HAL
open science

# Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière : caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique

David Dabo

**To cite this version:**

David Dabo. Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière : caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique. Planète et Univers [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1594 . pastel-00005052

**HAL Id: pastel-00005052**

**https://pastel.hal.science/pastel-00005052**

Submitted on 21 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ED n°398 : Géosciences et Ressources Naturelles

***N° attribué par la bibliothèque***
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

# T H E S E

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS**

Spécialité "Hydrologie, hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement par
**David DABO**

le 19 décembre 2008

**Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière :**

**Caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique**

devant un jury composé de

| | |
|---|---|
| Pierre Toulhoat | Président |
| Radu Barna | Rapporteur |
| Jacques Yvon | Rapporteur |
| Rabia Badreddine | Examinatrice |
| Laurent De Windt | Examinateur |
| Jérome Rose | Examinateur |
| Ivan Drouadaine | Invité |

**Impact environnemental des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) valorisés en technique routière :**
**caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique.**


## Résumé

La présente étude traite du comportement de mâchefers d'incinération des ordures ménagères (MIOM) en scénario de valorisation (sous-couche routière), dans l'optique d'évaluer l'impact environnemental. La démarche mise en oeuvre associe des approches de caractérisation physico-chimique et minéralogique, d'expérimentation à différentes échelles (laboratoire et sites réels), et de modélisation hydro-géochimique.

L'utilisation conjointe de différentes techniques d'investigation cristallochimique, notamment la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (Extented X-ray Absorption Fine Structure EXAFS), ont permis d'apporter de nouvelles informations sur les teneurs en éléments traces des verres primaires (réservoir de Zn) et sur la spéciation de Pb dans une phase dite scoriacée (association du type sorption sur les oxy-hydroxydes de fer).

Le suivi des percolats issus d'une portion de route construite avec des mâchefers révèle une nette atténuation du caractère alcalin et chargé des eaux de percolation (sauf pour $SO_4$) après dix ans de mise en service. L'observation des mâchefers prélevés dans la sous-couche semble indiquer une relative stabilité physico-chimque et minéralogique des MIOM (faible niveau de carbonatation). L'hypothèse d'écoulements subroutiers caractérisés par des chemins préférentiels latéraux est l'explication la plus probable concernant la différence entre des percolats très dilués et des eaux interstitielles plus chargées au sein de la sous-couche routière.

Enfin, un modèle géochimique de MIOM ("terme source") a été élaboré à partir des données issus de l'étape de caractérisation, des résultats expérimentaux des essais de lixiviation et des informations recueillies lors du suivi de sites réels. Ce même modèle a été appliqué pour simuler, via le code de calcul couplé géochimie-transport HYTEC, le comportement des éléments inorganiques et l'évolution minéralogique inhérent aux différents essais en laboratoire, à la portion de route suivie durant cette thèse et à un autre site réel faisant l'objet d'une étude suèdoise. Globalement, les résultats de simulation sont en accord avec les données expérimentales ; les ordres de grandeurs et tendances sont respectés tant pour les majeurs que pour les métaux.



## Mots clés

valorisation des déchets, impact environnemental, MIOM, route, SIMS, EXAFS, essais de lixiviation, site expérimental, modélisation, transport réactif.

**Environmental impact of Municipal Solid Waste of Incineration (MSWI) bottom ash reused in road construction :**
**characterization, multi-scale experiments and reactive transport modeling.**


### Abstract

The present study copes with the environmental impact assessment of municipal solid waste incineration bottom ashes (MSWI BA) re-used as aggregates in road construction.

The methodology involves the following steps : characterization of bottom ashes (physical properties, chemistry and mineralogy), experiments at laboratory scale, field study and geochemical modelling.

Quantitative data for trace elements in primary glasses obtained by Secondary Ions Mass Spectrometry (SIMS) microanalysis show that these glasses are likely a main sink for Zn. In the cemented calcite admixture, lead seems to be mainly sorbed on iron oxyhydroxides according to SIMS imaging and Extanded X-ray Absorption Fines Structure analysis (EXAFS).

Except for $SO_4$, low concentrations and alkalinity have been measured in leachates from a 10 year-old road built with MSWI BA (fast attenuation during the first years). No significant transformation of bottom ashes (such as an advanced carbonation state) has been observed after 10 years of utilization. Lateral preferential flowpaths (edge effects) are likely responsible for the difference between alcaline pore water and dilued leachates.

Based on characterization and experimental data, an common model have been built to simulate leaching and mineralogical evolutions using the transport reactive code HYTEC. Simulations of batch and dynamic leaching tests, as well as of two roads (french and swedish) built with bottom ashes show fair agreement with respect to the experimental data.



### Keywords

waste management, environmental impact assessment, MSWI, road construction, SIMS, EXAFS, leaching tests, field experiments, transport reactive modeling.

*En premier lieu, un grand merci à Rabia Badreddine et Laurent De Windt pour la confiance qu'ils m'ont portée en me proposant cette thèse. Mes remerciements s'addressent ensuite à Messieurs Radu Barna et Jacques Yvon d'avoir jugé ce travail en tant que rapporteurs, ainsi qu'à Pierre Toulhoat, Jérôme Rose et Ivan Drouadaine qui ont accepté de participer au jury.*

*Je tiens à remercier particulièrement mes collaborateurs qui tous ont contribué à la réussite de cette étude ("sans maçons, pas de maison", J.Ziegler), que ce soit par la mise à disposition d'outils sur lesquels ils ont souvent pris le temps de me former ou par les différents conseils et expertises dont ils m'ont fait profiter :*

*Sylvain Bassot (IRSN), Anne Bénard (INERIS), Philippe Bro (EUROVIA), Périne Chourand (ARDEVIE), Jérémie Domas (INERIS), Dimitry Gordine (École des Mines), Francis Guillot (INERIS), Anders Lagerkvist (Luleå University of Technology), Emmanuel Ledoux (École des Mines), Sofia Lidelöw (Luleå University of Technology), Sabine Liorzou (École des Mines), Valérie Minguet (INERIS), Karine Moirez (INERIS), Isabelle Olzenski (École des Mines), Maxence Pécheux (INERIS), Louis Raimbault (École des Mines), André Raulo (École des Mines), Jérome Rose (CEREGE), Benoit Schnuriger (INERIS), Denise Stammose (IRSN), Karine Tack (INERIS), Médard Thiry (École des Mines), Elisabeth Tinseau (IRSN) et Jan van der Lee (École des Mines).*

*Je remercie également tous les autres membres des communautés scientifique et industrielle qui m'ont accueilli souvent très chaleureusement dans leur laboratoire ou sur le lieu de conférence et qui ont à coup sûr été très importants pour mener à bien ce projet.*

*Cette thèse n'aurait évidemment pas été possible sans le concours antérieur des équipes pédagogiques des différents établissements dans lesquelles j'ai été formé avant mon arrivée à l'École des Mines, à savoir l'équipe EPURE du Cemagref de Lyon, le corps enseignant de l'ENSGTI de Pau, des lycées Pothier et B.Franklin, du collège J.Pelletier et de l'école J.Mermoz à Orléans.*

*Je remercie également la famille des thésards de Fontainebleau et de l'École Doctorale Géosciences et Ressources Naturelles pour leur soutien et leur conseil, ainsi que bien entendu famille et amis qui ont bien voulu me supporter pendant ces années de thèse, en particulier Cécile avec qui je partage le pain quotidien.*

*Enfin, je dédie ce travail à Zoïa, la petite fille du Bénou, et Solem, le gône des bois, que je remercie pour leur relecture toujours plus critique.*

