on peut le représenter dans le modèle afin d'obtenir des résultats calculés proches de ceux des essais de lixiviation. Cependant, plus on effectue de caractérisations, plus le temps et le coût nécessaires pour les réaliser augmentent, jusqu'à atteindre un point où il n'est plus intéressant de faire tous ces essais en comparaison à un essai de lixiviation long.

De plus, si pour certains matériaux il peut être simple de déterminer la spéciation responsable des résultats observés avec les essais de lixiviation, et donc de modéliser correctement les résultats de ces derniers, pour d'autres matériaux plus complexes, les imprécisions sur la spéciation peuvent fausser les résultats du modèle.

Ainsi, à partir des résultats atteints à l'issue de ces travaux, on peut conclure que l'outil le plus intéressant techniquement pour se servir d'essais de lixiviation raccourcis est l'utilisation de corrélations empiriques, applicables dans les intervalles définis et sur des matériaux similaires à ceux étudiés.

Conclusions et perspectives

Les phénomènes de lixiviation sont multiples et dépendent de nombreux facteurs, ce qui complexifie leur étude. L'étude bibliographique réalisée au premier chapitre permet de s'en apercevoir, et les résultats engrangés au cours de cette thèse renforcent cette idée. Il est cependant possible de tirer des conclusions à partir de ce qui a été effectué et présenté dans les trois derniers chapitres de cette thèse. Ces conclusions ont permis de remplir plusieurs objectifs.

Un premier objectif a été de mettre en place différents essais de lixiviation : percolation à courant ascendant selon la norme NF EN 16637-3, lixiviation dynamique des surfaces selon la norme NF EN 16637-2 et lixiviation en batch selon les normes NF EN 12457-2 et NF EN 12457-4.

En effet, la première étape de cette recherche visait à équiper le laboratoire L2MGC (où elle a été réalisée) des montages expérimentaux propres à ces essais. Un travail de recherche de matériel adapté a d'abord été effectué puis la validation des appareils par le biais d'essais de répétabilité et de reproductibilité a permis de montrer leur bonne mise en place, nécessaire pour l'obtention de résultats fiables pour le reste de la thèse.

De la même manière, l'essai de digestion acide par reflux selon la norme EN 17196 – Méthode A et l'essai de pH-dépendance selon la norme EN 14429 ont été mis en place lors de ces travaux, et leurs matériels respectifs ont été acquis à cet effet.

Un deuxième objectif était d'établir une base de données à partir des résultats de la caractérisation d'un panel de matériaux de construction français à l'aide des essais de lixiviation. Au total, 43 granulats sélectionnés pour représenter différentes localisations géographiques en France, différentes natures (naturels, recyclés, MIDND, sédiment) et différentes pétrographies (pour les matériaux naturels) ont été caractérisés. Afin d'observer les effets de la granulométrie, certains matériaux ont été caractérisés sous différentes fractions granulométriques (sable, grave ou gravillon). Certains de ces granulats ont été associés à des liants hydrauliques et d'autres à des liants hydrocarbonés pour fabriquer des éprouvettes (19 au total) de béton, d'enrobé (à chaud et à l'émulsion) et de MTLH. Cela permet d'étudier l'influence de l'ajout de différents types de liant à ces granulats. En complément, deux éprouvettes d'enrobé ont subi un vieillissement accéléré afin d'en observer l'effet sur leur comportement à la lixiviation.

Cet ensemble d'échantillons a pour but d'être représentatif de ce qui est le plus utilisé en France.

Les substances analysées correspondent aux SDR inorganiques associées à un seuil que l'on trouve dans les guides d'acceptabilité environnementale en technique routière.

La base de données ainsi créée permet l'étude de tendances, de corrélations empiriques, et de savoir à quelles quantités de substances relarguées en moyenne on peut s'attendre pour chacun des types de matériaux. A partir des résultats obtenus, et en les comparant aux seuils disponibles dans les réglementations européennes, on peut également évaluer la conformité environnementale des matériaux étudiés : 9 granulats (sur 43) dépassent un ou des seuils. Cependant, il est impossible de conclure sur leur conformité environnementale pour la plupart. En effet, soit les seuils dépassés ne correspondent pas à ceux actuellement appliqués en France, soit ils ne conviennent pas aux matériaux qui les dépassent (par exemple, les relargages des matériaux naturels sont comparés aux seuils des matériaux alternatifs). Aucun dépassement de seuil n'est observé pour les matériaux monolithiques, que ce soit lors de l'essai de lixiviation dynamique des surfaces ou de l'essai de lixiviation en batch.

Le troisième objectif de ces travaux était d'étudier les phénomènes liés au relargage de SDR à partir des échantillons sélectionnés, d'observer les éventuelles tendances qu'il pourrait y avoir entre des matériaux de même nature ou de même granulométrie, et de rendre compte de l'influence de l'ajout de liant sur les performances environnementales des granulats.

Les essais de lixiviation permettent de faire ressortir des tendances pour certaines substances

dangereuses règlementées, d'abord par rapport aux quantités totales relarguées. Pour plusieurs SDR, les granulats recyclés et les MIDND présentent des relargages plus importants que les granulats naturels. Ce n'est pas le cas de l'arsenic et du nickel, relargués en plus grande quantité par les granulats naturels, ni du zinc et des fluorures pour lesquels on n'observe pas de tendance dans les quantités totales relarguées. Dans tous les cas, les quantités de substances relarguées sont généralement plus élevées dans les fractions plus fines que dans les fractions plus grossières des granulats de même origine.

En ce qui concerne les essais réalisés sur les éprouvettes, on observe des quantités totales relarguées en baryum et en sulfates plus importantes pour les matériaux à base de liant hydraulique. Le relargage de chlorures semble être au moins partiellement influencé par la présence ou non d'un granulats recyclé dans les éprouvettes. Les traitements de vieillissement semblent avoir peu d'effet sur le relargage de substances pour les éprouvettes d'enrobé, suggérant ainsi une stabilité à long terme satisfaisante (d'un point de vue environnemental) de ce type de matériau.

À partir des essais de percolation à courant ascendant et de lixiviation dynamique des surfaces, qui suivent l'évolution des concentrations au fil du temps et les mécanismes les contrôlant, des tendances communes à plusieurs matériaux sont observées pour la plupart des substances. Il est possible de visualiser graphiquement le mécanisme principal de relargage pour chaque substance dans chaque matériau : lessivage, épuisement, contrôle par la solubilité, diffusion, etc. Les normes européennes associées à ces essais fournissent également des outils pour déterminer ces mécanismes à partir des résultats de relargage, mais ceux-ci présentent certaines limites.

Certains composés relargués à partir des matériaux monolithiques sont issus des liants, comme le baryum dans la plupart des éprouvettes fabriquées à base de liant hydraulique. L'impact de l'ajout de liant sur un granulats contenant une forte concentration de polluants a été mis en évidence, notamment par l'élévation du pH. Enfin, les résultats divergents entre les échantillons entiers en lixiviation dynamique des surfaces et les échantillons concassés en lixiviation en batch mettent en évidence les différences de mécanismes d'inhibition des relargages de substances entre les liants hydrauliques et les liants hydrocarbonés. Bien que les deux types de liants permettent de protéger les granulats d'un contact direct avec le lixiviant, les liants hydrauliques permettent par ailleurs de piéger certaines SDR présentes dans les granulats par substitution ou adsorption dans les phases cimentaires, ou par augmentation du pH.

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes qui peuvent avoir lieu, plusieurs essais de caractérisation physico-chimiques ont été réalisés sur certains échantillons : digestion acide, pH-dépendance, DRX, MEB-EDX, fournissant des informations respectivement sur le contenu total en substances, le comportement à la lixiviation en fonction du pH de ces substances, les phases majeures cristallines, et les phases minéralogiques majeures composant les matériaux. Ces informations permettent de mieux comprendre la spéciation des substances dans chacun des matériaux.

Le quatrième objectif de cette thèse était de comparer les résultats obtenus via les différents essais de lixiviation, afin d'étudier d'éventuelles corrélations entre eux. Pour cela, les quantités totales relarguées obtenues par le biais des essais de percolation à courant ascendant et des essais de lixiviation dynamique des surfaces sont comparées soit avec les quantités relarguées au début de ces essais, soit avec les quantités relarguées par le biais des essais de lixiviation en batch.

Les corrélations empiriques établies fournissent un outil fiable pour justifier l'utilisation d'essais plus courts, tels que la lixiviation en batch, ou des versions raccourcies de la percolation ou de l'essai de LDS, du moins dans les plages définies à l'issue de cette étude. Ces corrélations sont simples à appliquer et répondent à l'une des problématiques de cette étude : en réalisant l'essai raccourci correspondant sur un matériau, puis en utilisant les paramètres de corrélation proposés pour chaque

substance, on peut estimer le relargage attendu lors d'un essai long sur ce même matériau, ce qui permet de gagner considérablement du temps.

Le dernier objectif était de développer des modèles numériques capables de représenter les essais de percolation à courant ascendant et de lixiviation dynamique des surfaces. Pour cela, le logiciel GEMS, dont le code est basé sur les calculs d'équilibre thermodynamique à partir des énergies d'enthalpie libre, a été employé. A partir des données expérimentales obtenues au cours de ces travaux de thèse, et des modèles déjà existants dans la littérature, les essais sur les matériaux NS1, NS2, NB1 et NB2 ont été modélisés. Pour certaines substances, les paramètres d'entrée du modèle permettent une bonne prédiction des résultats (notamment pour les chlorures ou les sulfates). Cependant, ces modèles doivent encore être améliorés pour pouvoir prédire avec une plus grande fiabilité les résultats de chacun des essais. En particulier, la spéciation de chacun des matériaux doit être mieux comprise et représentée (notamment en s'appuyant davantage sur les résultats des essais de pH-dépendance), et la compréhension du fonctionnement des modèles de sorption doit être plus approfondie. Il ressort de cette étude que dans le but de raccourcir les essais européens, il reste pour l'instant plus intéressant de se servir des corrélations empiriques que de la modélisation de couplage géochimie/transport, laquelle nécessite une compréhension poussée de la composition des matériaux et des phénomènes liés à la lixiviation qui peuvent avoir lieu lors du contact avec l'eau (ce qui demande alors la réalisation de plusieurs procédés expérimentaux qui peuvent parfois prendre beaucoup de temps).

Au regard des résultats évoqués précédemment, les perspectives à l'issue de ces travaux sont multiples.

D'abord, en premier lieu :

- Il pourrait être intéressant de se concentrer sur quelques échantillons, sélectionnés notamment pour leurs relargages quantifiables, afin d'effectuer une caractérisation approfondie. On pourrait alors imaginer des essais de pH-dépendance, de DRX, de MEB-EDX, comme effectué sur certains matériaux dans ces travaux, mais également des essais d'extractions séquentielles, de microscopie sur lame mince, des analyses thermiques (ATG, ATD, DSC, utiles notamment pour les matériaux cimentaires). Ces essais, pourraient permettre de remplir une fiche d'identification de chaque échantillon, de préciser la spéciation des composés chimiques qu'ils contiennent, et de confirmer ou non les hypothèses émises lors de l'analyse des résultats de lixiviation.
- Le modèle de couplage géochimie/transport développé sera amélioré dans un premier temps en prenant mieux en compte les phénomènes de sorption (les extractions séquentielles peuvent aider à déterminer les surfaces d'oxydes métalliques adsorbantes), et en précisant la spéciation des substances. Dans un second temps, il serait intéressant d'affiner l'identification des paramètres qui impactent les calculs des quantités relarguées pour le modèle, afin d'établir une liste d'essais nécessaire pour une prédiction fiable des résultats des essais de lixiviation.

Puis au plus long terme :

- La base de données construite dans cette thèse pourrait être améliorée, en incorporant une plus grande variété de matériaux. D'abord, par leur nature : on pourrait alors s'intéresser aux laitiers de sidérurgie, aux cendres volantes, aux sables de fonderie, aux terres excavées... Ensuite, par les quantités de SDR contenues et/ou relarguées : l'une des limites des corrélations étudiées dans ce document est l'absence de valeurs extrêmes pour certaines substances, ce qui limite l'utilisation de cet outil aux intervalles de valeurs dont on dispose.

- A partir des connaissances développées et de la compréhension des mécanismes de lixiviation, il pourrait être intéressant de réfléchir aux moyens de limiter, voire empêcher le relargage de certaines substances problématiques. La stabilisation des matériaux grâce à différentes techniques, notamment par ajout de ciment, a déjà montré son efficacité. Pour certaines substances spécifiques, d'autres méthodes pourraient être plus efficaces.

Références

- [1] Directive 89/106/CEE du Conseil du 21 décembre 1988 relative au rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres concernant les produits de construction, vol. 040. 1988. Consulté le: 1 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://data.europa.eu/eli/dir/1989/106/oj/fra>
- [2] Regulation (EU) No 305/2011 of the European Parliament and of the Council of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC Text with EEA relevance, vol. 088. 2011. Consulté le: 31 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/305/oj/eng>
- [3] L. Colombel, « Caractérisation du comportement à la lixiviation : quels essais pour quels objectifs ? Rapport final. », 2011.
- [4] H. A. Van der Sloot et J. Dijkstra, Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials. 2004. doi: 10.13140/RG.2.2.11986.76486.
- [5] H. A. Van der Sloot, J. C. L. Meeussen, A. C. Garrabrants, D. S. Kosson, et M. Fuhrmann, « Review of the physical and chemical aspects of leaching assessment », Energy Research Centre of the Netherlands, 2009.
- [6] A. Schmukat et al., « Leaching of metal(loid)s from a construction material: Influence of the particle size, specific surface area and ionic strength », Journal of Hazardous Materials, vol. 227-228, p. 257-264, août 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.045.
- [7] M. A. Janusa, J. C. Bourgeois, G. E. Heard, N. M. Kliebert, et A. A. Landry, « Effects of Particle Size and Contact Time on the Reliability of Toxicity Characteristic Leaching Procedure for Solidified/Stabilized Waste », Microchemical Journal, vol. 59, n° 2, p. 326-332, juin 1998, doi: 10.1006/mchj.1998.1601.
- [8] Y. Zhang, J. Chen, M. Ginder-Vogel, et T. Edil, « Effect of pH and Grain Size on the Leaching Mechanism of Elements from Recycled Concrete Aggregate », 2018, p. 325-334. doi: 10.1007/978-981-13-0128-5_37.
- [9] C. J. Engelsen, H. A. van der Sloot, G. Wibetoe, H. Justnes, W. Lund, et E. Stoltenberg-Hansson, « Leaching characterisation and geochemical modelling of minor and trace elements released from recycled concrete aggregates », Cement and Concrete Research, vol. 40, n° 12, p. 1639-1649, déc. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.08.001.
- [10] S. C. Wilson, P. V. Lockwood, P. M. Ashley, et M. Tighe, « The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review », Environmental Pollution, vol. 158, n° 5, p. 1169-1181, mai 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.045.
- [11] J. Zhang, H. Kim, B. Dubey, et T. Townsend, « Arsenic leaching and speciation in C&D debris landfills and the relationship with gypsum drywall content », Waste Management, vol. 59, p. 324-329, janv. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.023.
- [12] M. Zandi et N. V. Russell, « Design of a Leaching Test Framework for Coal Fly Ash Accounting for Environmental Conditions », Environ Monit Assess, vol. 131, n° 1, p. 509-526, août 2007, doi: 10.1007/s10661-006-9496-y.
- [13] R. E. Beddoe, W. Müllauer, et D. Heinz, « On leaching mechanisms of major and trace elements from concrete - Carbonation, exposure to deicing salt and external sulphates », Journal of Building Engineering, vol. 45, p. 103435, janv. 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.103435.
- [14] J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, H. A. Van der Sloot, et R. N. J. Comans, « A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash », Applied Geochemistry, vol. 23, n° 6, p. 1544-1562, juin 2008, doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.12.032.
- [15] A. P. Galvín, J. Ayuso, J. R. Jiménez, et F. Agrela, « Comparison of batch leaching tests and influence of pH on the release of metals from construction and demolition wastes », Waste Management, vol. 32, n° 1, p. 88-95, janv. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2011.09.010.