# Table des matières

**1 Introduction** **1**

**2 Contexte** **5**

2.1 L'origine des MIOM et les filières de valorisation . . . . . 5

2.2 Les principales études expérimentales . . . . . 13

2.3 Les processus mis en évidence et quelques modèles . . . . . 18

2.4 Conclusion . . . . . 21

**3 Caractérisation des MIOM : verres primaires et phase scoriacée** **23**

3.1 Propriétés physiques . . . . . 24

3.2 Composition chimique . . . . . 28

3.3 Apport de la SIMS et de l'EXAFS pour l'étude minéralogique . . . . . 31

3.4 Conclusion . . . . . 54

**4 Caractérisation par essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire** **57**

4.1 Essais de lixiviation statiques (batch) . . . . . 57

4.2 Essais de lixiviation dynamiques . . . . . 70

4.3 Conclusion . . . . . 79

**5 Étude d'une route expérimentale de 10 ans** **81**

5.1 Description du site . . . . . 81

5.2 Percolats routiers . . . . . 84

5.3 Évolution des MIOM in situ . . . . . 92

5.4 Conclusion . . . . . 94

**6 Modélisation couplée géochimie-transport** **99**

6.1 Modélisation conceptuelle . . . . . 99

6.2 Simulation des expérimentations en laboratoire . . . . . 103

6.3 Extrapolation du modèle aux sites réels d'Hérouville (France) et de Dåva (Suède) . . . . . 115

6.4 Conclusion . . . . . 125

**7 Conclusions et perspectives** **127**

**Bibliographie** **135**

**A Annexes relatives au chapitre 3 dédié à la caractérisation 158**

A.1 Protocole expérimental des micro-analyses et cartographie en SIMS . . . . 159

A.2 Principe des analyses par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) 161

**B Annexes relatives au chapitre 3 dédié à la caractérisation 163**

B.1 Essais statiques sur l'influence de L/S . . . . . 164

B.2 Résultats analytiques relatifs aux essais statiques sur l'influence du temps 167

B.3 Résultats analytiques relatifs aux essais statiques sur l'influence du pH . . 169

B.4 Résultats analytiques relatifs aux essais de lixiviation dynamique (Soxhlet modifié) . . . . . 171

**C Annexes relatives au chapitre 5 dédié au site expérimental d'Hérouville 175**

C.1 Résultats analytiques pour les percolats routiers (suivi 2007-2008) . . . . 175

C.2 Localisation des carottages pour les prélèvement d'échantillons de MIOM valorisés dans la sous-couche routière depuis 10 ans . . . . . 182

C.3 Diffractogramme des MIOM prélevés dans la sous-couche routière . . . . . 183

C.4 Images MEB des MIOM valorisés 10 ans en sous-couche routière . . . . . 186

**D Annexes relatives au chapitre 6 dédié à la modélisation 189**

D.1 Présentation et principe des codes de calcul CHESS et HYTEC . . . . . 189

D.2 Fichiers d'entrée des simulations . . . . . 192

**E Communications issues de cette thèse 209**

E.1 L. De Windt, D. Dabo, R. Badreddine. Grid resolution and chemistry feedback effects on reactive transport modeling of inorganic waste evolution submitted to dynamic leaching tests. International Workshop on Modeling Reactive Transport in Porous Media, MoMAS, Strasbourg (France), January 21-24, 2008. . . . . 209

E.2 D. Dabo, , R. Badreddine, I. Drouadaine, L. De Windt (2008). Evaluation of the environmental impact of MSWI bottom ash reused in road construction : a ten-year field experimentation. 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, WasteEng08, Patras (Greece), 8 p. (in preparation for Journal of Hazardous Material) . . . . . 222

E.3 D.Dabo, L. Raimbault, R. Badreddine, P. Chaurand, J. Rose, L. De Windt (2008). Characterisation of glassy and heterogeneous cementing phases of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash. 9th International Congress for Applied Mineralogy, ICAM, Brisbane (Australia), pp. 95-100. (in preparation for Canadian Mineralogist) . . . . . 232

E.4 D.Dabo, L. De Windt, S. Lidelöw, R. Badreddine, A. Lagerkvist. Reactive transport modeling of MSWI bottom ash evolution in road basement, Hérouville (France) and Dåva (Sweden) sites, in preparation for Waste Management . . . . . 240

# 1 Introduction

La gestion des déchets présente des enjeux majeurs tant au regard des aspects environnementaux et sanitaires, que des implications économiques et politiques, dont Naples fournit récemment un formidable exemple. Les secteurs liés aux traitement, recyclage et valorisation des déchets connaissent une croissance soutenue depuis les dernières décennies. Le rôle des pouvoirs publics est de définir des politiques efficaces de gestion des déchets et d'encadrer ce secteur économique en pleine expansion, ce en s'appuyant au mieux sur les résultats issus d'une recherche scientifique indépendante. En France, un chantier de révision de la réglementation a été entrepris en 2007 dans le cadre du Grenelle de l'Environnement, impliquant des acteurs politiques, industriels, scientifiques et associatifs.

Les principaux résidus solides résultant de la combustion des déchets ménagers et assimilés, les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) sont valorisés en technique routière dans de nombreux pays. Cette pratique vise tant à réduire le stockage de déchets recyclables ou valorisables qu'à limiter l'utilisation de granulats naturels. La pérennité de cette filière de valorisation des mâchefers nécessite la maîtrise de leur comportement mécanique et environnemental sur le long terme.

La présente thèse s'inscrit dans la problématique de l'évaluation des **aspects environnementaux liés à l'emploi de MIOM en sous-couche routière**. Cette étude est le fruit d'une collaboration entre l'unité COSM (Comportement des contaminants dans les sols et matériaux) de la Direction des Risques Chroniques (DRC) de l'Institut National de l'Environnement industriels et des RISques (INERIS) et l'équipe Hydrodynamique et Réaction (HR) du Centre de Géosciences (CG) de MINES - ParisTech.

COSM développe une démarche pragmatique et généralisable pour différents matériaux, afin de fournir aux pouvoirs publics un appui technique et des outils d'aide à la décision. Cette équipe de recherche est spécialisée dans la caractérisation des matrices solides par des mesures et observations directes (physico-chimie et pétrographie), et par essais de lixiviation, dont l'essai dit "de soxhlet modifié" utilisé pour cette thèse. La problématique générale est la mise en place d'outils méthodologiques pour l'évaluation du comportement des déchets en scénario de valorisation, et de l'impact de leur emploi sur les sols, les eaux de surfaces et les eaux souterraines.

Le laboratoire d'accueil de la thèse HR collabore de manière contractuelle avec l'Inéris notamment par la mise à disposition d'outils de modélisation hydro-géochimique performants développés dans le cadre du Pôle Géochimie Transport, consortium de laboratoires de recherche académique, publiques et privés (pgt.ensmp.fr). Le code de calcul couplé géochimie-transport HYTEC a ici été mis à contribution pour l'élaboration d'un modèle géochimique de mâchefers opérationnel susceptible de relier les différentes échelles d'espace (laboratoire - site réel) et de temps. De culture hydrogéologique, ce laboratoire dispose également d'une longue expérience en matière de prélèvements et d'analyse chimique des eaux, et d'outils d'analyse du solide comme la Diffraction des Rayons X (DRX) ou la

spectrométrie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS).

Cette étude n'aurait pas été pas été possible sans le concours du Centre de Recherche et Développement d'Eurovia, dont le groupe possède des installations d'élaboration et de maturation de mâchefers. Cette collaboration donne un relief industriel à cette thèse, notamment par la mise à disposition d'une route expérimentale. Le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) de l'université d'Aix en Provence a facilité l'accès à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) pour les analyses de spectrométrie d'absorption des rayons X. Des mesures BET et CEC ont été réalisées au laboratoire d'étude des transferts dans les sols et le sous-sol de l'Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN). Enfin, le laboratoire "Waste Science and Technology" de Luleå University of Technology (Suède) nous a permis de valider la modélisation sur un autre site réel.

Dans les grandes lignes, les objectifs de la thèse s'inspirent des grandes directions indiquées par la norme méthodologique européenne EN 12920 et consistent à :

- poursuivre la **caractérisation multi-technique** des mâchefers par des méthodes analytiques directes ainsi que par des essais de lixiviation statiques et dynamiques ;
- analyser la mobilité élémentaires et interpréter l'évolution des mâchefers mis en oeuvre en sous-couche d'une route expérimentale depuis dix ans ;
- appréhender les mécanismes de rétention et de mobilisation des polluants inorganiques associés aux **essais de lixiviation en laboratoire** et aux **expérimentations en site réel** ;
- construire un **modèle géochimique mécanistique et opérationnel** susceptible de relier les échelles spatiale et temporelle (laboratoire - sites) via des simulations par le code couplé géochimie-transport HYTEC.

Ces quatre axes principaux sont à l'origine de la démarche suivie, illustrée sur la figure 1.1. Le chapitre 2 est dédié à la description du contexte générale et à une synthèse bibliographique. Lors de la caractérisation physico-chimique et minéralogique de MIOM présentée au chapitre 3, l'attention sera portée sur les verres primaires et la phase scoriacée. Les essais de lixiviation réalisés en laboratoire et le suivi d'une route expérimentale sont respectivement décrits et commentés aux chapitres 4 et 5. Le chapitre 6 reprend modélisation et simulations des différentes expérimentations. Le modèle sera ensuite appliqué au site de Dåva qui a fait l'objet de la thèse de Lidelöw (2008) et de l'article de Lidelöw and Lagerkvist (2007).

Dans chaque chapitre sont décrites brièvement les méthodes employées, puis les résultats sont discutés et mis en relief par les données similaires issues de la bibliographie scientifique. Afin de ne pas alourdir ce manuscrit, les moyens analytiques ainsi que l'ensemble des analyses effectuées lors de ce projet de recherche sont détaillés en annexe.

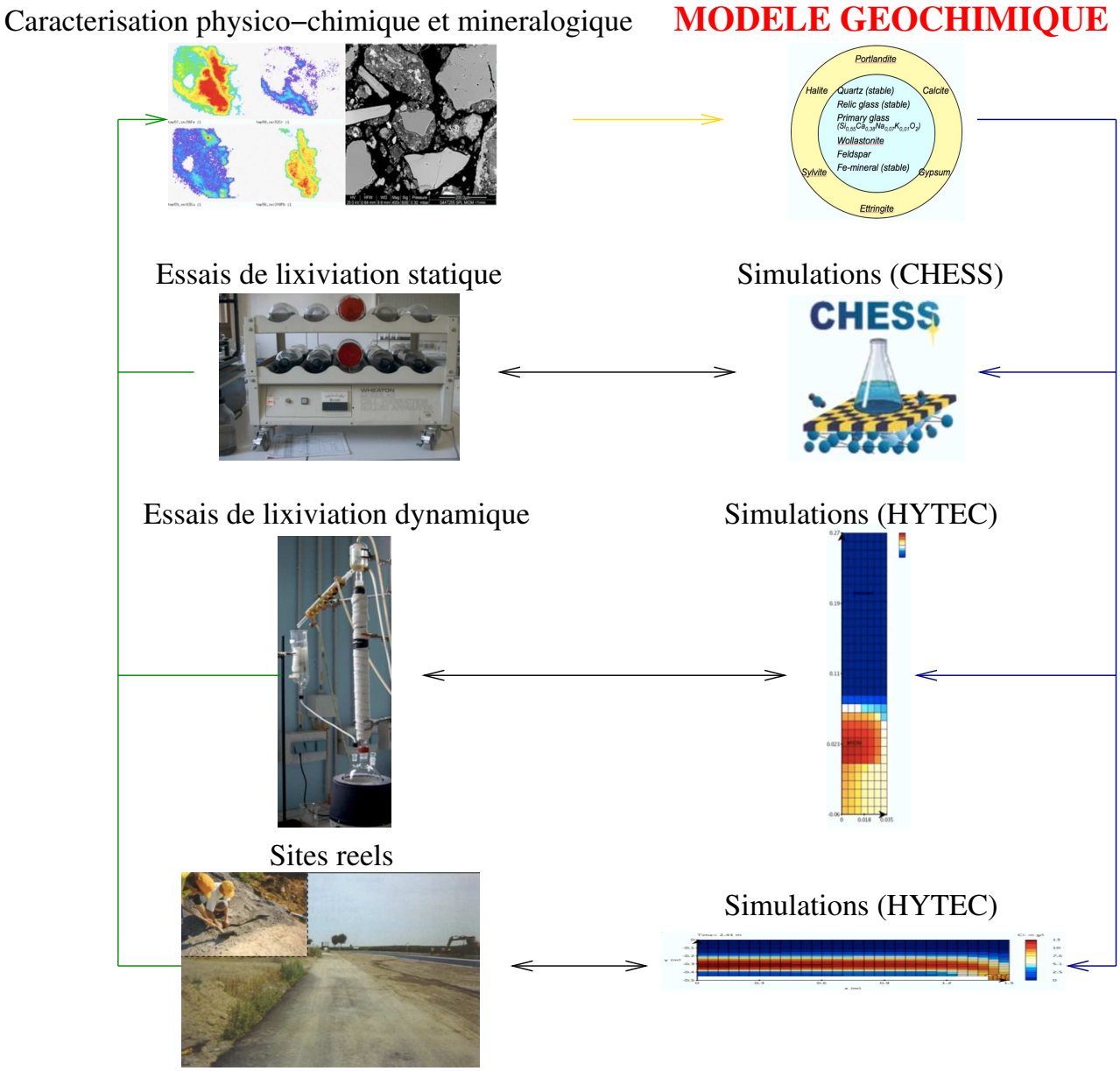


FIG. 1.1 – Démarche générale de la thèse : l'élaboration d'un modèle géochimique opérationnel s'appuie sur une étape de caractérisation de MIOM frais ou soumis à altération (en laboratoire ou en utilisation réel) ainsi que sur une étape de validation par comparaison des résultats expérimentaux et simulés.

# 2 Contexte

*Dans les faits historiques, les prétendus grands hommes ne sont que des étiquettes qui, tout en donnant leur nom à l'évènement, n'ont avec celui-ci aucune espèce de lien.*
**Lev Nikolaïevitch Tolstoi**

## Sommaire


**2.1 L'origine des MIOM et les filières de valorisation . . . . . 5**
2.1.1 Les ordures ménagères (OM) . . . . . 5
2.1.2 L'incinération des OM, production de MIOM . . . . . 7
2.1.3 Valorisation des MIOM en techniques routières . . . . . 12
**2.2 Les principales études expérimentales . . . . . 13**
2.2.1 Les différents aspects de caractérisation . . . . . 13
2.2.2 L'utilisation d'essais de lixiviation . . . . . 16
2.2.3 Sites réels . . . . . 17
**2.3 Les processus mis en évidence et quelques modèles . . . . . 18**
2.3.1 Principaux mécanismes . . . . . 18
2.3.2 Modélisation géochimique . . . . . 20
**2.4 Conclusion . . . . . 21**


Lorsqu'on fait une recherche bibliographique sur les MIOM, on peut dénombrer plusieurs centaines d'articles, les plus anciens remontant aux années 70 ; il est donc légitime de se demander pourquoi une nouvelle thèse sur ce sujet déjà tant étudié. C'est ce à quoi ce chapitre va tenter de répondre tout d'abord en décrivant brièvement l'origine et les scénarios de valorisation possible pour les mâchefers, puis les principaux travaux de caractérisation, ensuite les études expérimentales à l'échelle du laboratoire et à plus grande échelle, enfin les tentatives de modélisation des processus physico-chimiques et minéralogiques influant sur la mobilité élémentaire. Ce chapitre n'a pas pour prétention de réaliser une revue bibliographique exhaustive sur les MIOM ; une attention particulière sera cependant portée sur certains points non abordés au cours de cette thèse.