- [16] J. O. Bestgen, B. Cetin, et B. F. Tanyu, « Effects of extraction methods and factors on leaching of metals from recycled concrete aggregates », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 23, n° 13, p. 12983-13002, juill. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6456-0.
- [17] C. Carter, H. van der Sloot, et D. Cooling, « PH-dependent extraction of soil and soil amendments to understand the factors controlling element mobility », *European Journal of Soil Science*, vol. 60, p. 622-637, juin 2009, doi: 10.1111/j.1365-2389.2009.01139.x.
- [18] S. Ferrari, H. Belevi, et P. Baccini, « Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues », *Waste Management*, vol. 22, n° 3, p. 303-314, juin 2002, doi: 10.1016/S0956-053X(01)00049-6.
- [19] D. S. Kosson, H. A. van der Sloot, et T. T. Eighmy, « An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 47, n° 1, p. 43-75, mai 1996, doi: 10.1016/0304-3894(95)00109-3.
- [20] S. Butera, T. H. Christensen, et T. F. Astrup, « Composition and leaching of construction and demolition waste: Inorganic elements and organic compounds », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 276, p. 302-311, juill. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.033.
- [21] G. Cornelis, T. Van Gerven, et C. Vandecasteele, « Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, n° 3, p. 1284-1292, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.048.
- [22] J. J. Dijkstra, H. A. van der Sloot, et R. N. J. Comans, « The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time », *Applied Geochemistry*, vol. 21, n° 2, p. 335-351, févr. 2006, doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.11.003.
- [23] A. P. Galvín, J. Ayuso, F. Agrela, A. Barbudo, et J. R. Jiménez, « Analysis of leaching procedures for environmental risk assessment of recycled aggregate use in unpaved roads », *Construction and Building Materials*, vol. 40, p. 1207-1214, mars 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.091.
- [24] D. A. Dzombak et F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [25] V. Chatain, R. Bayard, F. Sanchez, R. Gourdon, et P. Moszkowicz, « Assessment of the Potential Mobility of Inorganic Pollutants in Contaminated Soils- Application to a Mining Site Contaminated with Arsenic », présenté à 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS), févr. 2002.
- [26] C. Bobiriță, D. T. Long, M. J. Parsons, R. Stănescu, et T. C. Voice, « Examination of the influence of dissolved halite (NaCl) on the leaching of lead (Pb) from cement-based solidified wastes », *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 20, n° 1, p. 59-70, janv. 2018, doi: 10.1007/s10163-016-0552-6.
- [27] A. C. Garrabrants, « Development and application of fundamental leaching property protocols for evaluating inorganic release from wastes and soils », *Chemical and Biochemical Engineering*, 1998.
- [28] Cerema, *Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - Evaluation environnementale*, 1 mai 2011.
- [29] S. Suzuki et M. Katoh, « Estimation of potential arsenic leaching from its phases in excavated sedimentary and metamorphic rocks », *Environ Geochem Health*, vol. 42, n° 2, p. 407-418, févr. 2020, doi: 10.1007/s10653-019-00371-x.
- [30] M. Leist, R. J. Casey, et D. Caridi, « The fixation and leaching of cement stabilized arsenic », *Waste Management*, vol. 23, n° 4, p. 353-359, janv. 2003, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00116-2.
- [31] B. Verbrinnen, J. Van Caneghem, P. Billen, et C. Vandecasteele, « Long Term Leaching Behavior of Antimony from MSWI Bottom Ash: Influence of Mineral Additives and of Organic Acids », *Waste Biomass Valor*, vol. 8, n° 7, p. 2545-2552, oct. 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9796-6.
- [32] A.-M. Fällman, « Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests — a solubility controlled process? », *Waste Management*, vol. 20, n° 2, p. 149-154, avr. 2000, doi: 10.1016/S0956-053X(99)00313-X.
- [33] V. Cappuyns, « Barium (Ba) leaching from soils and certified reference materials », *Applied Geochemistry*, vol. 88, p. 68-84, janv. 2018, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.05.002.

- [34] M. Kayhanian, A. Vichare, P. G. Green, et J. Harvey, « Leachability of dissolved chromium in asphalt and concrete surfacing materials », *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 11, p. 3574-3580, août 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.06.011.
- [35] O. Ben Maaouia, R. Hamzaoui, A. Bennabi, J. Colin, et H. Colina, « Chromium stabilization and trapping in the cement matrix of recycled concrete aggregates », *Construction and Building Materials*, vol. 191, p. 667-678, déc. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.172.
- [36] D. Vollprecht et al., « Mineralogy and Leachability of Natural Rocks—A Comparison to Electric Arc Furnace Slags », *Minerals*, vol. 9, n° 8, Art. n° 8, août 2019, doi: 10.3390/min9080501.
- [37] B. Li et al., « Leaching behavior of copper and chromium in the mortar containing artificial fine aggregate prepared by contaminated soil », *Construction and Building Materials*, vol. 270, p. 121367, févr. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121367.
- [38] R. Barna, P. Moszkowicz, et C. Gervais, « Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags », *Waste Management*, vol. 24, n° 9, p. 945-955, janv. 2004, doi: 10.1016/j.wasman.2004.07.014.
- [39] I. F. Olmo, E. Chacón, et A. Irabien, « Leaching Behavior of Lead, Chromium (III), and Zinc in Cement/Metal Oxides Systems », *Journal of Environmental Engineering*, vol. 129, n° 6, p. 532-538, juin 2003, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:6(532).
- [40] L. Marcos, « Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles », *Thèse de doctorat*, Nantes, 2001. Consulté le: 9 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2001NANT2003>
- [41] H. van der Sloot, A. Zomeren, J. Dijkstra, J. Meeussen, et R. Comans, « Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters », août 2023.
- [42] Q. Chen, S. Sun, Y. Liu, C. Qi, H. Zhou, et Q. Zhang, « Immobilization and leaching characteristics of fluoride from phosphogypsum-based cemented paste backfill », *Int J Miner Metall Mater*, vol. 28, n° 9, p. 1440-1452, sept. 2021, doi: 10.1007/s12613-021-2274-6.
- [43] W. Guan et X. Zhao, « Fluoride recovery using porous calcium silicate hydrates via spontaneous Ca^{2+} and OH^- release », *Separation and Purification Technology*, vol. 165, p. 71-77, juin 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.03.050.
- [44] A. Barbudo, A. P. Galvín, F. Agrela, J. Ayuso, et J. R. Jiménez, « Correlation analysis between sulphate content and leaching of sulphates in recycled aggregates from construction and demolition wastes », *Waste Management*, vol. 32, n° 6, p. 1229-1235, juin 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.02.005.
- [45] I. Del Rey, J. Ayuso, A. P. Galvín, J. R. Jiménez, M. López, et M. L. García-Garrido, « Analysis of chromium and sulphate origins in construction recycled materials based on leaching test results », *Waste Management*, vol. 46, p. 278-286, déc. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.07.051.
- [46] AFNOR, NF EN 16637-2 - Construction products: Assessment of release of dangerous substances - Part 2: Horizontal dynamic surface leaching test, 2024.
- [47] AFNOR, NF EN 16637-3 - Construction products: Assessment of release of dangerous substances - Part 3: Horizontal up-flow percolation test, 2024.
- [48] O. Hjelm, H. A. Van der Sloot, D. Guyonnet, R. Rietra, A. Brun, et D. Hall, « Development of acceptance criteria for landfilling of waste: an approach based on impact modelling and scenario calculations », 2001.
- [49] K. Kim, W. Yang, K. Nam, J. K. Choe, J. Cheong, et Y. Choi, « Prediction of long-term heavy metal leaching from dredged marine sediment applied inland as a construction material », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, n° 27, p. 27352-27361, sept. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2788-2.
- [50] P. Grathwohl et B. Susset, « Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data », *Waste Management*, vol. 29, n° 10, p. 2681-2688, oct. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.05.016.

- [51] D. Guyonnet, « Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data », *Waste Management*, vol. 30, n° 8, p. 1746-1747, août 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2009.12.022.
- [52] AFNOR, NF EN 12457 - Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges, 2002.
- [53] T. Hiemstra et W. H. van Riemsdijk, « Biogeochemical speciation of Fe in ocean water », *Marine Chemistry*, vol. 102, n° 3, p. 181-197, déc. 2006, doi: 10.1016/j.marchem.2006.03.008.
- [54] C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk, et E. Tipping, « Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 5, p. 958-971, mars 2003, doi: 10.1021/es0258879.
- [55] US-EPA, MINTEQA2 Equilibrium Speciation Model Ver. 4.03. (2006).
- [56] N. Toride, F. Leij, et M. Van Genuchten, « The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments », *Salinity Laboratory*, vol. 137, janv. 1995.
- [57] L. Tiruta-Barna, « Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, n° 2, p. 525-533, sept. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.028.
- [58] P. Vega-Garcia, R. Schwerdt, C. Schwitalla, S. Johann, C. Scherer, et B. Helmreich, « Leaching prediction for vertical test panels coated with plaster and mortars exposed under real conditions by a PHREEQC leaching model », *Chemosphere*, vol. 280, p. 130657, oct. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130657.
- [59] J. C. L. Meeussen, « ORCHESTRA: An Object-Oriented Framework for Implementing Chemical Equilibrium Models », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 6, p. 1175-1182, mars 2003, doi: 10.1021/es025597s.
- [60] D. L. Parkhurst et C. a. J. Appelo, « User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations », U.S. Geological Survey, 99-4259, 1999. doi: 10.3133/wri994259.
- [61] K. De Weerd, B. Lothenbach, et M. R. Geiker, « Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar », *Cement and Concrete Research*, vol. 115, p. 80-89, janv. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.09.014.
- [62] A. P. Gysi et A. E. Williams-Jones, « Hydrothermal mobilization of pegmatite-hosted REE and Zr at Strange Lake, Canada: A reaction path model », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 122, p. 324-352, déc. 2013, doi: 10.1016/j.gca.2013.08.031.
- [63] UNPG, « L'industrie française des granulats - Edition 2022 », 2022.
- [64] C. J. Engelsen, G. Wibetoe, H. A. van der Sloot, W. Lund, et G. Petkovic, « Field site leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction », *Science of The Total Environment*, vol. 427-428, p. 86-97, juin 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.021.
- [65] C. J. Engelsen, H. A. van der Sloot, et G. Petkovic, « Long-term leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction », *Science of The Total Environment*, vol. 587-588, p. 94-101, juin 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.052.
- [66] J.-C. Lee, T.-H. Song, et S.-H. Lee, « Leaching behavior of toxic chemicals in recycled aggregates and their alkalinity », *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 14, n° 3, p. 193-201, sept. 2012, doi: 10.1007/s10163-012-0061-1.
- [67] M. Legret, L. Odie, D. Demare, et A. Jullien, « Leaching of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from reclaimed asphalt pavement », *Water Research*, vol. 39, n° 15, p. 3675-3685, sept. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.06.017.
- [68] S. Lidelöw, J. Mácsik, I. Carabante, et J. Kumpiene, « Leaching behaviour of copper slag, construction and demolition waste and crushed rock used in a full-scale road construction », *Journal of Environmental Management*, vol. 204, p. 695-703, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.09.032.
- [69] C.-S. Poon, X. C. Qiao, et D. Chan, « The cause and influence of self-cementing properties of fine recycled concrete aggregates on the properties of unbound sub-base », *Waste Management*, vol. 26, n° 10, p. 1166-1172, janv. 2006, doi: 10.1016/j.wasman.2005.12.013.

- [70] M. Cuney, M. L. Cloirec, et J. Ollivier, « Application des tests de lixiviation (NFX 31-210) à des produits naturellement exposés à l'action de l'eau », mars 1995.
- [71] M. Tossavainen et E. Forssberg, « The potential leachability from natural road construction materials », *Science of The Total Environment*, vol. 239, n° 1, p. 31-47, oct. 1999, doi: 10.1016/S0048-9697(99)00283-1.
- [72] L. Ekelund, C.-A. Nilsson, et H. Ressar, « Biogeokemiska kartan. Tungmetaller i bäckvattenväxter (Biogeochemical map. Heavy metals in brookwater) », 1993.
- [73] A. Diotti, G. Plizzari, et S. Sorlini, « Leaching Behaviour of Construction and Demolition Wastes and Recycled Aggregates: Statistical Analysis Applied to the Release of Contaminants », *Applied Sciences*, vol. 11, n° 14, Art. n° 14, janv. 2021, doi: 10.3390/app11146265.
- [74] W. Müllauer, R. E. Beddoe, et D. Heinz, « Effect of carbonation, chloride and external sulphates on the leaching behaviour of major and trace elements from concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, n° 5, p. 618-626, mai 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.002.
- [75] C. J. Spreadbury, K. A. Clavier, A. M. Lin, et T. G. Townsend, « A critical analysis of leaching and environmental risk assessment for reclaimed asphalt pavement management », *Science of The Total Environment*, vol. 775, p. 145741, juin 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145741.
- [76] Q. Yang et al., « Environmental impacts of reclaimed asphalt pavement on leaching of metals into groundwater », *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, vol. 85, p. 102415, août 2020, doi: 10.1016/j.trd.2020.102415.
- [77] Y.-C. Jang et T. Townsend, « Sulfate leaching from recovered construction and demolition debris fines », *Advances in Environmental Research*, vol. 5, n° 3, p. 203-217, août 2001, doi: 10.1016/S1093-0191(00)00056-3.
- [78] Cerema, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière - Les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND), 1 octobre 2012.
- [79] P. Piantone, P. Blanc, et F. Bodéan, « Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Un état de l'art. », 2000.
- [80] S. V. Vassilev et C. Braekman-Danheux, « Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste: 2. Occurrence, abundance and source of trace elements », *Fuel Processing Technology*, vol. 59, n° 2, p. 135-161, mai 1999, doi: 10.1016/S0378-3820(99)00018-1.
- [81] R. Klein, T. Baumann, et R. Niessner, « MSWI Bottom Ash Elution », présenté à 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS), févr. 2002.
- [82] H. Ecke et A. Åberg, « Quantification of the effects of environmental leaching factors on emissions from bottom ash in road construction », *Science of The Total Environment*, vol. 362, n° 1, p. 42-49, juin 2006, doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.057.
- [83] M. Kasina, B. Kajdas, et M. Michalik, « The leaching potential of sewage sludge and municipal waste incineration ashes in terms of landfill safety and potential reuse », *Science of The Total Environment*, vol. 791, p. 148313, oct. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148313.
- [84] H. Li, J. Sun, H. Gui, D. Xia, et Y. Wang, « Physiochemical properties, heavy metal leaching characteristics and reutilization evaluations of solid ashes from municipal solid waste incinerator plants », *Waste Management*, vol. 138, p. 49-58, févr. 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2021.11.035.
- [85] M. L. Schafer, K. A. Clavier, T. G. Townsend, R. Kari, et R. F. Worobel, « Assessment of the total content and leaching behavior of blends of incinerator bottom ash and natural aggregates in view of their utilization as road base construction material », *Waste Management*, vol. 98, p. 92-101, oct. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.08.012.
- [86] Y. Zhu, Y. Zhao, C. Zhao, et R. Gupta, « Physicochemical characterization and heavy metals leaching potential of municipal solid waste incinerated bottom ash (MSWI-BA) when utilized in road construction », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, n° 12, p. 14184-14197, avr. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08007-9.
- [87] M. A. Lilli, D. Moraetis, N. P. Nikolaidis, G. P. Karatzas, et N. Kalogerakis, « Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 281, p. 12-19, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.037.

- [88] N. Schiopu, « Caractérisation des émissions dans l'eau des produits de construction pendant leur vie en oeuvre », These de doctorat, Lyon, INSA, 2007. Consulté le: 11 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2007ISAL0076>
- [89] E. Moudilou, « Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires », These de doctorat, Orléans, 2000. Consulté le: 10 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2000ORLE2052>
- [90] M. Etxeberria Larrañaga, « Experimental study on microstructure and structural behaviour of recycled aggregate concrete », Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2004. Consulté le: 9 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.tdx.cat/handle/10803/6158>
- [91] H. Paulus, J. Schick, et J.-E. Poirier, « Assessment of dynamic surface leaching of monolithic surface road materials », *Journal of Environmental Management*, vol. 176, p. 79-85, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.03.044.
- [92] INERIS, « Classification réglementaire des déchets - Guide d'application pour la caractérisation en dangerosité », févr. 2016.
- [93] Cerema, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière - Les laitiers sidérurgiques, 1 octobre 2012.
- [94] Cerema, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière - Les matériaux de déconstruction issus du BTP, 1 janvier 2016.
- [95] Cerema, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière - Les cendres de centrale thermique au charbon pulvérisé, 27 août 2019.
- [96] Cerema, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière - Les sables de fonderie, 1 juillet 2019.
- [97] Arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine.
- [98] Décret n°89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. 1989.
- [99] « Arrêté du 25 juin 2020 relatif aux matériaux et produits métalliques destinés aux installations de production, de distribution et de conditionnement qui entrent en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine - Légifrance ». Consulté le: 14 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000042045659/>
- [100] Decree of 22 November 2007 containing rules with respect to the quality of soil (Soil Quality Decree). 2007.
- [101] NEN, NEN 7375 : Leaching characteristics - Determination of the leaching of inorganic components from moulded or monolithic materials with a diffusion test - Solid earthy and stony materials, 2004.
- [102] NEN, NEN 7373 - Leaching characteristics - Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with a column test - Solid earthy and stony materials, 2004.
- [103] DIN, DIN 19528 - Leaching of solid materials - Percolation method for the joint examination of the leaching behaviour of inorganic and organic substances, 2009.
- [104] DAfStb-Richtlinie - Bestimmung der Freisetzung anorganischer Stoffe durch Auslaugung aus zementgebundenen Baustoffen - Teil 1: Grundlagenversuch zur Charakterisierung des Langzeitauslaugverhaltens - Teil 2: Routineversuch zur Charakterisierung des Kurzzeitauslaugverhaltens. 2005.
- [105] AFNOR, NF EN 14899 - Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Procédure-cadre pour l'élaboration et la mise en oeuvre d'un plan d'échantillonnage, avril 2006.
- [106] AFNOR, NF EN 932-1 - Essais pour déterminer les propriétés générales des granulats - Partie 1 : méthodes d'échantillonnage., décembre 1996.
- [107] AFNOR, NF EN 932-2 - Essais pour déterminer les propriétés générales des granulats - Partie 2 : méthodes de réduction d'un échantillon de laboratoire., août 1999.
- [108] AFNOR, FD CEN/TR 16220 - Produits de construction - Évaluation de l'émission de substances dangereuses - Complément relatif à l'échantillonnage, octobre 2011.
- [109] AFNOR, XP X31-210 - Déchets - Essai de lixiviation, mai 1998.