## 2.1 L'origine des MIOM et les filières de valorisation

### 2.1.1 Les ordures ménagères (OM)

Selon l'ADEME (2007), la production totale de déchets (collectivités, ménages, entreprises...) en France a cru de 627 Mt en 2002 à 849 Mt en 2004. La dépense totale pour la gestion des déchets est estimée en 2004 à 11 100 millions d'euros en 2004 (en croissance régulière de 5% par an depuis 2000). Financés par les ménages et collectivités à hauteur de 60%, ces coûts toujours croissants ainsi que la prise de conscience environnementale actuelle devraient amener les pouvoirs publics à définir des politiques efficaces soit de réduction des déchets à la source, soit de recyclage ou valorisation.

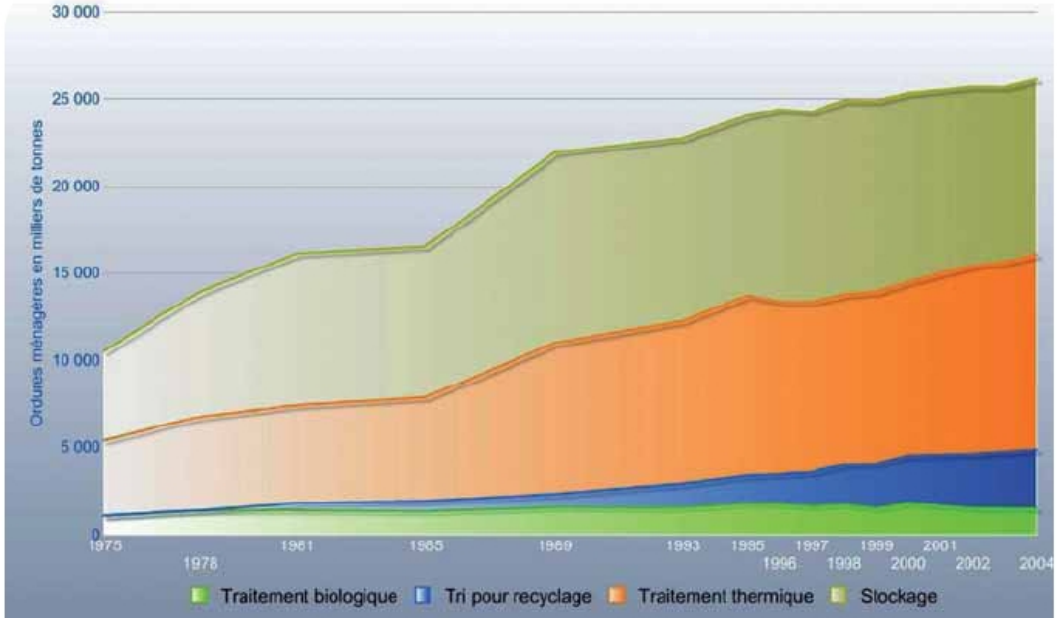


FIG. 2.1 – La part des différents modes de traitement des OM en France (ADEME, 2007).

Cette dernière option est à l'origine de l'article L 541-24 du code de l'environnement qui spécifie que "les installations d'élimination des déchets par stockage ne seraient plus autorisées à accueillir que les déchets ultimes", c'est à dire, "résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux" (définition de l'article L 541-1).

En ce qui concerne les ordures ménagères (OM), cette incitation forte au développement de filières de valorisation pour les déchets limite fortement l'évacuation des déchets en décharges (malgré des quantités stockées en décharge toujours assez importante comme on peut le voir sur la figure 2.1) et conduit au développement des trois voies principales de traitement ou valorisation suivantes :

1. le recyclage résultant du tri sélectif (verre, métaux...),
2. les traitements biologiques de la fraction biodégradable (méthanisation), et enfin
3. les traitements thermiques (incinération, pyrolyse).

Selon l'ADEME (2007), chaque français génère 353 $kg_{OM}$/an, soit un gisement d'OM de l'ordre de 26 Mt/an incinéré à hauteur de 43% (figure 2.1). Ce mode de gestion des OM par incinération actuellement adopté par la France, mais aussi par d'autres pays (Sénat, 1998) comme la Suisse (47%), le Danemark (60%) ou le Japon (74%) permet outre la réduction du volume et de la masse de déchets une valorisation énergétique pour l'ensemble du parc français à hauteur de 3 340 GWh électriques et 9 435 GWh thermiques (soit environ 1000 foyers français), ainsi que la valorisation matière des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) qui font l'objet du prochain paragraphe.

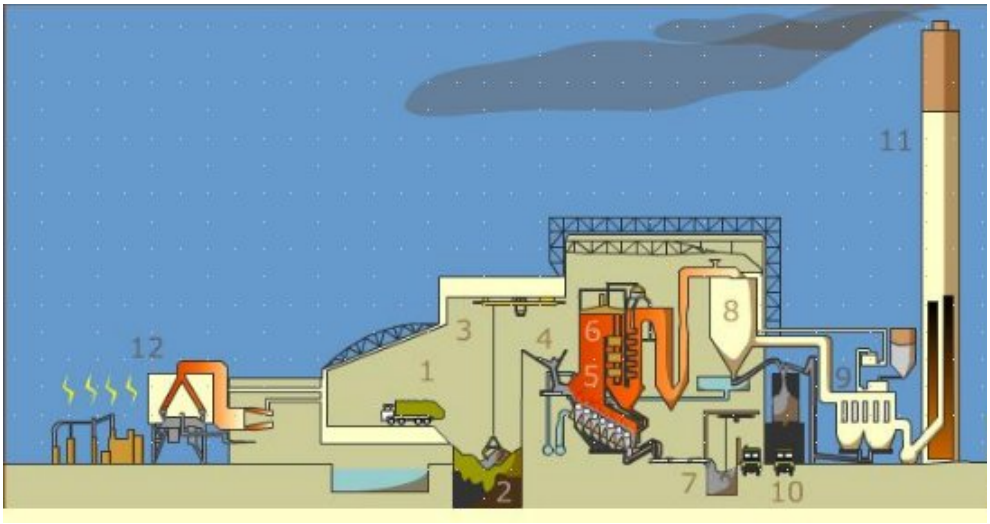


Fig. 2.2 – Principe de fonctionnement d'une UIOM : (1) Admission des OM ; (2) Fosse de stockage (homogénéisation) ; (3) Grue de déchargement ; (4) Trémie d'alimentation ; (5) Chambre de combustion ; (6) Chaudière (récupération d'énergie) ; (7) Production de MIOM ; (8) Traitements des fumées ; (9) Dépoussièrage ; (10) Production de REFIOM ; (11) Evacuation des gaz par des cheminées ; (12) Turbines à vapeur (source : www.france-incineration.org).