- [110] AFNOR, NF EN 14405 - Characterization of waste — Leaching behaviour test — Up-flow percolation test (under specified conditions), 2017.
- [111] AFNOR, NF EN 12920+A1 - Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées, novembre 2008.
- [112] AFNOR, NF EN 16637-1 - Construction products: Assessment of release of dangerous substances - Part 1: Guidance for the determination of leaching tests and additional testing steps, 2024.
- [113] AFNOR, NF EN 17195 - Construction products: Assessment of release of dangerous substances - Analysis of inorganic substances in eluates, 2023.
- [114] CEN/TC 351, CEN/TS 17196:2019 - Construction products: Assessment of release of dangerous substances — Digestion by aqua regia for subsequent analysis of inorganic substances, 2019.
- [115] AFNOR, NF P18-459 : Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique, juillet 2010.
- [116] AFNOR, NF EN 14429 : Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base, juillet 2015.
- [117] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J Appl Cryst*, vol. 2, n° 2, p. 65-71, juin 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [118] V. Albino, R. Cioffi, B. de Vito, et L. Santoro, « Evaluation of Solid Waste Stabilization Processes by Means of Leaching Tests », *Environmental Technology*, vol. 17, n° 3, p. 309-315, mars 1996, doi: 10.1080/09593331708616389.
- [119] Y.-J. Du, M.-L. Wei, K. R. Reddy, Z.-P. Liu, et F. Jin, « Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 271, p. 131-140, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.002.
- [120] A. Sophia, S. Sandhya, et K. Swaminathan, « Solidification and stabilization of chromium laden wastes in cementitious binders. », *Current Science*, août 2010, Consulté le: 5 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Solidification-and-stabilization-of-chromium-laden-Sophia-Sandhya/0711c33bae24a997cd668704f0d3bc9ab0b99def>
- [121] D. B. Singh, R. Tiwary, et B. TEWARY, « Feldspar for the Treatment of As(III) Contaminated Water », *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 37, nov. 2002, doi: 10.2166/wqrj.2002.051.
- [122] L. C. Blakemore, P. L. Searle, et B. K. Daly, *Methods for Chemical Analysis of Soils*. NZ Soil Bureau, Department of Scientific and Industrial Research, 1987.
- [123] W. W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, et D. C. Adriano, « Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure », *Analytica Chimica Acta*, vol. 436, n° 2, p. 309-323, juin 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)00924-2.
- [124] D. A. Kulik et al., « GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes », *Comput Geosci*, vol. 17, n° 1, p. 1-24, févr. 2013, doi: 10.1007/s10596-012-9310-6.
- [125] T. Wagner, D. A. Kulik, F. F. Hingerl, et S. V. Dmytrieva, « GEM-SELEKTOR GEOCHEMICAL MODELING PACKAGE: TSoIMod LIBRARY AND DATA INTERFACE FOR MULTICOMPONENT PHASE MODELS », *The Canadian Mineralogist*, vol. 50, n° 5, p. 1173-1195, oct. 2012, doi: 10.3749/canmin.50.5.1173.
- [126] A. Cousture Agniel, « Étude de l'activation alcaline des composés calcaires et siliceux pour la formulation de nouveaux matériaux de construction à faible impact environnemental », Thèse de doctorat, CY Cergy Paris Université, 2023. Consulté le: 4 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2023CYUN1185>
- [127] E. Mahfoud, « Elaboration d'un éco-liant / géopolymère à base de matériaux alternatifs : One-part-Geopolymer, optimisation, durabilité, modélisation », Thèse de doctorat, CY Cergy Paris Université, 2023. Consulté le: 4 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2023CYUN1251>
- [128] « MINES Thermodynamic Database », New Mexico Bureau of Geology & Mineral Resources. Consulté le: 5 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://geoinfo.nmt.edu/mines-tdb/>

- [129] K. Ndiaye, S. Ginestet, et M. Cyr, « Modelling and experimental study of low temperature energy storage reactor using cementitious material », *Applied Thermal Engineering*, vol. 110, p. 601-615, janv. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.157.
- [130] L. Slater, W. Barrash, J. Montrey, et A. Binley, « Electrical-hydraulic relationships observed for unconsolidated sediments in the presence of a cobble framework », *Water Resources Research*, vol. 50, juill. 2014, doi: 10.1002/2013WR014631.
- [131] L. Porter, R. Ritzi, L. Mastera, D. Dominic, et B. Ghanbarian, « The Kozeny-Carman Equation with a Percolation Threshold », *Ground water*, vol. 51, avr. 2012, doi: 10.1111/j.1745-6584.2012.00930.x.
- [132] B. Lothenbach et al., « Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials », *Cement and Concrete Research*, p. 472-506, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.018.
- [133] R. Druteikiene, J. Šapolaitė, Ž. Ežerinskis, E. Naujalis, et A. Puzas, « Immobilization of radioactive waste in cement: Iodine binding by cementitious materials under highly alkaline conditions », *Lithuanian Journal of Physics*, vol. 55, p. 54-62, avr. 2015, doi: 10.3952/physics.v55i1.3058.
- [134] K. J. Rodgers, A. Hursthouse, et S. Cuthbert, « The Potential of Sequential Extraction in the Characterisation and Management of Wastes from Steel Processing: A Prospective Review », *Int J Environ Res Public Health*, vol. 12, n° 9, p. 11724-11755, sept. 2015, doi: 10.3390/ijerph120911724.

Annexes

Annexe A : Courbes granulométriques

Les courbes granulométriques des sables et des graves sont données respectivement dans la Figure A.1 : Courbes granulométriques des sables et la Figure A.2 : Courbes granulométriques des graves.

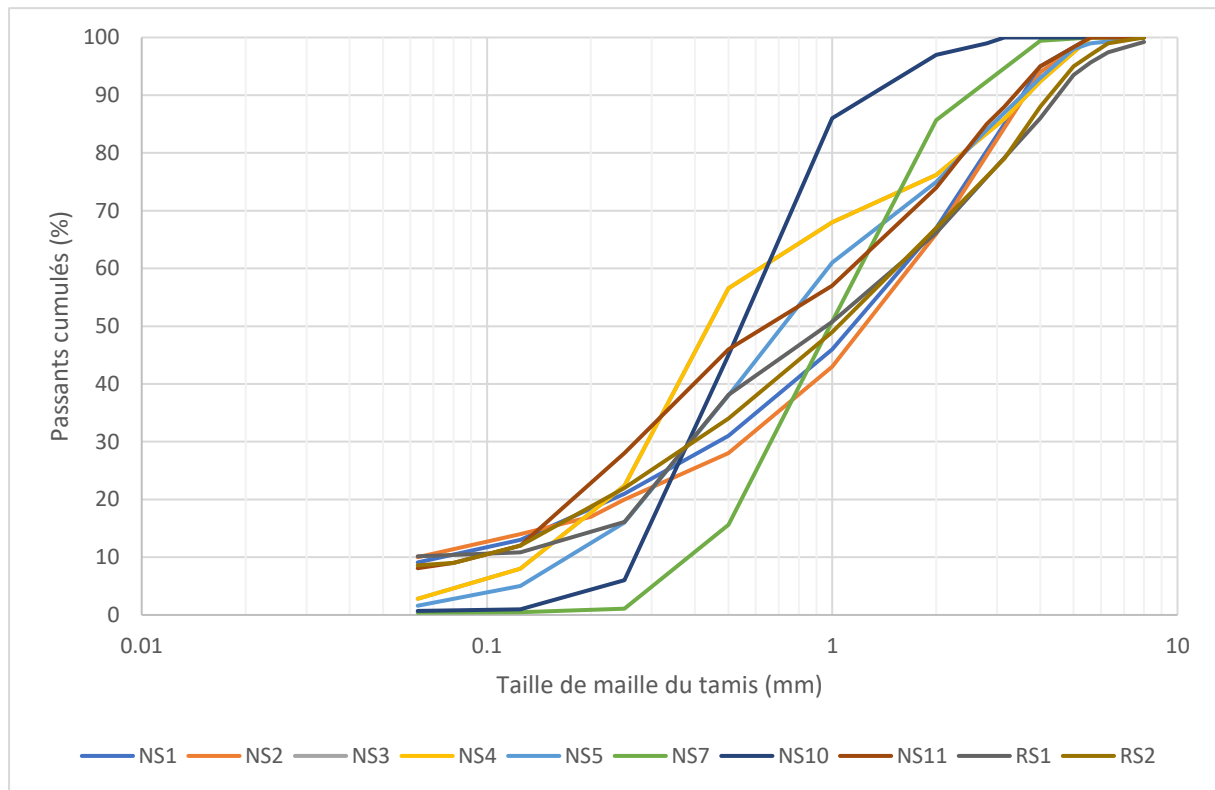


Figure A.1 : Courbes granulométriques des sables

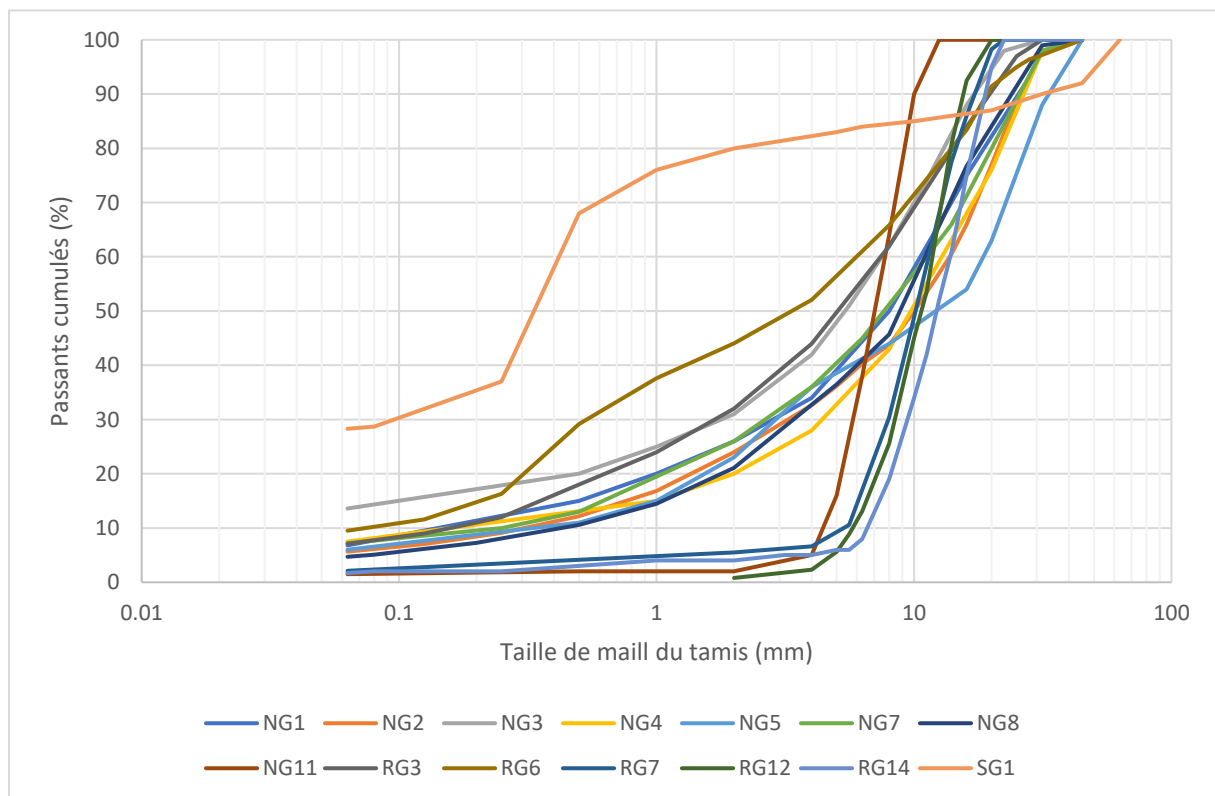


Figure A.2 : Courbes granulométriques des graves

Annexe B : Porosité accessible à l'eau

Les résultats de la porosité accessible à l'eau sur les échantillons monolithiques sont présentés dans la Figure B.1.

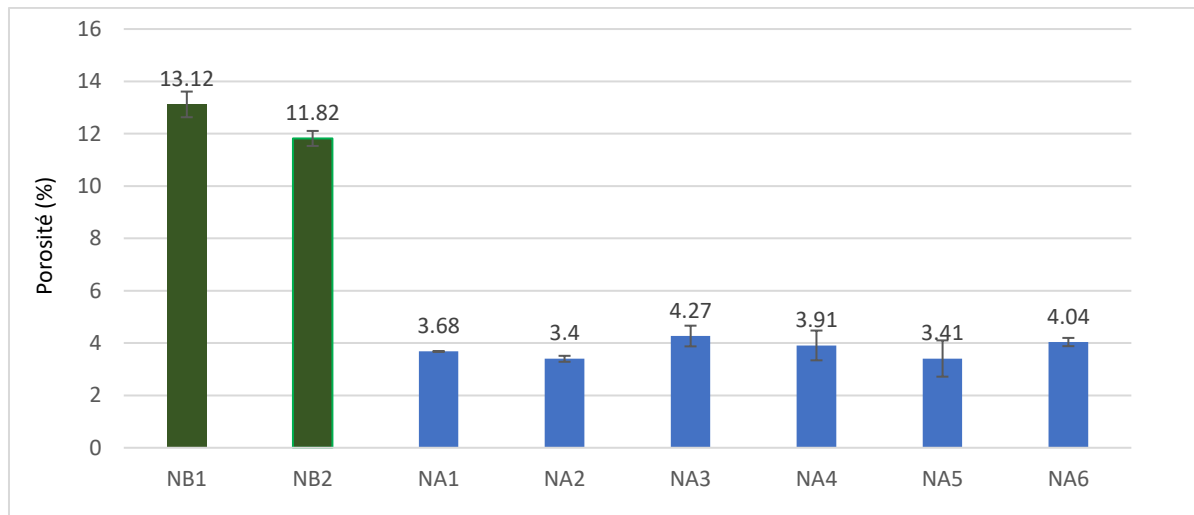


Figure B.1 : Résultats de porosité accessible à l'eau

Comme on pouvait s'y attendre, on observe une porosité accessible à l'eau plus importante dans les éprouvettes de béton que dans les éprouvettes d'enrobé. Cela s'explique par la faible conductivité hydraulique des liants hydrocarbonés, ce qui empêche l'eau de pénétrer dans la porosité ouverte des éprouvettes d'enrobé.

A titre de comparaison, une valeur de porosité accessible à l'eau a été obtenue à la suite d'essais de lixiviation dynamique des surfaces sur deux matériaux enrobé (NA2 et NA5). Les résultats obtenus de cette manière étaient tout de même plus faibles que ceux obtenus par l'essai prévu pour cette mesure. Cela s'explique par la présence d'un vide dans l'essai classique, qui n'existe pas lors de l'essai de lixiviation.

Annexe C : Résultats des essais de digestion acide, contenu total

Les valeurs de contenu total en SDR pour tous les matériaux, obtenues par digestion acide, sont présentées ci-dessous.