### 2.1.2 L'incinération des OM, production de MIOM

L'incinération constitue donc un mode de traitement majeur des OM (figure 2.1), qui, historiquement, a été mis en place principalement pour réduire les volumes et masses de déchets (les résidus d'incinération représentant 10 % en volume et 30 % en masse des quantités incinérées d'après Amokrane et al. (1998)), tout en utilisant "les vertus aseptisantes du feu" (Piantone et al., 2002). Les valorisations énergétiques et matières possibles avec ce genre de traitement thermique conduisent les pouvoirs publics à poursuivre cette stratégie par la modernisation de l'ensemble du parc français et la mise en place de nouvelles unités souvent impopulaires (Connett, 1998; Calut et al., 2007).

Quelles que soient les technologies utilisées, les principales étapes de fonctionnement d'une Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM), parfois appelée unité de valorisation énergétique, sont chronologiquement les suivantes (Figure 2.2) :

1. admission des ordures ménagères (OM) via une fosse de stockage ;
2. prétraitements éventuels (criblage, déferaillage et homogénéisation) ;
3. combustion dans un four à grilles, tournant ou à lit fluidisé ;
4. refroidissement des gaz de combustion et récupération possible d'énergie calorifique par cogénération ;
5. traitement des fumées (production de REFIOM) ;
6. récupération et trempe des résidus (production de MIOM).

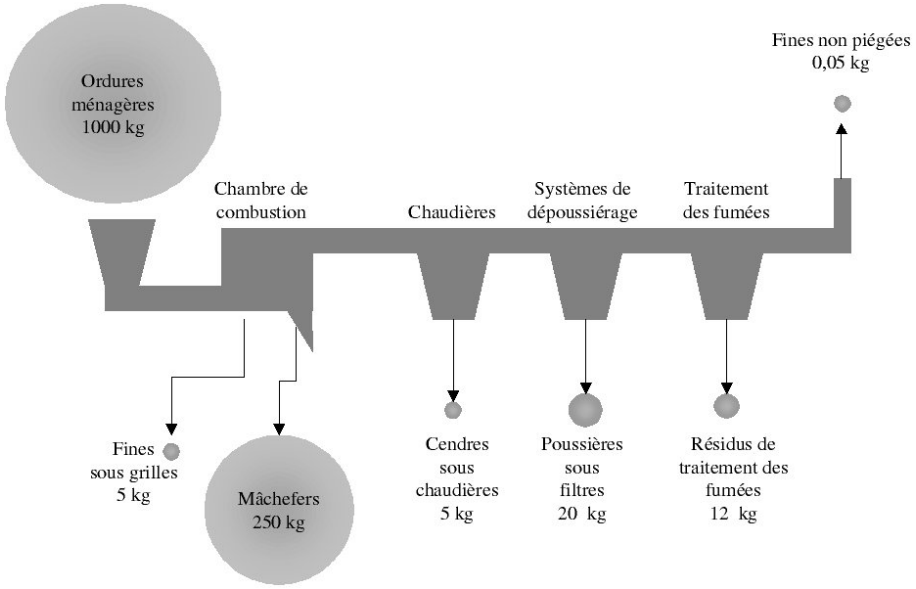


FIG. 2.3 – Bilan des flux de matières solides d'une IUOM (Bröns-Laot, 2002).

La figure 2.3 fournit les ordres de grandeur typique des flux de matières solides transitant au sein d'une UIOM (les flux gazeux et liquides ne sont pas indiqués sur la figure). Les cendres sous chaudières et les poussières sous filtres sont généralement mélangées aux résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) tandis que les fines particules tombées sous les grilles de la chambre de combustion sont mélangées aux mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM).

Les REFIOM, produits à raison de 40 kg/tonnes d'OM incinérées et constitués des particules fines entraînées avec les gaz de combustion et des recondensations lors du traitement de ces gaz sont très chargés en métaux (Kosson et al., 1996) ; ils sont donc généralement stabilisés avant d'être orientés vers les décharges pour déchets dangereux. Le terme mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) désigne les résidus solides issus de la trempe des scories extraites des fours où se produit la combustion des ordures ménagères (OM). Après la trempe de sortie de four, les MIOM sont dirigés vers des Installations de Maturation et d'Elaboration (IME), pour y subir différentes étapes de traitement (Figure 2.4) : enlèvement des légers (densimétrie), criblage (tamis), déferraillage (séparation magnétique) et enlèvement des non ferreux (courant de Foucault).

Les MIOM produits à raison de 250-300 kg/tonnes d'OM incinérées (soit environ 3 millions de tonnes par an en France) possèdent des caractéristiques géotechniques qui les rendent susceptibles d'être réutilisés en génie civil. L'utilisation des MIOM comme remblai en technique routière (assimilés à une Grave Non Traitée) est la voie la plus commune de valorisation. Un amendement de liants hydrauliques (ciments) ou hydrocarbonés (bitumes) est parfois réalisé principalement pour améliorer les caractéristiques mécaniques. D'autres filières de valorisation des MIOM ont été envisagées comme la réutilisation

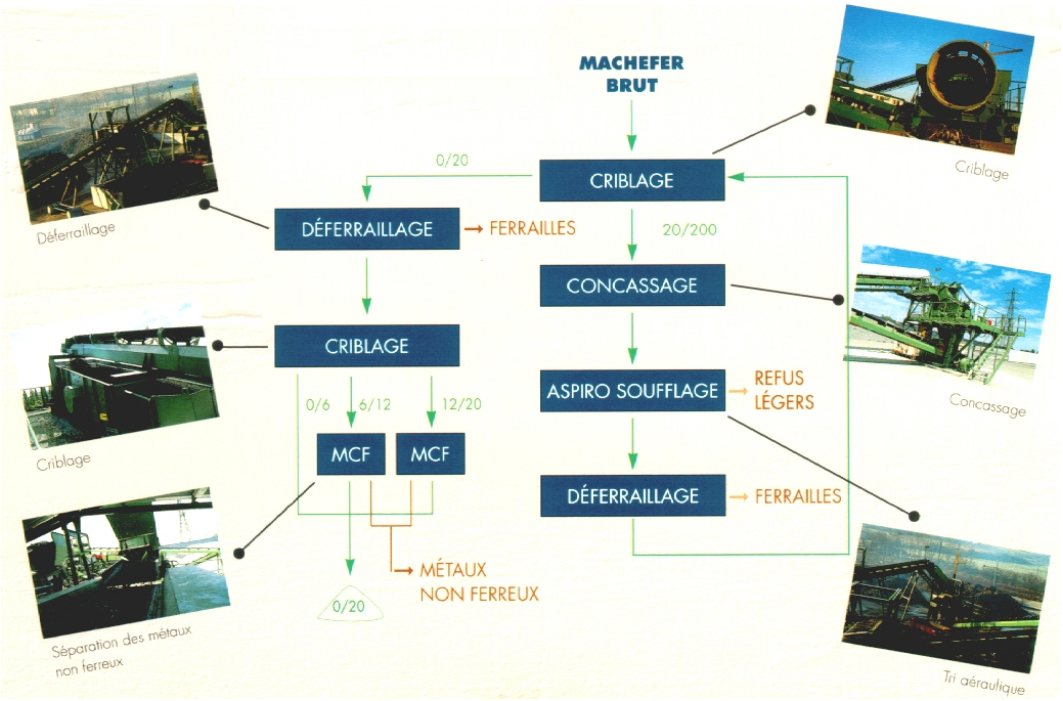


FIG. 2.4 – Schéma de principe de traitement des MIOM de la plate-forme de maturation de Saint-Ouen l'Aumône (95), source Eurovia.

en remblais de carrière (Bouchelaghem et al., 1997; Bröns-Laot, 2002), matériaux de construction de barrière sonique (Kosson et al., 1996), en matériau de substitution dans les ciments (Pecqueur and Quénée, 2001; Kaibouchi et al., 2006) ou encore l'épuration des biogaz de décharge (Radu Tirnoveanu, 2004). L'étude présente est focalisée sur l'utilisation comme granulat de substitution en sous-couche routière.