Tableau C.1 : Contenus totaux pour les granulats naturels (en mg.kg-1)

Echantillon	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Mo	Ni	Se	Zn
NG1	3,65	6,97	44,81	0,33	25,56	6,64	0,00	18,59	1,99	5,64	0,00	66,71
NG2	2,48	19,86	12,72	0,31	16,13	0,00	0,00	54,61	0,93	3,41	3,72	54,92
NG3	1,52	0,00	117,3	0,61	238,6	46,31	0,00	0,91	2,44	172,5	0,00	97,81
NG4	0,00	0,34	5,71	0,00	6,04	0,00	0,00	2,01	2,01	1,34	3,36	3,69
NG5	0,33	2,67	60,14	0,00	25,06	2,67	0,00	8,02	1,00	15,37	2,00	24,06
NG6	7,68	2,34	574,6	0,00	26,04	1,67	0,00	18,03	1,00	9,02	7,35	37,06
NG7	0,00	6,01	57,45	0,00	5,34	0,00	0,00	2,00	0,00	4,68	0,00	4,34
NG8	2,35	16,15	69,58	0,59	70,76	17,03	0,00	17,03	1,17	13,21	22,31	102,5
NG9	12,88	7,26	124,1	0,33	50,51	4,62	0,00	5,61	0,33	19,81	11,22	43,58
NG11	6,09	0,00	3,38	0,00	4,06	0,00	0,00	1,35	0,68	2,37	0,00	5,41
NS1	3,82	2,66	58,69	0,00	25,04	8,12	0,00	10,60	2,65	7,30	6,97	35,61
NS2	2,64	21,65	43,79	0,00	14,21	1,32	0,00	26,77	1,16	4,79	2,65	64,29
NS3	7,34	2,23	51,05	0,00	32,23	2,55	0,00	4,47	0,64	10,21	0,00	20,42
NS4	8,26	1,98	43,62	0,00	17,85	1,32	0,00	3,64	0,00	8,26	0,00	15,86
NS5	7,43	9,04	77,20	0,00	20,67	0,00	0,00	4,52	0,32	7,11	0,00	13,57
NS6	6,86	0,98	630,1	0,00	14,04	0,00	0,00	20,57	0,65	4,57	0,00	38,85
NS7	9,44	4,72	63,86	0,00	8,18	0,00	0,00	6,29	0,00	5,98	2,20	11,01
NS8	10,63	0,00	15,95	0,00	3,44	0,00	0,00	3,13	0,00	2,81	4,07	5,94
NS9	2,55	0,32	48,48	0,32	66,99	16,59	0,00	3,19	2,23	16,27	18,50	64,11
NS10	1,93	2,25	17,68	0,00	4,18	0,00	0,00	2,57	0,00	2,57	0,64	9,96
NS11	5,80	0,00	5,16	0,32	6,12	0,00	0,00	1,93	0,00	2,90	0,00	10,63

Tableau C.2 : Contenus totaux pour les granulats alternatifs (en mg.kg-1)

Echantillon	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Mo	Ni	Se	Zn
AG1	18,94	2,66	285,7	1,66	133,9	716,3	0,00	238,5	6,31	72,09	0,00	1768
AG2	20,25	0,00	531,9	2,99	126,5	582,7	0,00	110,6	4,65	43,49	7,30	859,2
AG3	62,23	0,00	263,9	1,33	207,6	65760	0,00	677,5	2,33	35,27	0,00	2919
AG4	9,41	0,00	318,7	6,27	259,3	2620	0,00	84,84	4,45	108,8	0,00	68200
RG1	6,73	0,00	161,2	0,31	74,01	36,09	0,00	5,50	1,22	23,85	13,46	74,31
RG2	9,42	19,49	125,0	1,30	47,42	63,33	0,00	469,0	1,30	14,62	8,44	210,5
RG3	3,33	2,33	61,33	0,00	28,67	9,00	0,00	11,67	2,67	7,33	6,67	40,00
RG4	7,44	0,00	645,7	0,60	1474	55,67	0,00	14,29	22,33	21,14	33,64	86,04
RG5	2,99	7,96	192,4	0,33	145,3	10,95	0,00	18,91	1,66	11,94	8,29	55,39
RG6	0,99	7,25	57,33	0,33	46,79	5,60	0,00	6,92	0,66	17,79	9,56	62,27
RG7	2,99	5,65	154,8	0,00	26,58	6,64	0,00	12,62	0,66	9,63	2,99	53,82
RG8	3,16	2,64	64,56	0,00	28,72	7,11	0,00	12,12	1,05	11,59	4,74	26,35

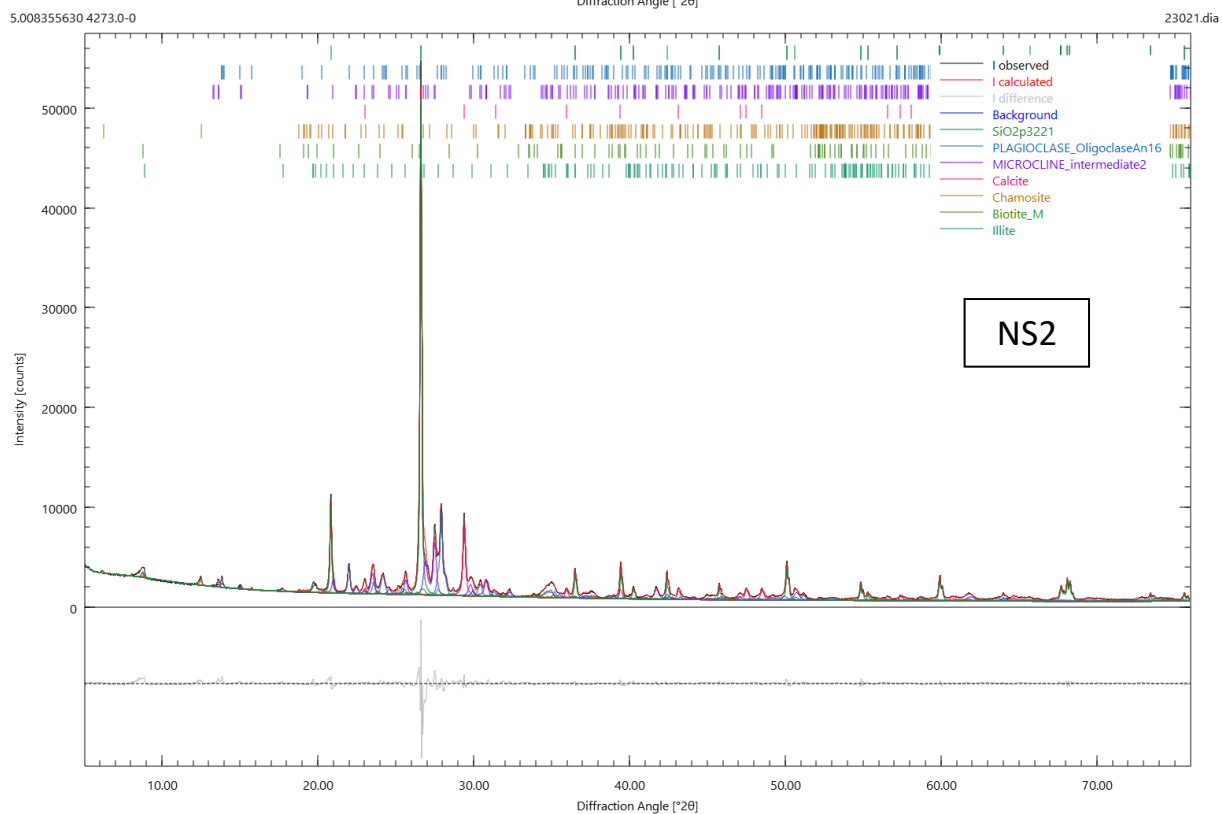
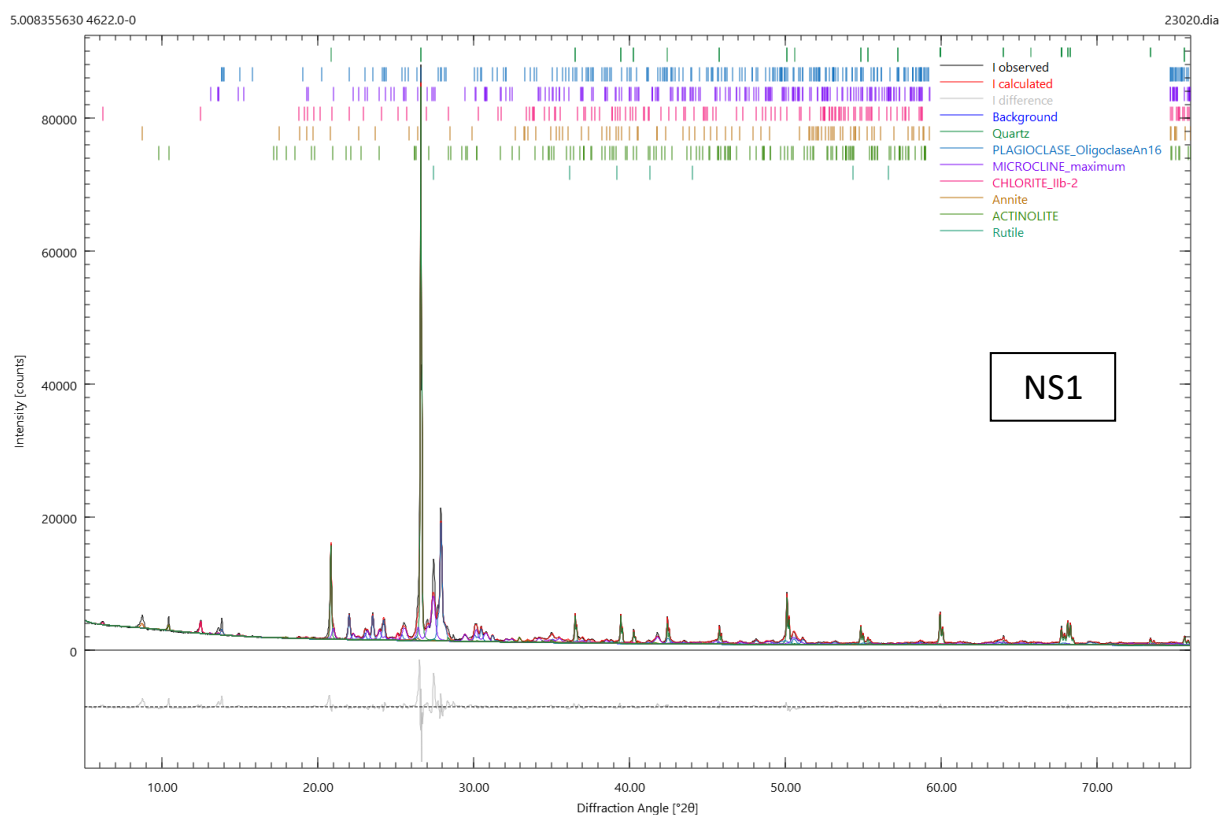
RG9	1,66	8,62	83,86	0,33	33,48	33,48	0,00	43,42	1,99	12,93	2,98	75,24
RG10	0,00	3,88	65,65	0,00	20,70	3,88	0,00	9,06	0,65	10,35	0,00	23,93
RG11	3,08	3,23	86,96	0,31	31,66	41,13	0,00	44,64	0,47	13,31	0,00	1260
RG12	0,00	2,99	34,59	0,00	26,94	11,97	0,00	5,99	1,33	9,64	0,00	29,60
RG13	7,53	8,52	58,96	0,33	65,51	13,10	0,00	9,17	0,98	26,86	10,48	51,10
RG14	4,27	1,97	40,75	0,00	12,49	1,64	0,00	5,92	0,33	5,92	0,00	19,39
RG15	6,90	8,54	122,9	0,00	44,02	8,54	0,00	6,90	1,31	15,11	0,00	30,55
RS1	0,67	6,01	49,72	0,00	32,03	9,34	0,00	7,67	0,67	11,68	0,67	36,37
RS2	6,82	3,69	103,0	0,38	27,64	13,63	0,00	35,97	1,14	10,60	2,65	61,72
SG1	1,68	46,39	94,47	0,56	78,81	13,42	0,00	20,12	1,96	16,77	24,32	59,25

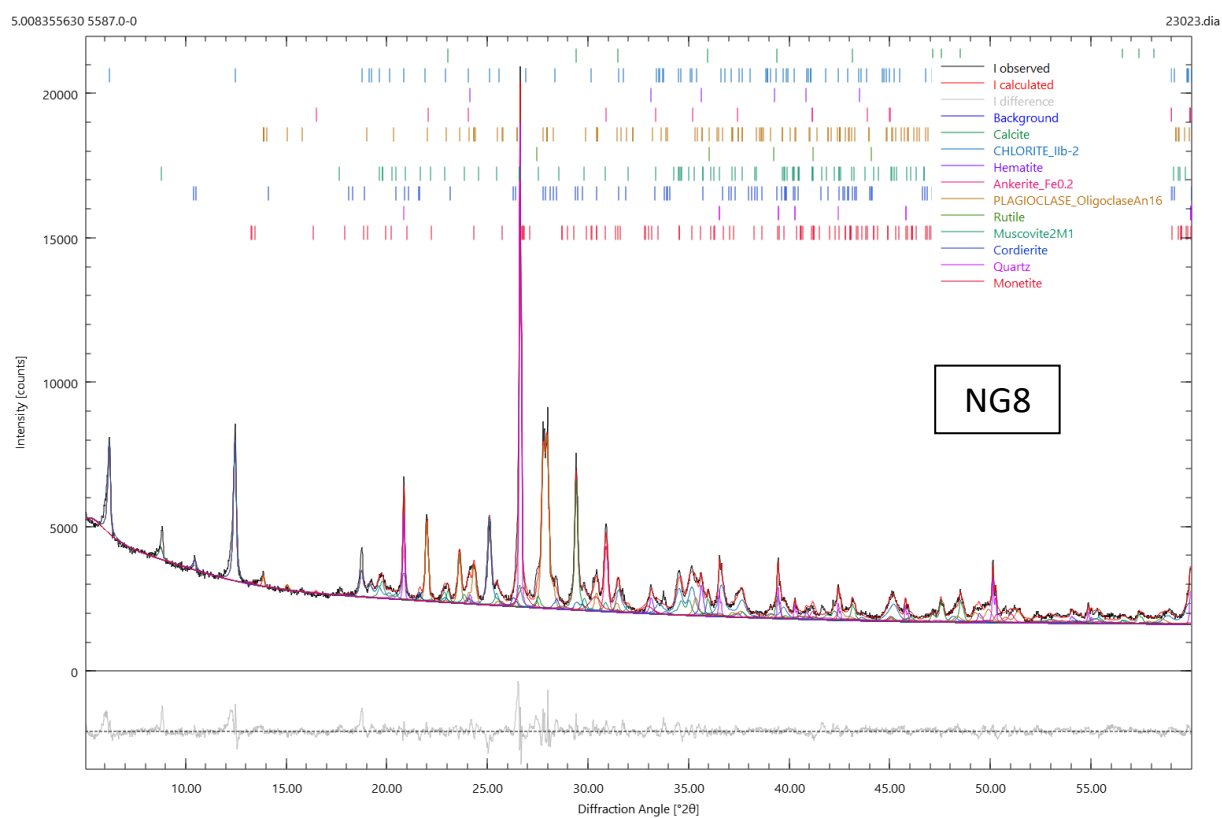
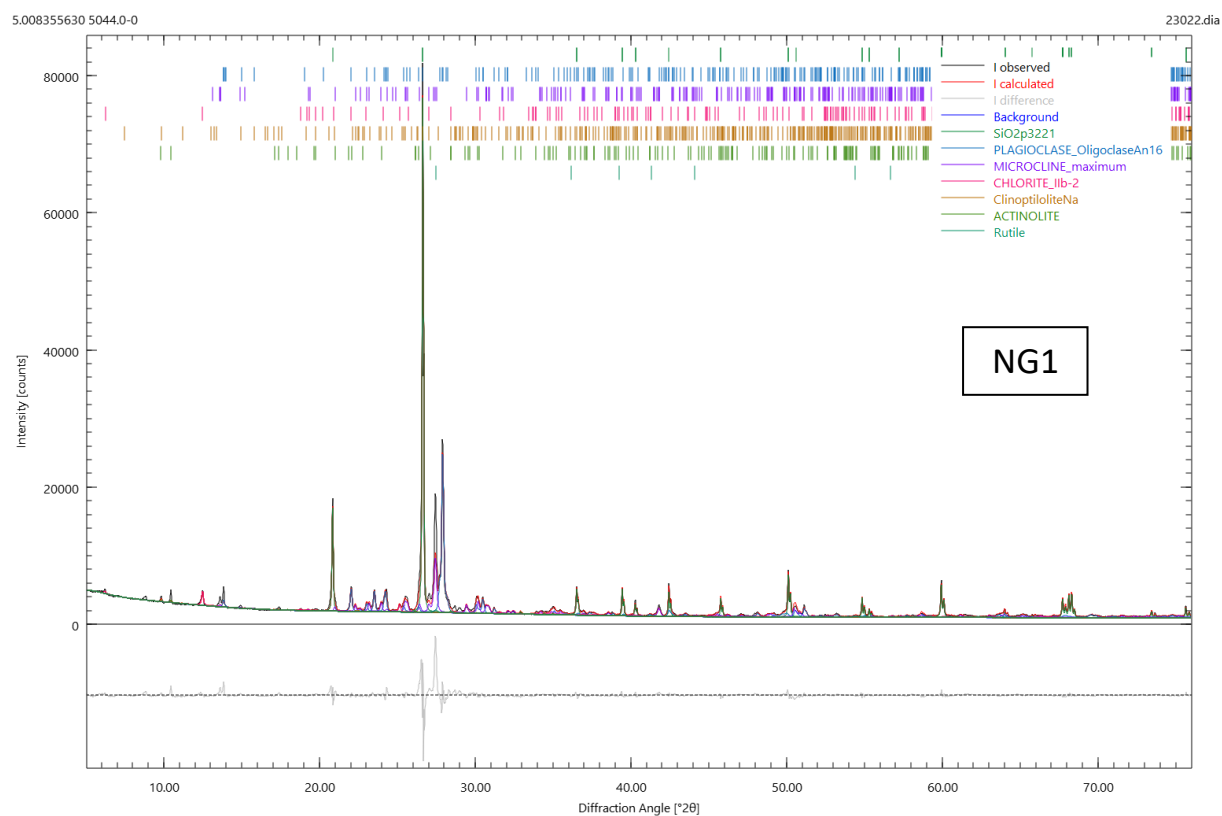
Tableau C.3 : Contenus totaux pour les monolithes (en mg.kg⁻¹)

Echantillon	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Mo	Ni	Se	Zn
NA1	9,55	0,33	11,85	0,00	15,14	3,62	0,00	6,25	1,32	8,23	2,63	22,71
NA2	8,86	13,92	29,74	0,00	12,97	1,27	0,00	21,51	0,63	8,23	2,85	47,77
NA3	6,55	0,65	51,39	0,33	42,55	15,38	0,00	2,95	1,31	14,73	6,87	56,30
NA4	7,85	4,58	61,17	0,33	61,50	12,43	0,00	20,28	1,64	19,63	8,51	71,97
NA5	5,03	2,01	102,2	0,34	76,41	19,10	0,00	5,03	1,01	19,10	12,40	69,03
NA6	7,16	4,18	59,96	0,60	71,00	14,92	0,00	20,58	1,49	21,48	12,23	86,22
NA7	5,36	1,28	15,31	0,26	25,01	3,83	0,00	3,57	1,28	9,19	0,00	20,93
RA1	7,98	6,44	104,3	0,31	73,62	7,67	0,00	12,27	1,23	27,91	11,96	55,21
RA2	7,64	4,98	42,51	0,33	38,86	7,64	0,00	8,97	0,66	17,60	9,63	77,38
RA3	7,86	4,55	41,68	0,32	39,12	7,12	0,00	8,56	0,67	18,21	7,69	74,75
NB1	6,49	2,92	52,58	0,32	26,94	14,93	0,00	11,04	3,57	10,06	0,00	43,17
NB2	5,59	10,85	69,03	0,00	16,44	6,90	0,00	23,34	1,97	7,89	0,00	45,36
NB3	6,64	0,00	30,53	0,33	12,61	12,61	0,00	4,65	0,66	6,97	0,00	55,09
RB1	5,20	2,02	30,05	0,29	13,00	10,98	0,00	4,33	0,58	5,20	0,00	44,50
RB2	5,18	3,96	126,2	0,00	24,09	10,06	0,00	10,67	0,61	7,32	0,00	48,17
NM1	5,96	0,00	8,61	0,33	7,62	2,98	0,00	2,32	0,00	2,65	2,32	18,22
NM2	6,98	0,00	22,53	0,32	34,59	0,00	0,00	1,59	0,00	3,17	1,59	10,16
RM1	5,70	3,53	107,8	0,27	45,90	13,31	0,00	29,06	1,09	9,23	2,17	60,56
SM1	6,21	8,49	24,18	0,33	26,14	8,49	0,00	12,09	1,96	11,76	5,88	43,78

Annexe D : Diffractogrammes de DRX

Les diffractogrammes issus des mesures de DRX sur les matériaux NS1, NS2, NG1 et NG8 sont disponibles ci-dessous.





Annexe E : Résultats détaillés des mesures au MEB-EDX

Première série de mesures

La Figure E.1 représente un cliché au MEB du sable NS1.

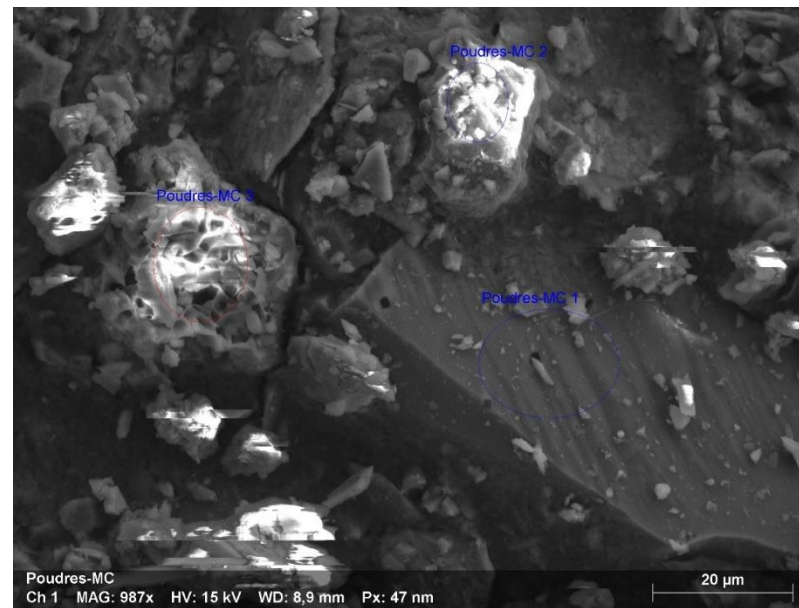


Figure E.1 : Cliché du sable NS1 au MEB

Des exemples des spectres issus des mesures EDX sont disponibles à la Figure E.2. On y observe les pics caractéristiques des atomes principaux composant les matériaux NS1 et NS2. Tous les éléments détectés sont ceux que l'on trouve classiquement dans des roches : Ca, Si, K, Al, C, O, Na, Fe, S, Mg.

Il est important de noter que les échantillons sont posés sur une laque de carbone et métallisés avec du nickel, dont une partie est détectée dans les mesures.

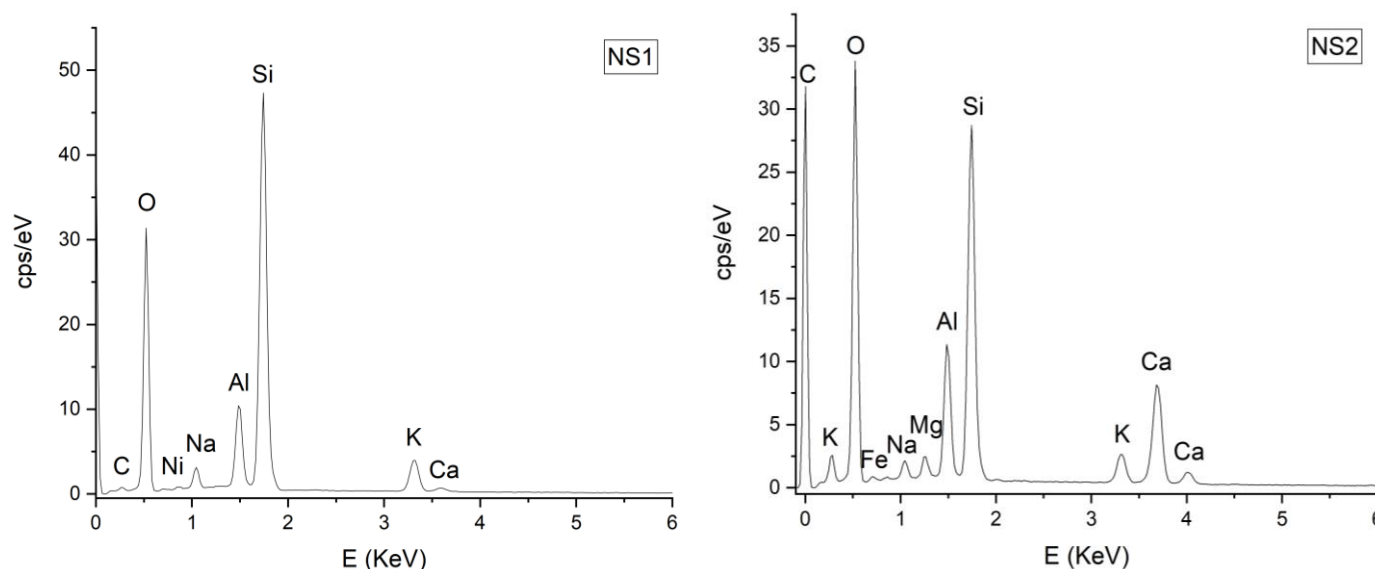


Figure E.2 : Spectres EDX des matériaux NS1 et NS2

Les quantifications d'éléments majeurs obtenues par mesures EDX sont présentées dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont des moyennes des mesures effectuées à différents endroits des échantillons. Les échantillons sont posés sur une laque de carbone et métallisés au nickel, dont une partie peut être prise en compte dans les valeurs. Les tirets indiquent que l'élément n'a pas été détecté dans le matériau.

Tableau E.1 : Composition en éléments majeurs par mesure EDX

	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mg</i>	<i>Ti</i>	<i>P</i>	<i>Mo</i>
NS1	25 %	0,02 %	3,25 %	6,36 %	23,8 %	36,6 %	3,62 %	-	0,26 %	-	-	-	0,06 %
NS2	19,0 %	8,13 %	3,26 %	6,48 %	26,2 %	33,0 %	1,14 %	1,66 %	0,27 %	0,78 %	-	-	-
NS3	16,2 %	13,2 %	0,07 %	0,71 %	44,2 %	24,7 %	0,12 %	0,34 %	0,39 %	0,11 %	0,03 %	-	-
NS4	21,1 %	4,8 %	1,5 %	9,3 %	22,4 %	36,9 %	3,91 %	0,83 %	0,16 %	-	-	-	-
NS5	26,0 %	1,04 %	4,35 %	5,68 %	23,7 %	37,0 %	0,75 %	0,73 %	0,19 %	0,62 %	-	-	-
NS6	21,5 %	-	3,47 %	7,65 %	32,4 %	33,1 %	-	1,28 %	0,11 %	0,41 %	-	0,12 %	-
NS7	27,8 %	0,04 %	0,62 %	4,17 %	29,2 %	36,2 %	1,37 %	0,29 %	0,12 %	0,20 %	-	-	-
NS8	31,6 %	0,82 %	1,24 %	4,71 %	18,4 %	41,5 %	0,48 %	0,73 %	-	0,38 %	-	-	-
NS9	18,7 %	4,32 %	1,27 %	7,33 %	22,2 %	35,1 %	2,3 %	5,89 %	0,19 %	2,17 %	0,39 %	0,20 %	-

Mesures sur sections polies

Dans cette partie se trouvent les différents clichés pris au MEB sur les matériaux NS1 et NS2, et les identifications de phases effectuées à partir des mesures EDX en s'appuyant sur les résultats de DRX.

Matériau NS1

Cliché 1

Sur le cliché Figure E.3, on peut identifier facilement du quartz, du microcline et de l'albite. La phase 1 pourrait potentiellement correspondre à de la biotite, bien qu'on n'en observe pas en DRX pour le matériau NS1.

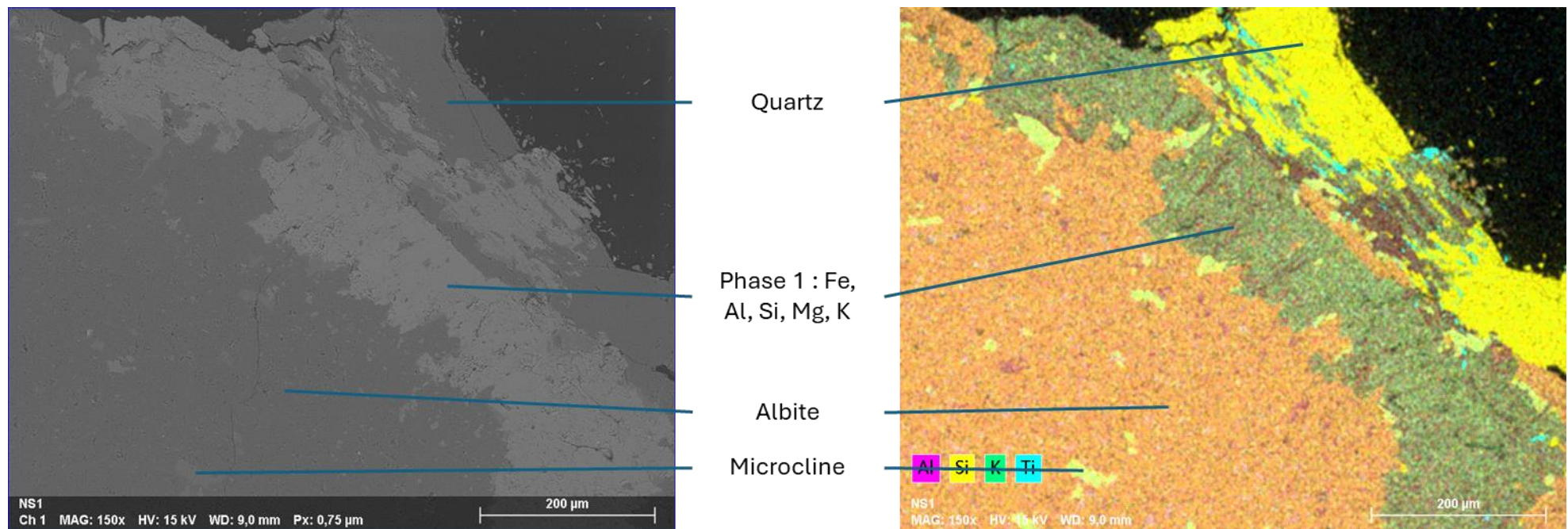


Figure E.3 : Sable NS1 - Cliché 1 et cartographie EDX

[Cliché 2](#)

Sur le cliché Figure E.4, on peut identifier facilement une solution solide d'albite/microcline. Plusieurs phases supplémentaires ne pouvant formellement être identifiées sont visibles : la phase 3 (en forme de feuille d'arbre) pourrait être de l'actinote (comme détecté en DRX pour NS1), la phase 4 pourrait correspondre à du chlorite. Les phases 1 et 2, formant les grains visibles sur le cliché, sont présentes respectivement autour du grain et à l'intérieur. La phase 1 pourrait correspondre à du titanite, tandis que l'intérieur du grain pourrait être de l'ilménite.

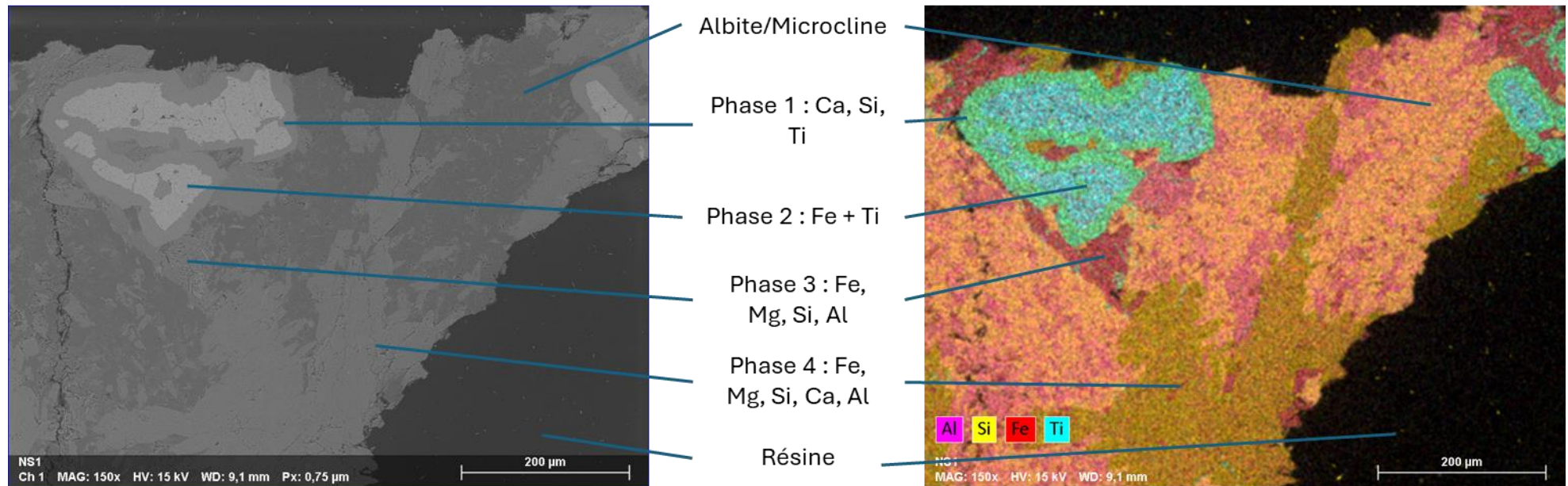


Figure E.4 : Sable NS1 - Cliché 2 et cartographie EDX

[Cliché 3](#)

Sur le cliché à la Figure E.5, on identifie facilement des grains d'anorthite et de microcline entourés d'albite. La phase 1 pourrait correspondre à de la biotite ou de la hornblende. La phase 2 est un mélange de titane, de calcium et de baryum.