En ce qui concerne l'Ile-de-France, la valorisation matière des MIOM est d'autant plus justifiée que la région importe annuellement 13 Mt de granulats (soit 43% de sa consommation) pour ses besoins en génie civil (Beau et al., 1995) ; l'utilisation des MIOM (environ 1 Mt/an) permet donc en première approche de réduire l'impact environnemental lié à l'extraction et au transport de matières premières naturelles, ce qui n'est pas forcément le cas d'autres régions moins densément peuplées.

En France, la circulaire n°94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains définit les modalités de leur réutilisation en technique routière et classe les MIOM en trois catégories à partir du taux d'imbrûlés et des résultats de l'essai de lixiviation statique normalisé NF X31-210 (Tableau 2.1) :

- *S (stockage)* : les MIOM sont orientés vers les décharges pour déchets non-dangereux (classes II) ;
- *M (maturation)* : les MIOM sont stockés en plate-formes de maturation équipées pour gérer les percolats pendant une durée n'excédant pas un an avant d'être à nouveau testés ;
- *V (valorisation)* : les MIOM sont directement utilisables (en pratique maturés 3 à 6 mois) en substitution aux graves naturelles traditionnellement employées en technique routière type sous-couches de route ou de parking (à l'exception des chaussées réservoir ou poreuse), ainsi qu'en remblai compacté de trois mètres de hauteur maximum (à condition qu'il soit recouvert d'une structure routière, d'un bâtiment couvert ou d'un substrat végétal d'au moins 50 cm). L'utilisation se doit d'être en dehors des zones inondables et des périmètres de protection des captages d'eau potable, ainsi qu'à une distance minimale de 30 m de tout cours d'eau.

Tab. 2.1 – Seuils réglementaires de la circulaire du 9 mai 1994.

| Paramètres | V | M | S |
|---|---|---|---|
| Taux d'imbrûlés | $\leq$ 5% | $\leq$ 5% | $\geq$ 5% |
| Fraction soluble | $\leq$ 5% | $\leq$ 10% | $\geq$ 10% |
| | | | |
| Mercure (Hg) | $\leq$ 0,2 mg/kg | $\leq$ 0,4 mg/kg | $\geq$ 0,4 mg/kg |
| Plomb (Pb) | $\leq$ 10 mg/kg | $\leq$ 50 mg/kg | $\geq$ 50 mg/kg |
| Cadmium (Cd) | $\leq$ 1 mg/kg | $\leq$ 2 mg/kg | $\geq$ 2 mg/kg |
| Arsenic (As) | $\leq$ 2 mg/kg | $\leq$ 4 mg/kg | $\geq$ 4 mg/kg |
| Chrome hexavalent (CrVI) | $\leq$ 1,5 mg/kg | $\leq$ 3 mg/kg | $\geq$ 3 mg/kg |
| Sulfates ($SO_4$) | $\leq$ 10 000 mg/kg | $\leq$ 15 000 mg/kg | $\geq$ 15 000 mg/kg |
| Carbone organique total (COT) | $\leq$ 1 500 mg/kg | $\leq$ 2 000 mg/kg | $\geq$ 2 000 mg/kg |
| Devenir | Directement valorisables | Maturation de 12 mois maximum avant réévaluation | Évacuation en décharge pour déchets non-dangereux (classe II) |

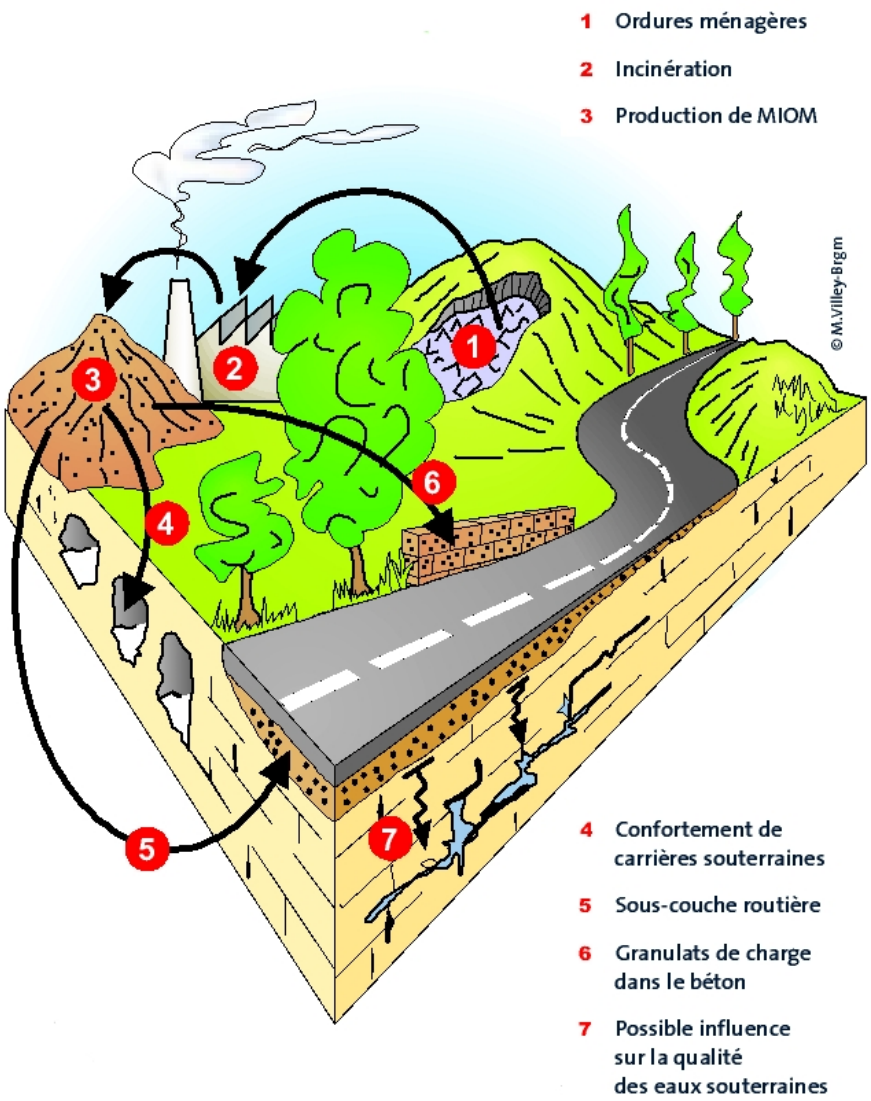


FIG. 2.5 – Illustration des scénarios de valorisation des MIOM (BRGM).

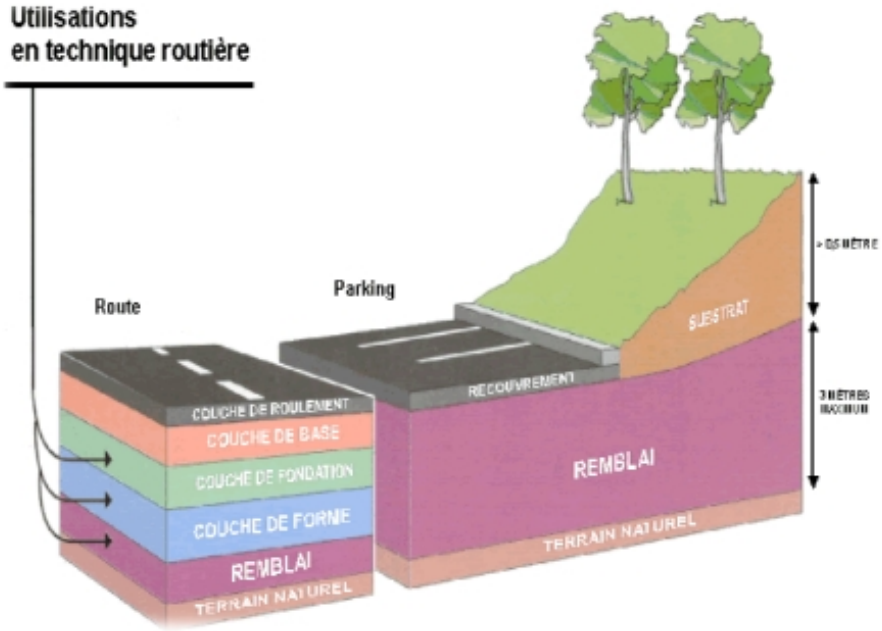


FIG. 2.6 – Utilisation des MIOM en techniques routières (Destombes et al., 2003).

### 2.1.3 Valorisation des MIOM en techniques routières

L'utilisation des mâchefers en technique routière constitue la filière de valorisation la plus fréquente et concerne 90% de la quantité recyclée en France (soit 2 millions de tonnes en 2002 selon Sinis and Gonzales (2006)). Les MIOM sont généralement mis en oeuvre en remblai et couche de fondation ou de forme de l'ordre de 25 à 50 cm (figure 2.6). Pour éviter les éventuels problèmes de déformation de la chaussée dus à l'oxydation de particules d'aluminium, il est conseillé notamment par le Laboratoire Régional de l'Ouest Parisien (Destombes et al., 2003) de considérer une quinzaine de centimètres entre la surface et la couche contenant les MIOM (figure 2.7). Nous verrons par la suite que cette précaution est également utile d'un point de vue environnemental pour limiter les transferts vers les couches sous-jacentes.

La réglementation recommande de manière explicite d'éviter tout contact avec les eaux météoriques ou souterraines, ce qui est rendu possible notamment grâce à la perméabilité relativement faible des revêtements routiers. Les taux d'infiltration mesurés sur chaussées expérimentales à partir des volumes de percolats récoltés sont de l'ordre de 10% des précipitations (Drouadaine and Badreddine, 2003; Pagotto et al., 2003; Delville, 2004), ce qui indique la présence d'écoulements subroutiers. Dawson and Hill (1998) évaluent en effet à 1 L/h/cm les capacités d'infiltration à travers des fractures/fissures ou craquelures visibles sur des chaussées anciennes et/ou détériorées. Drouadaine and Badreddine (2003) évoquent la possibilité d'infiltration latérale pour expliquer ces volumes de percolat inattendus. Enfin, la présence d'écoulements souterrains non détectés au moment de

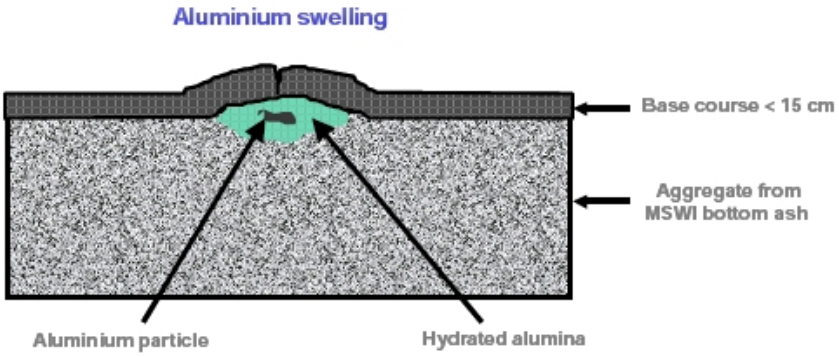


FIG. 2.7 – Gonflements provoqués par l'oxydation de particule d'aluminium (Sinis and Gonzales, 2006).

la construction du site a pu être observée dans le cas de la chaussée expérimentale étudiée par Delville (2004) où des résurgences semblent être à l'origine de ce taux d'infiltration relativement élevé. Les MIOM utilisés en techniques routières sont donc potentiellement soumis à la lixiviation par les eaux atmosphériques et pourraient être une source de pollution diffuse (par mobilisation de métaux, de molécules organiques ou d'agents pathogènes) qu'il convient, dans un souci de protection de l'environnement, de quantifier.

## 2.2 Les principales études expérimentales

### 2.2.1 Les différents aspects de caractérisation

Étant donnée la complexité de ce type de matériau due tant à son hétérogénéité qu'à sa minéralogie variée (Delville (2004) dénombre plus d'une trentaine de minéraux différents), la majeure partie des études de caractérisation sont limitées à un seul aspect généralement en relation avec une spécialité ou un corps de métiers (minéralogiste, chimiste, microbiologiste, géotechnicien...). Chacune des études apporte son lot d'information et d'originalité, soit par l'objet étudié soit par la méthode utilisée.

L'objet de ce paragraphe est de fournir au lecteur une vision globale de ce qu'est ce matériau ainsi qu'un certain nombre de références notamment sur les thèmes comme la géotechnique ou la matière organique qui ne seront pas abordés par la suite.

Les mâchefers sont des matériaux granulaires de la classe granulométrique des graviers selon la désignation définie dans la norme française NF P18-560 utilisée dans le domaine routier (c'est à dire la fraction granulométrique 2 - 20 mm). Les mâchefers ont des propriétés mécaniques médiocres (portance...), néanmoins tout à fait adéquates pour une utilisation en couche inférieure de la structure de chaussée, de base ou de fondation (Pihl, 1997). Malgré l'importance que prend la tenue mécanique des chaussées sur le comportement environnemental des MIOM, notamment en cas de fissuration, ce thème n'a

pas été abordé dans cette thèse, sauf à l'étape de modélisation où un scénario de bitume fissuré a été testé. Évoquons tout de même les problèmes de gonflement d'aluminium bien connus des usagers et industriels puisque ce phénomène est à l'origine de l'endommagement précoce de chaussées. Étudié en laboratoire par Alkermade et al. (1994), il est raisonnable de penser que ce problème est actuellement résolu pour les MIOM notamment par l'amélioration des technologies de séparation des non-ferreux en IME comme le démontre plus récemment Arm (2004) qui prouve la stabilité mécanique des mâchefers par des essais de déformation en cellule triaxale. Forteza et al. (2004) indiquent que la bonne tenue mécanique des mâchefers est essentiellement due à l'importante quantité de verres résiduels et primaires (formés pendant l'incinération) évaluée selon les auteurs entre 30 et 75% en masse (Zevenbergen et al., 1994) ; cette remarque prend toute son importance, puisqu'elle met clairement en concurrence les filières performantes de tri/recyclage décrite par exemple par l'Office Wallon des Déchets (2005) ou Dietmann (2005), et la filière de valorisation énergétique et matière qu'est l'incinération.

D'un point de vue minéralogique (détaillé au chapitre 3), les MIOM sont des matériaux hétérogènes et variables mélangeant des phases reliques (non transformées au cours du processus d'incinération), primaires (formées dans le four ou à la trempe) et secondaires (héritées de l'étape de maturation ou évoluant en cours d'utilisation) sous forme plus ou moins bien cristallisée.