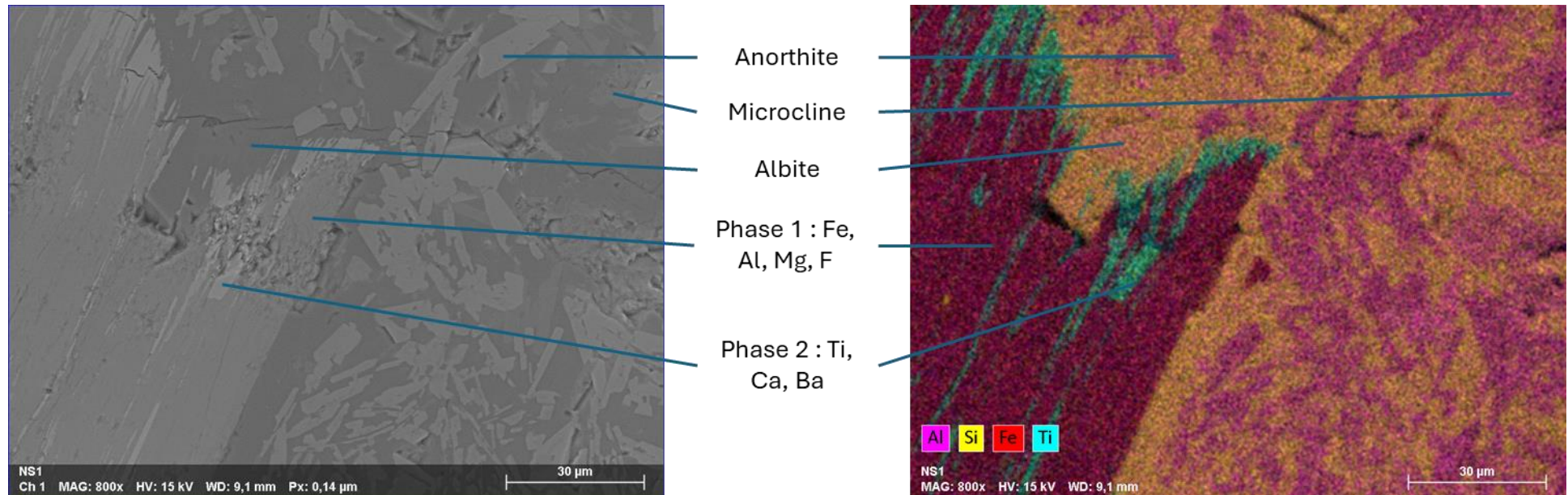


Figure E.5 : Sable NS1 - Cliché 3 et cartographie EDX

Matériau NS2

[Cliché 1](#)

Sur le cliché à la Figure E.6, on identifie facilement du quartz et une solution solide d'albite/microcline. La phase 1, non identifiée, comporte du phosphore, du calcium du potassium et de l'aluminium. La phase 2, de petite taille et non observée ailleurs dans l'échantillon est composée de phosphore, de cérium et de lanthane.

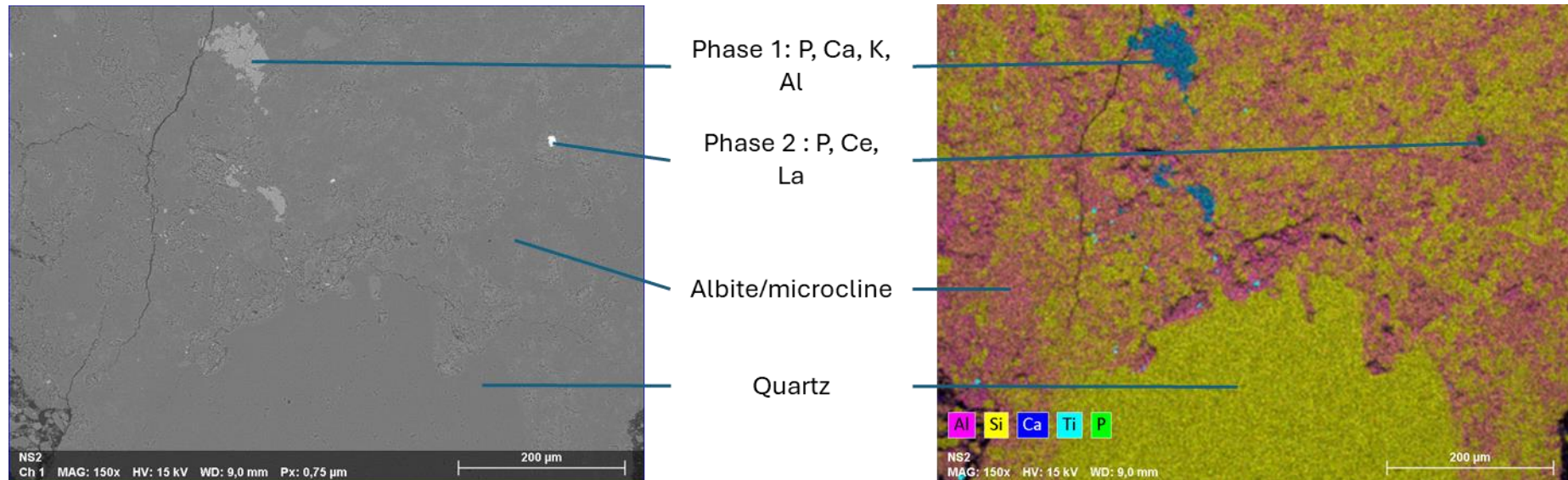


Figure E.6 : Sable NS2 - Cliché 1 et cartographie EDX

[Cliché 2](#)

Sur le cliché Figure E.7, on identifie facilement du quartz et une solution solide d'albite/microcline. Des grains comportant principalement du calcium et de l'oxygène (phase 1) sont visibles en bordure du cliché, à l'interface avec la résine. La présence de résine interfère avec la mesure de carbone, ce qui ne permet pas de formellement identifier ce grain comme de la calcite, bien que ce soit probablement cette phase compte tenu des résultats de DRX. La phase 2 comporte du potassium, du silicium et de l'aluminium. La phase 3 pourrait être identifiée comme du chamosite ou de l'illite, sur lequel on aurait une présence d'arsenic en traces.

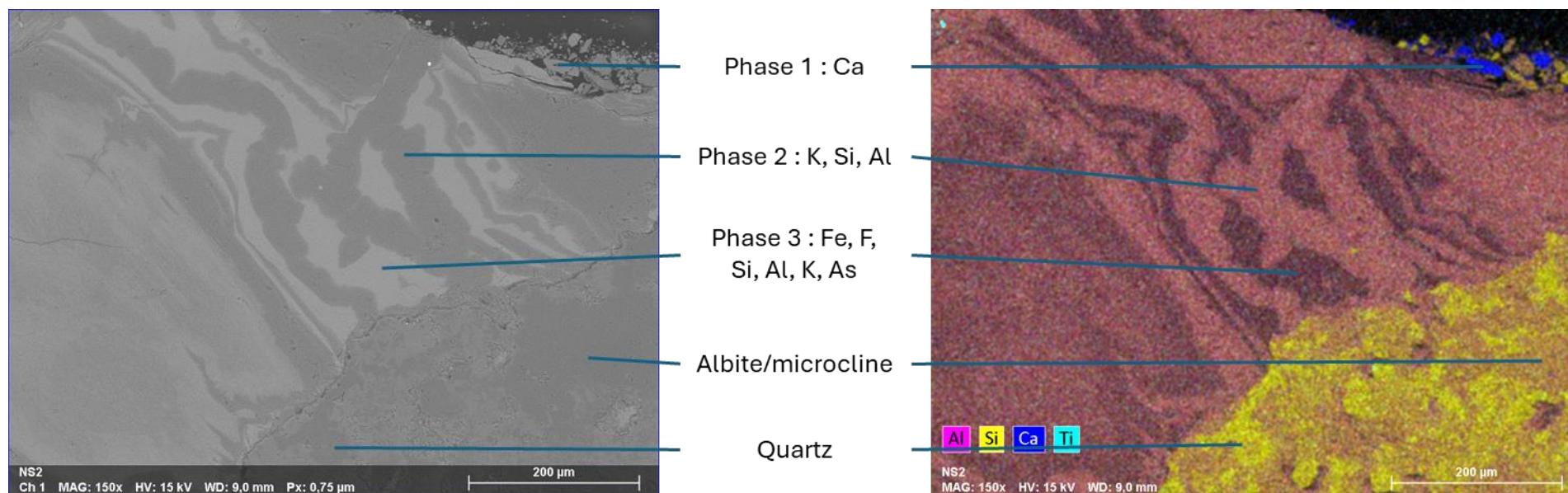


Figure E.7 : Sable NS2 - Cliché 2 et cartographie EDX

[Cliché 3](#)

Sur le cliché à la figure E.8, on identifie facilement une solution solide d'albite/microcline avec des inclusions de quartz. La phase 1 correspond à des grains comportant du titane, du baryum, du cérium et du lanthane. La phase 2 est mélange de calcium, de phosphore et de fluor. On observe également en phase 4 un mélange riche en aluminium, avec du silicium et du potassium. On peut y observer des traces d'arsenic. La phase 3, qui forme un contour défini dans la phase 4, est un composé ferrique avec de l'aluminium, du silicium, du fluor, et des traces d'arsenic.

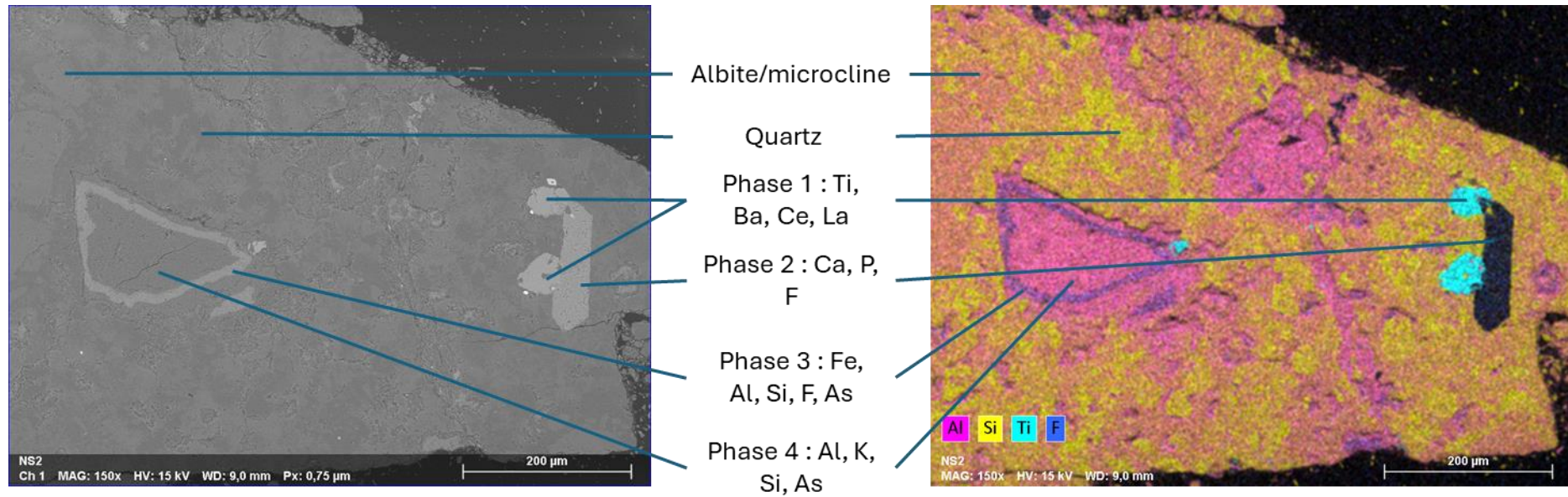
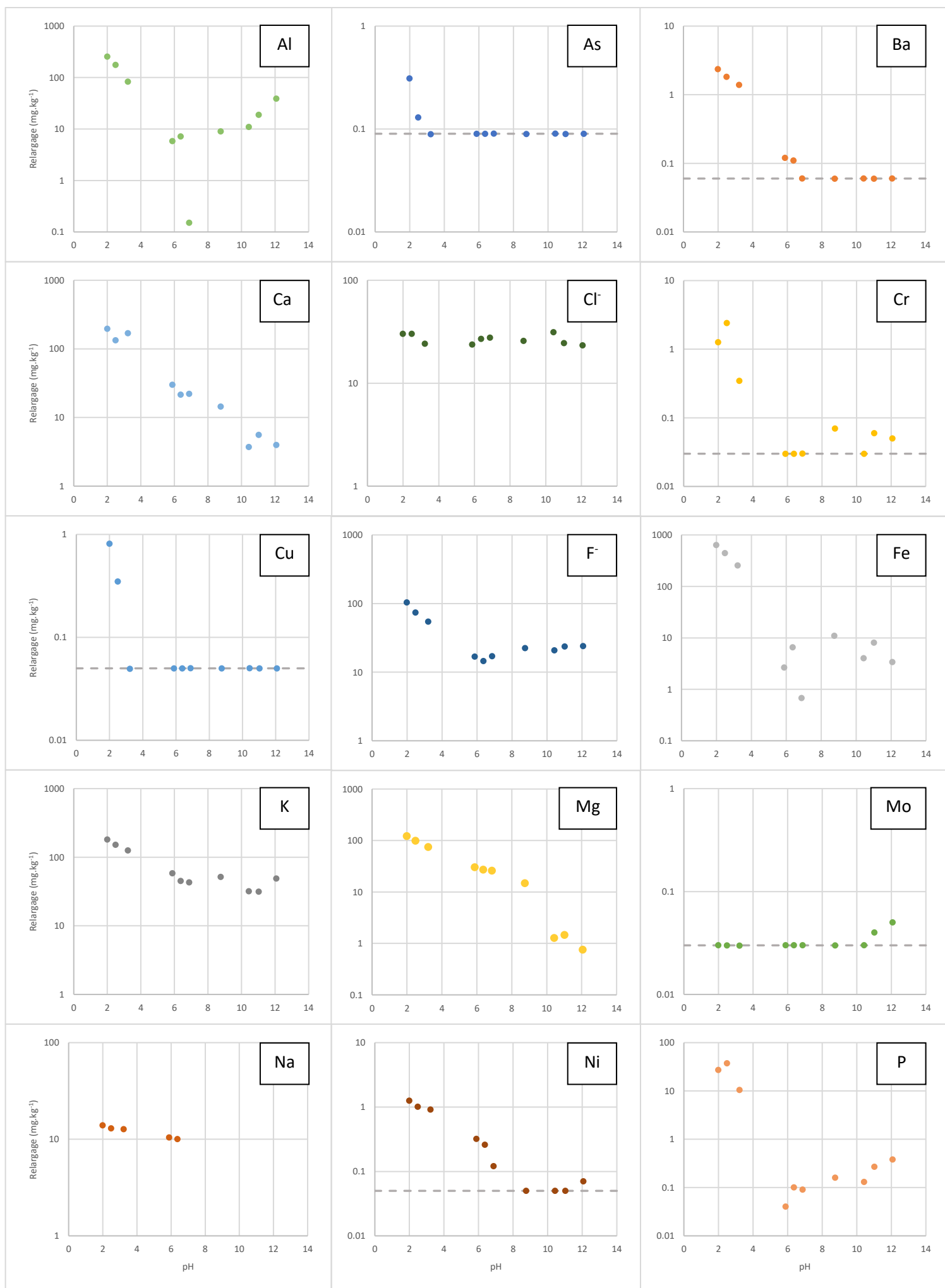
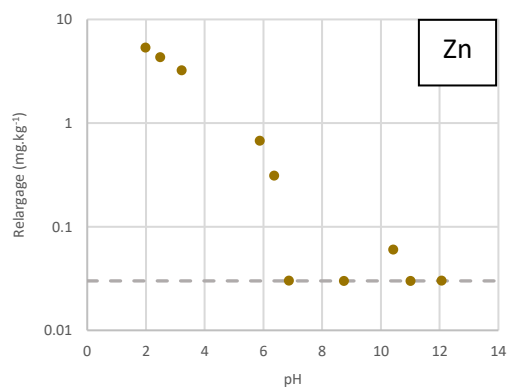
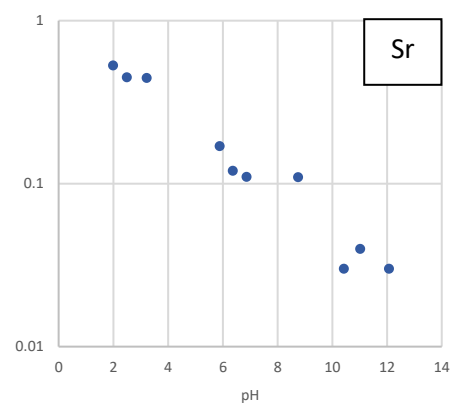
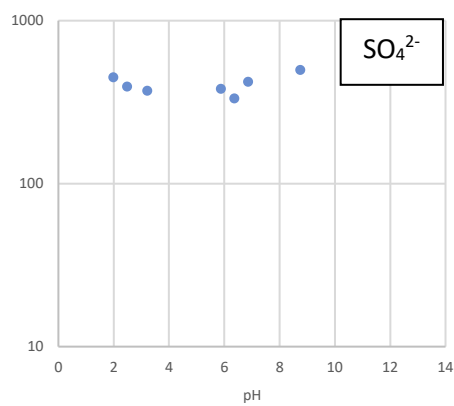
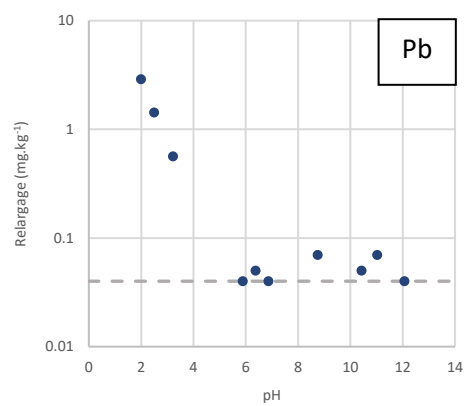


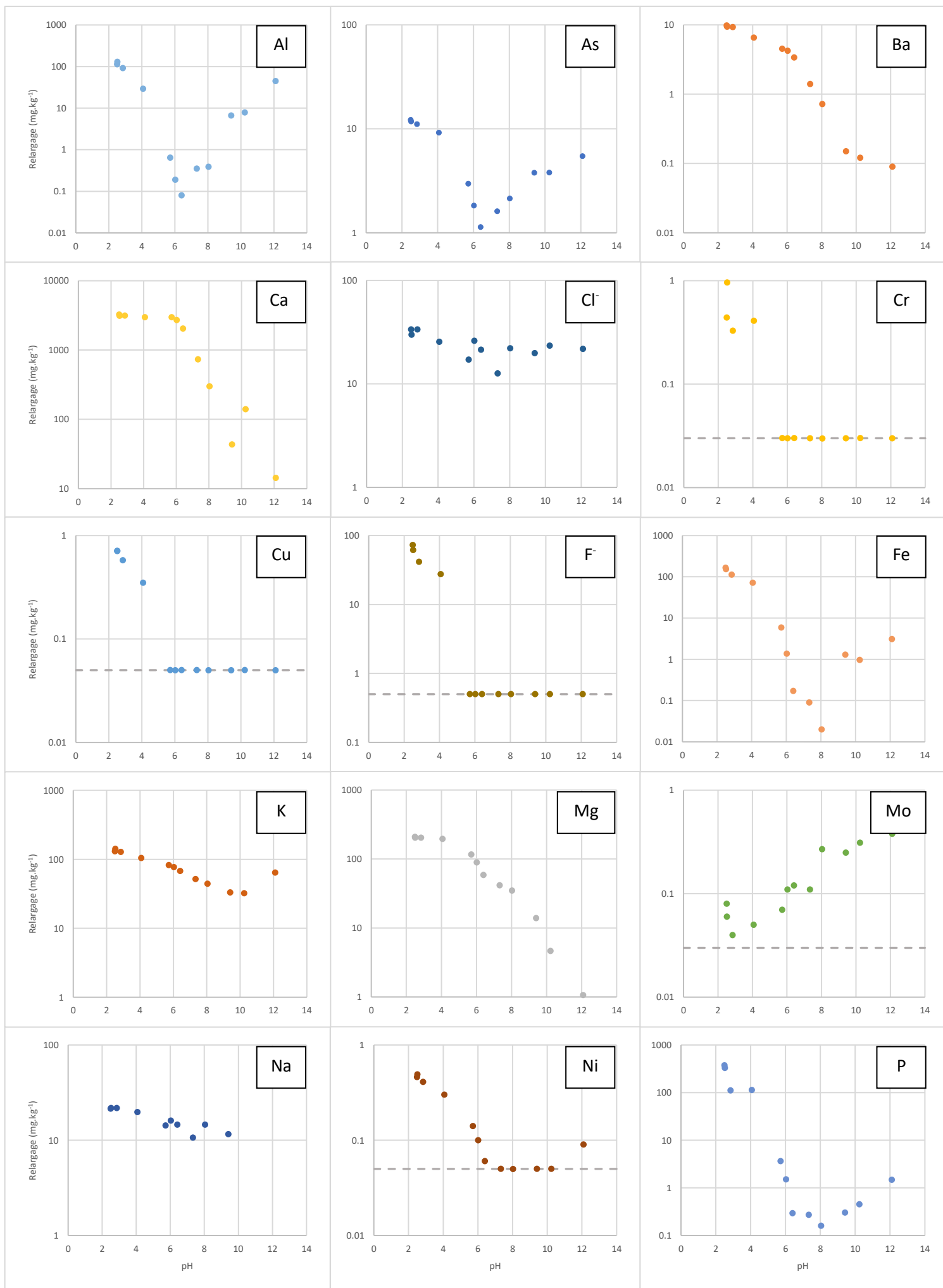
Figure E.8 : Sable NS2 - Cliché 3 et cartographie EDX

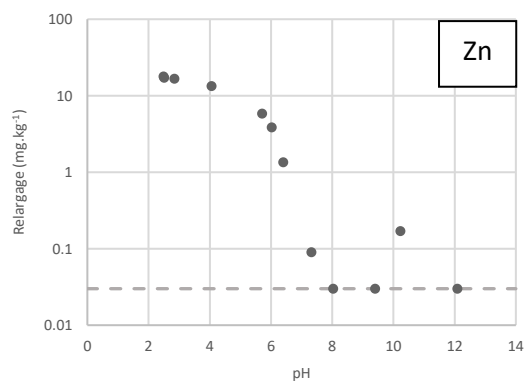
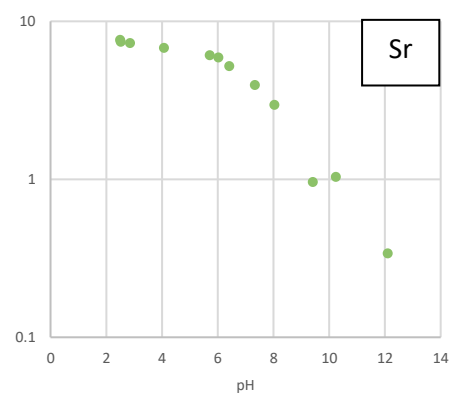
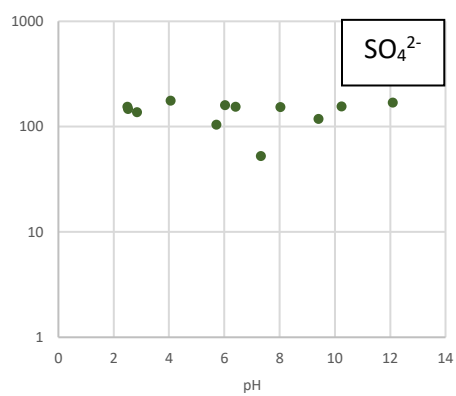
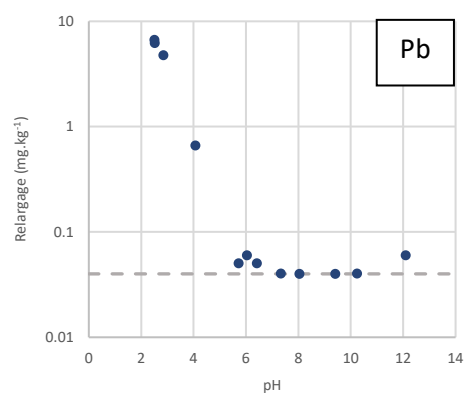
Annexe F : Courbes de relargages en fonction du pH

Les courbes de relargage en fonction du pH sont disponibles dans cette partie pour les matériaux sur lesquels des essais de pH-dépendance ont été effectués. Le cadmium, le mercure et le sélénium ne sont pas présentés car les valeurs mesurées dans les solutions se trouvent systématiquement en dessous des limites de quantification. Les droites en pointillés correspondent aux limites de quantification (propres à chaque élément).

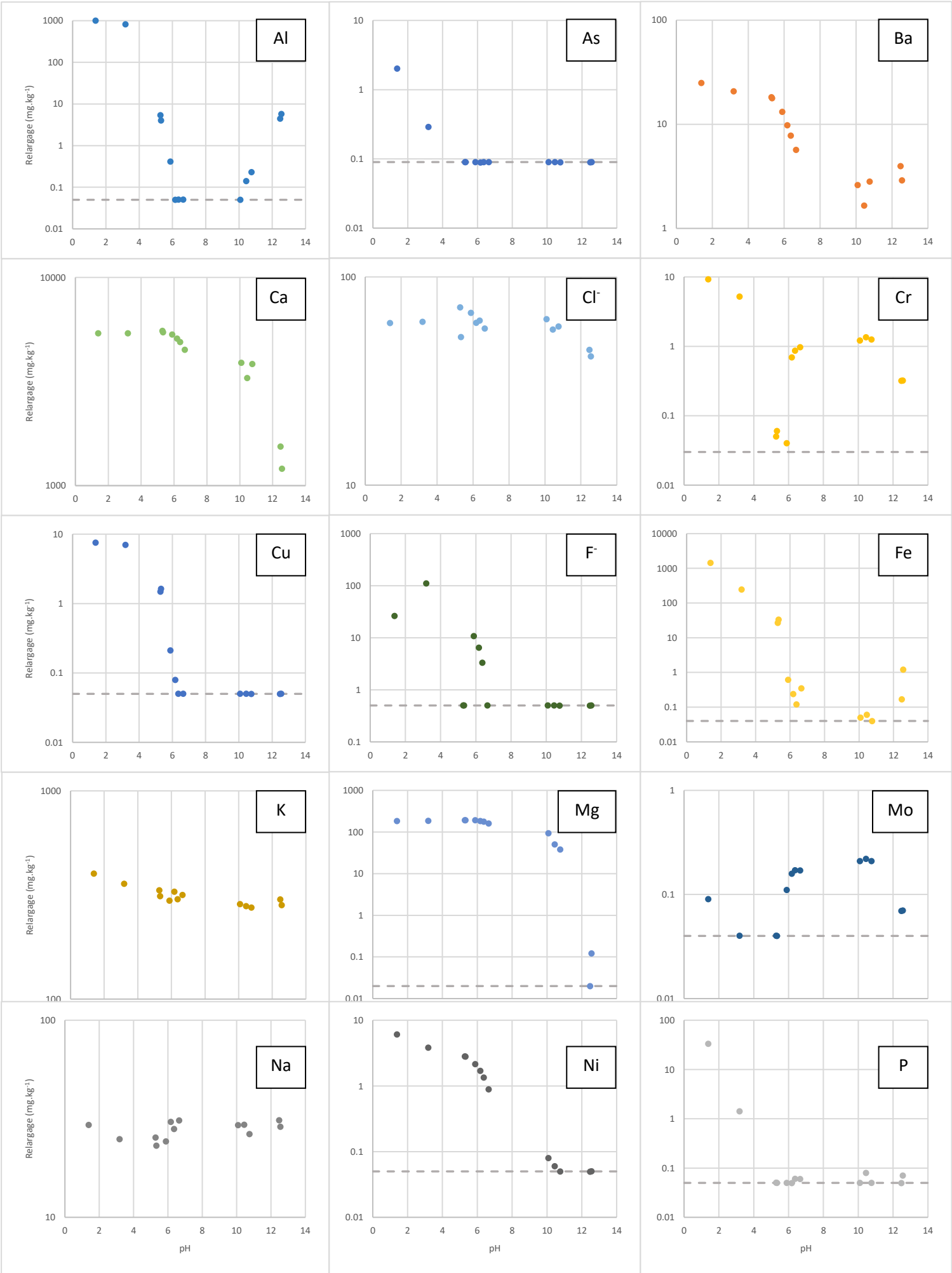


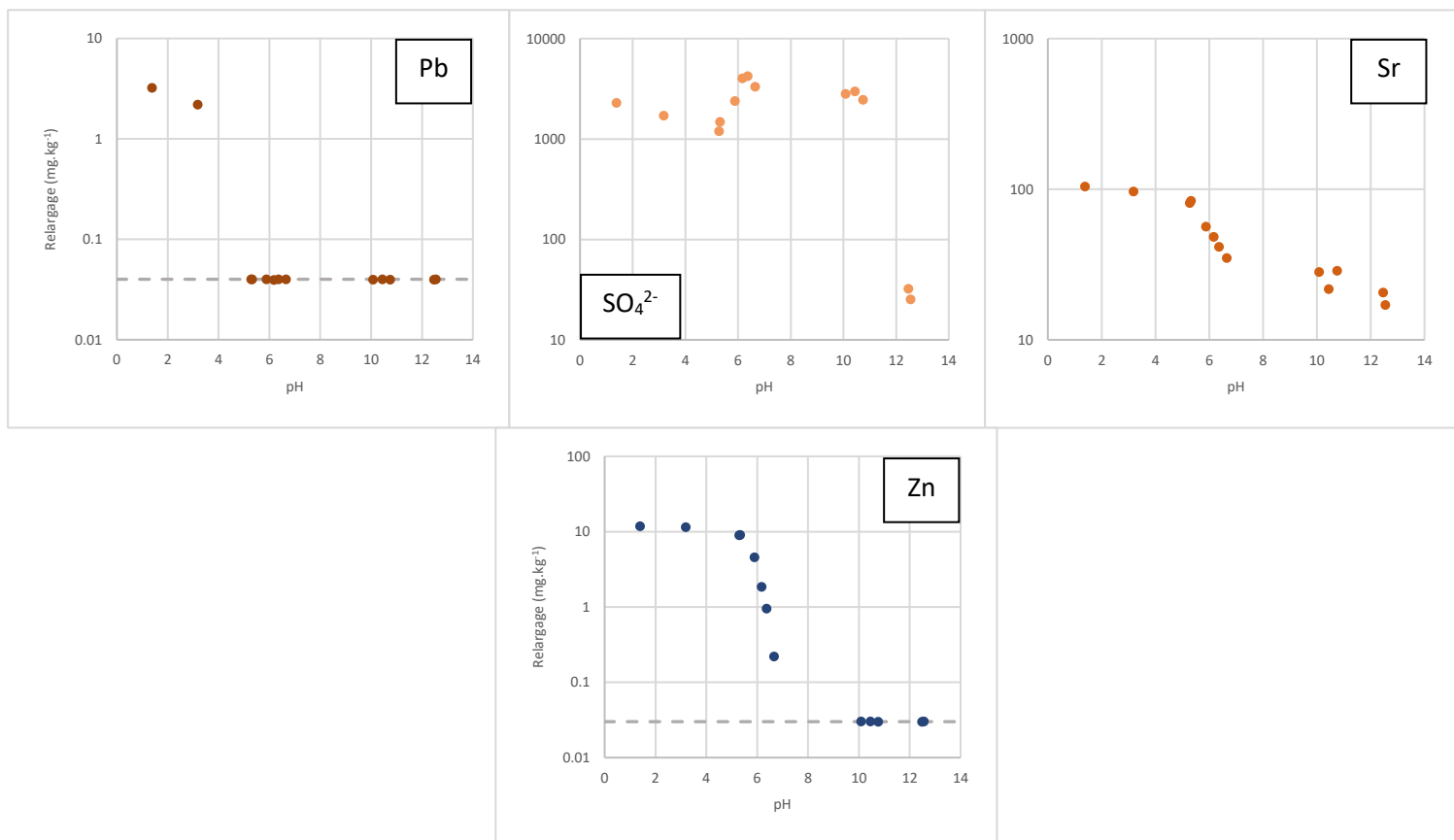






F.3. Sable recyclé RS1





Annexe G : Résultats des essais de lixiviation

Les résultats des relargages cumulés des trois essais de lixiviation (percolation à courant ascendant, lixiviation dynamique des surfaces et lixiviation en batch) sont donnés dans cette annexe. Toutes les valeurs se situant en dessous des limites de quantifications sont réduites à zéro.

G.1. Essai de percolation à courant ascendant (en mg.kg⁻¹)

Granulats naturels

	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>pH moyen</i>
NG1	0	0,054	0	0,045	0,410	0,448	0	0	0,042	0,692	0,148	14,16	21,75	7,318	4353	3,32
NG2	0	0,395	0	0	0	0	0	0,134	0	0	0	0,089	0,156	5,006	39,69	8,63
NG3	0	0	0	0	0	0	0	0,016	0	0,072	0	0	1,061	2,807	31,53	7,59
NG4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,163	0	3,472	11,84	8,77
NG5	0	0	0,328	0	0	0	0	0,083	0	0	0	0,168	4,394	3,147	1558	8,54
NG6	0	0	0,184	0	0	0	0	0	0	0,048	0,085	0,165	0	3,758	188,4	6,91
NG7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,226	0	5,000	49,24	9,05
NG8	0	0,615	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,228	0	2,954	13,93	9,46
NG9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,065	0	19,00	34,04	7,78
NG11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,19	10,60	7,70
NS1	0	0	0,063	0	0	0,088	0	0	0,030	0,335	0	3,297	33,30	25,33	1056	5,64
NS2	0	5,859	0,117	0	0	0	0	0,192	0	0	0,064	0,233	0,613	6,133	81,85	9,45
NS3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,130	0,526	8,807	33,00	7,87
NS4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,130	0,287	4,392	29,00	8,38
NS5	0	0	0,088	0	0,028	0	0	0	0	0	0	0,090	0,502	29,18	22,57	8,98
NS6	0,059	0	1,872	0	0,074	0	0	0	0,111	0,205	0,084	0,427	0,677	5,939	41,47	7,73
NS7	0	0	0,052	0	0,036	0	0	0	0	0,096	0	0,027	0,363	5,219	3,490	7,63
NS8	0	0	0,244	0	0,039	0	0	0	0	0,062	0	0,169	0,148	3,390	26,28	9,24
NS9	0	0	0	0	0	0	0	0,023	0	0	0	0,074	0,371	5,158	97,86	8,90
NS10	0	0	0,231	0	0	0	0	0	0	0	0	0,170	0	1,576	32,07	6,48
NS11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,160	17,634	36,506	8,00

Granulats alternatifs

	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i> ⁻	<i>SO₄</i> ²⁻	<i>pH moyen</i>
RS1	0	0	7,723	0	0,318	0,016	0	0,079	0,068	0	0	0,036	0	57,478	29,260	12,62
RS2	0	0	3,598	0	0,171	0,439	0	0,228	0	0,062	0	0,151	0	135,661	173,715	12,29
RG1	0	0,090	0,076	0	0	0	0	0,009	0	0	0	0,097	0,237	14,78	89,54	8,23
RG2	0	0,191	0,085	0	0	0	0	0,053	0	0	0	0,257	0,197	15,73	645,8	8,35
RG3	0	0	0,572	0	0,275	0,078	0	0,068	0	0,083	0	0,412	0	156,8	7171	11,43
RG4	0	0	1,586	0	0,237	0,112	0	0,074	0	0,065	0	0,076	0	108,2	737,1	11,75
RG5	0	0	0,117	0	0,048	0	0	0,026	0	0	0	0	0,741	28,67	560,4	11,07
RG6	0	0	4,897	0	0,242	0,321	0	0,178	0	0,087	0	0,330	0	41,26	103,9	12,34
RG7	0	0	2,527	0	0,095	0	0	0,036	0	0	0	0,103	0	30,81	51,21	12,27
RG8	0	0	0,212	0	0,166	0,273	0	0,032	0	0,061	0	0	0	33,39	272,7	11,75
RG9	0	0	0,587	0	0,150	0,358	0	0,056	0	0,036	0	0	0	69,60	746,1	11,84
RG10	0	0	0,461	0	0,137	0,336	0	0,062	0	0,080	0	0,029	0	121,4	290,5	11,89
RG11	0	0	0,406	0	0,055	0,064	0	0,034	0	0	0	0	0	54,65	1290	11,43
RG12	0	0	0,066	0	0,162	0	0	0,021	0	0	0	0	0	23,72	107,6	11,42
RG13	0	0	0,135	0	0	0	0	0,017	0	0	0	0,184	1,018	15,13	210,8	7,89
RG14	0	0	0,987	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15,47	51,10	11,92
RG15	0	0	0,288	0	0,212	0,493	0	0,074	0	0,066	0	0	0	639,4	503,5	11,71
SG1	0	0	0	0,030	0,025	0,009	0	0	0	1,081	0	5,905	0,325	946,8	11689	4,07
AG1	0,157	0	0	0	0,500	0,747	0	0,902	0	0	0	0,692	0,204	3848	704,9	11,97
AG2	0,375	0	0,104	0	0,204	1,741	0	0,518	0	0	0	0,016	0	4580	4582	10,66
AG3	0,117	0	10,469	0	0,158	7,162	0	0,316	0,470	0,037	0	1,036	4,965	5587	90,30	12,10
AG4	0	0	0,915	0	0,426	3,321	0	0,768	0	0	0	0,091	1,857	4106	3957	11,19

G.2. Essai de lixiviation dynamique des surfaces (en mg.m⁻²)

	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>pH moyen</i>
NA1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,7	0	6,44	0	2598	1220	5,92
NA2a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,02	0	9,59	0	2969	1128	6,87
NA2b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,23	0	219,5	815,4	6,78
NB1	0	0	119,5	0	0	0	0	0	0	0	0	6,12	0	123,3	2352	12,03
NB2	0	0	111,0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,72	0	147,6	2710	12,05
NB3	0	0	22,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	157,5	1880	11,69
RB1	0	0	23,59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	134,1	2133	11,69
RB2	0	0	16,80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5142	5714	11,51
NA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,57	0	339,7	1011	7,37
NA4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,3	0	158,1	721,7	7,13
NA5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,39	0	86,17	1341	7,29
NA6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,08	0	195,0	1339	7,46
NA7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,31	0	636,9	688,6	7,81
SM1	0	0	11,76	0	4,13	14,07	0	5,25	0	17,22	0	4,41	0	8738	4188	12,03
RA1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,46	0	413,4	1173	7,59
RA2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13,30	0	1664	645,7	7,02
RA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,728	0	1445	623,2	7,01
NM1	0	0	56,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1367	12,13
NM2	0	0	16,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2313	11,19
RM1	0	0	66,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3328	5980	11,84

G.3. Essai de lixiviation en batch (en mg.kg⁻¹)

Granulats naturels

	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>pH</i>
NG1	0	0,19	0,05	0,10	0,10	0,48	0	0	0,05	1,84	0	29,19	49,74	6,38	6175	3,61
NG2	0	0,32	0	0	0	0	0	0,25	0	0	0	0	0	1,80	32,37	9,42
NG3	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0,08	0	0	0	1,79	34,31	8,23
NG4	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,48	9,54
NG5	0	0	0,29	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	5,60	1155	8,55
NG6	0	0	0,25	0	0	0	0	0	0	0,26	0	0,17	0	1,28	366,1	6,17
NG7	0	0	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25,49	9,44
NG8	0	0,30	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,55	27,11	9,38
NG9	0	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,62	62,17	9,29
NG11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,56	17,78	9,72
NS1	0	0	0,15	0	0	0	0	0	0	0,37	0	0,80	24,73	16,60	332,3	6,16
NS2	0	3,45	0,29	0	0	0	0	0,28	0,10	0,05	0	0,19	2,13	11,3	128,6	9,51
NS3	0	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0,05	0	13,22	65,36	9,46
NS4	0	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0	23,88	9,59
NS5	0	0,03	0,11	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	8,69	39,88	9,85
NS6	0	0,01	0,10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,25	23,52	7,74
NS7	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,79	7,50
NS8	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13,70	9,50
NS9	0	0,02	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,93	45,58	9,61
NS10	0	0	0,21	0	0	0	0	0	0	0	0	0,05	0	0,53	27,07	6,03
NS11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,49	31,67	9,76

Granulats alternatifs

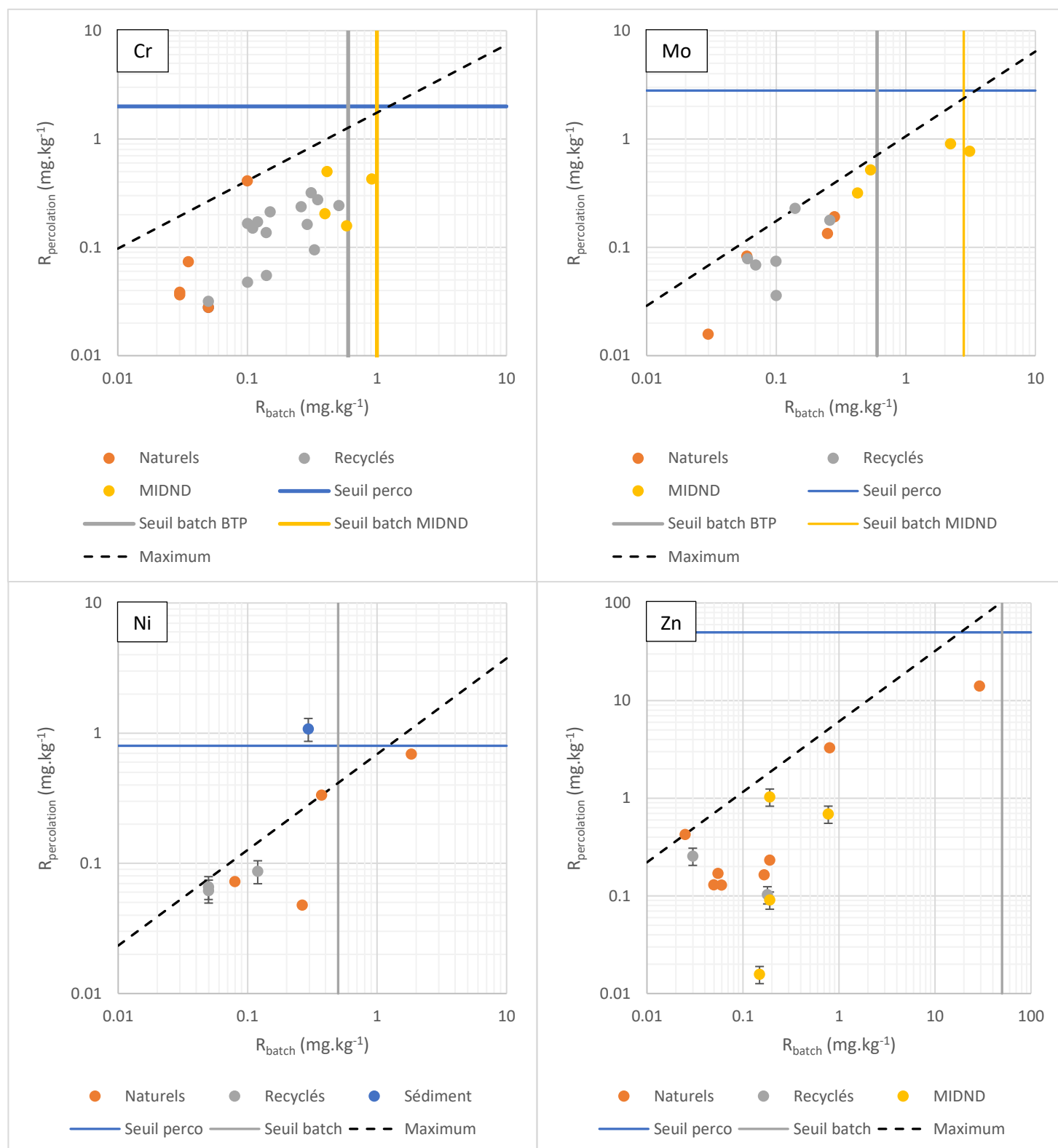
	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>pH</i>
RS1	0	0	4,01	0	0,31	0	0	0,06	0	0	0	0	0	27,21	32,62	12,46
RS2	0	0	2,05	0	0,12	0,52	0	0,14	0	0,05	0	0	0	80,33	298,63	12,21
RG1	0	0	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,32	71,82	9,61
RG2	0	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,17	230,8	9,51
RG3	0	0	0,57	0	0,35	0,07	0	0,07	0	0	0	0	0	87,36	7225	11,26
RG4	0	0	0,96	0	0,26	0,08	0	0,10	0	0	0	0	0	40,04	2566	10,96
RG5	0	0	0,18	0	0,10	0	0	0	0	0	0	0	0	12,79	846,7	11,04
RG6	0	0	1,06	0	0,51	0,41	0	0,26	0,05	0,12	0	0	0	33,03	583,7	11,86
RG7	0	0	0,70	0	0,33	0,02	0	0,10	0	0	0	0,18	0	13,04	365,0	11,96
RG8	0	0	0,11	0	0,10	0,10	0	0	0	0	0	0	0	17,62	1879	10,29
RG9	0	0	0,57	0	0,11	0,23	0	0	0	0	0	0	0	41,68	9842	11,26
RG10	0	0	0,34	0	0,14	0,25	0	0	0	0,07	0	0	0	91,55	3138	11,43
RG11	0	0	0,42	0	0,14	0,17	0	0	0	0	0	0	0	68,27	2577	11,29
RG12	0	0	0,70	0	0,29	0	0	0	0	0	0	0	0	16,94	173,7	12,01
RG13	0	0	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,95	187,9	9,08
RG14	0	0	0,16	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	7,89	264,3	11,62
RG15	0	0	0,29	0	0,15	0,33	0	0	0	0,05	0	0	0	408,7	594,7	11,66
SG1	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0,29	0	1,16	0	663,7	12890	5,78
AG1	0,25	0	0,11	0	0,41	0,70	0	2,22	0,12	0	0	0,77	0	4316	1109	11,75
AG2	0,30	0	0,30	0	0,40	1,96	0	0,54	0	0	0	0,15	0	4864	9814	11,16
AG3	0,48	0	1,43	0	0,58	7,21	0	0,43	0	0	0	0,19	9,67	5820	2074	11,19
AG4	0,18	0	1,70	0	0,91	3,57	0	3,11	0,05	0	0	0,19	0	3605	2973	11,44

Matériaux monolithiques concassés

	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Se</i>	<i>Zn</i>	<i>F⁻</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>pH</i>
NA1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,10	0	0	0	3,65	49,68	7,24
NA2	0	0,28	0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,49	21,44	9,90
NA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,28	9,95	9,64
NA4	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,50	18,48	9,66
NA5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,91	37,69	9,75
NA6	0	0	0,09	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	4,94	41,73	9,73
NA7	0	0	0,08	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,92	9,71
RA1	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	15,21	113,95	9,51
RA2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45,01	26,40	9,39
RA3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28,75	19,22	9,26
NB1	0	0	9,97	0	0,40	0	0	0	0,24	0	0	0	0	7,90	21,94	12,69
NB2	0	0	9,93	0	0,38	0	0	0	0,20	0	0	0	0	4,76	23,96	12,74
NB3	0	0	0,43	0	0,54	0	0	0	0,05	0	0	0	0	18,73	404,94	12,27
RB1	0	0	2,32	0	0,37	0	0	0	0,04	0	0	0	0	18,39	76,19	12,55
RB2	0	0	0,49	0	0,09	0,18	0	0	0,07	0,08	0	0	0	293,26	671,11	11,96
NM1	0	0	1,02	0	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0	4,64	91,39	12,47
NM2	0	0	0,51	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,46	653,16	11,64
RM1	0	0	1,41	0	0,12	0,31	0	0	0,14	0	0	0	0	77,00	452,27	12,07
SM1	0	0	0,22	0	0,22	0,71	0	0	0,39	0,62	0	0	0	296,57	154,23	12,55

Annexe H : Corrélations – Résultats détaillés

Les graphiques des corrélations entre essai de percolation et essai de lixiviation en batch pour le chrome, le nickel et le zinc sont montrées ci-dessous.



Annexe I : Utilisation du modèle exponentiel simple

Le modèle exponentiel simple a été calé sur les résultats expérimentaux des essais de percolation. Les courbes de relargage cumulé en fonction de l'avancée de l'essai sont similaires à des courbes d'équilibre. En effet, dans la majorité des cas, on observe un relargage important en début d'essai puis un épuisement vers la fin de l'essai. Une façon simple d'exprimer ces courbes numériquement est d'utiliser le modèle exponentiel :

$$R_{cum} = R_{max} * (1 - e^{-kV})$$

Avec R_{cum} le relargage cumulé en $mg.kg^{-1}$
 R_{max} le relargage maximum en $mg.kg^{-1}$
 k un facteur propre à l'élément et au matériau en L^{-1}
 V le volume cumulé en L

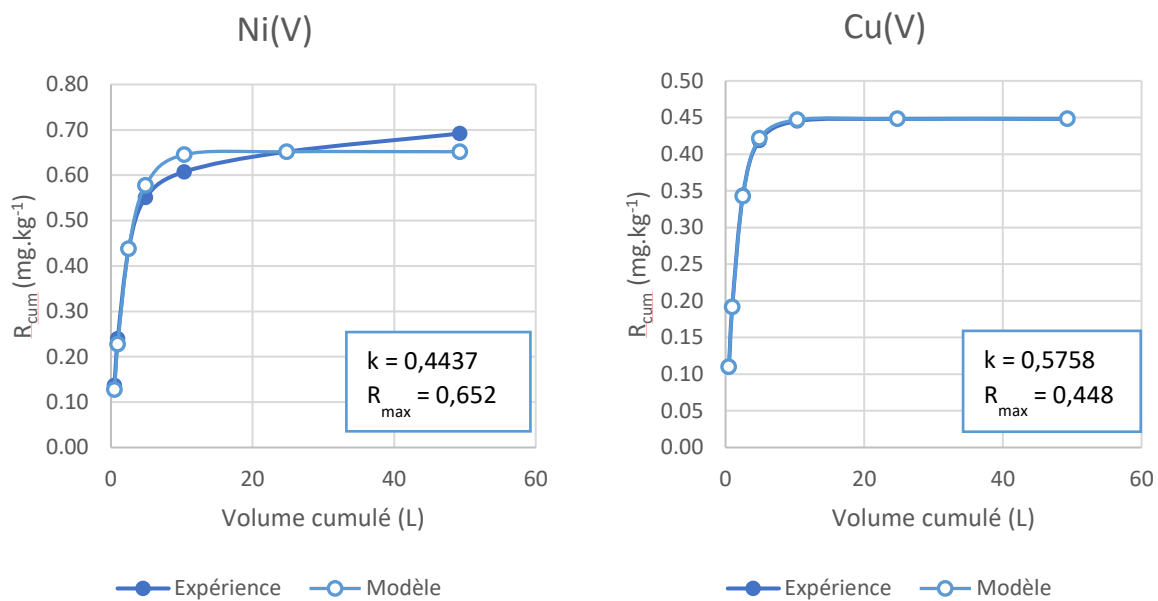


Figure I.1 : Courbes de relargage cumulé en Ni et en Cu en fonction du volume cumulé pour le matériau NG1

En se servant de l'outil Solveur Excel, on peut alors optimiser les facteurs k et R_{max} pour obtenir une courbe numérique proche de la courbe expérimentale (voir exemple Figure I.1). Cette étape a été réalisée pour tous les matériaux étudiés. Cependant aucune relation apparente n'a été trouvée entre les différents facteurs k ou R_{max} , pour chaque matériau et chaque élément relargué. De plus, cette méthode n'est pas adaptée à tous les matériaux, certaines courbes de relargage ne sont pas reproductibles numériquement de cette façon. En effet, R_{max} peut être assimilé en réalité à la disponibilité de l'espèce pour le matériau étudié, or ici on estime que R_{max} est atteint expérimentalement, ce qui n'est pas forcément vrai (par exemple dans le cas d'un relargage lent contrôlé par la solubilité). De plus, ce modèle de calage ne traduit, ni ne prend en compte la complexité des phénomènes de lixiviation.