Sur des considérations chimiques (teneurs élémentaires) comme minéralogiques (proportion de phases vitreuses), Eusden et al. (1999) rapprochent les mâchefers de laves alcalines (basaltes), riches principalement en Si, Fe et Ca avec des quantités importantes en Al et Na. Dans les MIOM, les métaux dont les teneurs dépassent généralement les 1000 ppm sont Ba, Cu, Mn, Pb, Ti et Zn, les plus étudiés étant Cu, Cr, Pb et Zn. Cet aspect sur la cristallochimie des MIOM sera développé et détaillé dans le chapitre 3, l'objectif principal étant d'identifier les principaux stocks de métaux pour en déduire leur stabilité relative.

Un autre thème en marge de cette étude concerne la matière organique. Un des objectifs majeurs de l'incinération est la minéralisation complète de la matière organique (Brunner et al., 1987; Belevi et al., 1992). La nature des déchets introduits dans le four et les conditions de fonctionnement du four (température, brassage, temps de séjour, aération) engendrent cependant une combustion imparfaite et donc une persistance de matière organique dans les mâchefers. On observe ainsi souvent des imbrûlés dans les MIOM en sortie de four : papiers, cartons, coton, fibres synthétiques, os, pelures de fruits, des matières plastiques, du caoutchouc. Après traitement en IME, la matière organique représente dans les MIOM valorisables 0,2 à 5,5 % exprimée en terme de Carbone Organique Total (COT) (Belevi et al., 1992; Ferrari et al., 2002) ou 1 à 6 % exprimée en terme d'imbrûlés (Pépin et al., 2001) par rapport à la quantité de masse sèche des MIOM. La solubilité du COT à l'issue de l'essai de lixiviation réglementaire s'étale de 250 à 2000 mg/kg$_{DM}$ (Pépin et al., 2001), soit proche des limites imposées par la circulaire du 9 Mai 1994. La matière organique dans les MIOM (figure 2.8) est composée majoritairement de cellulose (74%), puis de lignine (20%), le reste (6%) étant composé quasiment essentiellement de substances extractibles à l'eau (substances humiques, acides carboxyliques, composés hydroxylés). Par une méthode proche de la mesure de

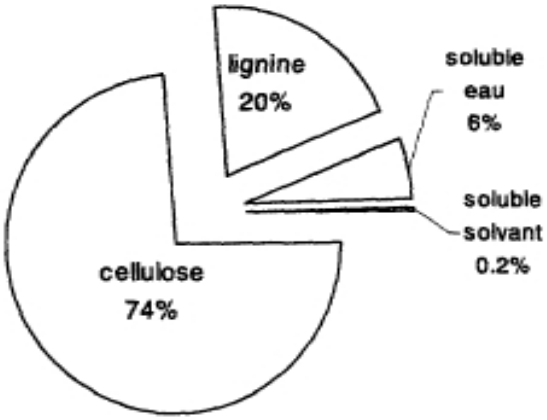


FIG. 2.8 – Distribution de la matière organique dans les MIOM (Pavasars, 2000).

Demande Biologique en Oxygène (DBO5) classiquement utilisée en épuration des eaux usées, Rendek et al. (2007) mesurent la part de matière organique biodégradable variant entre 1 et 20% du Carbone Organique Total (300 à 2500 mg/kg$_{DM}$). Plus exhaustive, l'étude de Dugenest et al. (1999) (Remontet-Dugenest, 1997) montre que les substances extractibles par solvants organiques (soit 0,3% du total) sont des alcanes, des stéroïdes (biodégradables), des acides gras saturés et des polluants plus persistants tels des phtalates, mais aussi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés organochlorés : polychlorodibenzodioxines (PCDD appelées "dioxines"), polychlorodibenzofuranes (PCDF appelées "furanes"), chlorophénols (CP), chlorobenzènes (CB) et polychlorures biphényles (PCB). Concernant les HAP, Johansson and van Bavel (2003) montrent la prédominance d'hydrocarbures polyaromatiques de faible poids moléculaire (naphtalène et phénanthrène) donc moins cancérigènes que les plus grosses molécules. Malgré une toxicité avérée depuis longtemps (Wassom et al., 1977), les dioxines et furanes ne sont que très peu solubles dans l'eau (Doucette and Andren, 1988) et donc il est légitime d'envisager *a priori* une migration limitée. Kim and Lee (2002) ont par contre montré récemment que la solubilité de ces molécules organiques est accrue en présence d'acides humiques. De plus, Badreddine and Drouadaine (2006) (Brazillet and Badreddine, 2002) évoquent le transport de dioxines et furanes sous forme particulaire, mode de transport cohérent avec leur prédominance dans les fractions fines (Chen et al., 2006). Voilà de quoi alimenter la polémique puisque ce sont précisément les dioxines qu'un collectif de médecins pointe du doigt dans leur rapport Calut et al. (2007).

Écarter totalement la composante organique de cette étude n'est pas possible pour assurer une modélisation correcte le comportement des éléments inorganiques puisque Van Zoemeren and Comans (2004) montrent que la mobilité de certains métaux comme le cuivre est fortement conditionné par la matière organique, en particulier des polymères naturels générés par la décomposition de la matière végétale, les acides humiques et surtout fulviques (Steelink, 1985). En pratique, ces phénomènes de complexation de métaux avec la matière organique (Guy and Chakrabarti, 1976) ou tout autre association

avec la fraction colloïdale (Jensen and Christensen, 1999) doivent être pris en compte dans la modélisation puisqu'ils contribuent à la mobilisation des métaux par déplacement d'équilibre thermodynamique. Toute la difficulté réside dans la quantification et la détermination des données relatives à ces phénomènes complexes (Van Gerven et al., 2006).

Également non traitées dans cette étude, les réactions biologiques sont aussi susceptibles d'influencer le comportement des éléments inorganiques, soit en réalisant un biofilm sur la surface des grains comme le montre l'étude de Aouad et al. (2006b), biofilm vu comme barrière diffusive pour le transport des éléments ou comme barrière convective modifiant l'hydrodynamique du système, soit en générant en solution des produits de dégradation susceptibles de complexer des métaux et modifier ainsi les équilibres thermodynamiques (Stewart and Kim, 2004). Zhuang et al. (2004) observe les traceurs d'activité microbiologique hétérotrophe (acides aminés, hexoamines, carbohydrates) en conditions réelles (maturation). Cependant, peu d'études sur l'activité microbiologique dans les MIOM (et dans les déchets en général) ont été réalisées à ce jour, et cet aspect constitue un axe de recherche à développer.

### 2.2.2 L'utilisation d'essais de lixiviation

#### *Les essais de lixiviation statiques (batch)*

Le principe des essais de lixiviation statique ou batch est la mise en contact d'une quantité de solide avec un volume de solution lixiviante (neutre, acide, basique, aqueuse, organique...) dans un bocal fermé vis à vis de l'atmosphère sous agitation. D'un point de vue législatif, ce type d'essai est largement utilisé par les institutions de réglementation comme essais de conformité notamment du fait de leur simplicité de mise en oeuvre et de leur rapidité. La solution est filtrée et analysée, les résultats étant ensuite comparés aux seuils réglementaires. On peut citer par exemple les réglementations française (norme X31-210), allemande (DIN 38414 S4), américaine ("Toxicity Characteristic Leaching Procedure" et "Californian Waste Extraction Test") ou japonaise (Japanese Leaching Test No 13) toutes basées sur ce type d'essais.

D'un point de vue scientifique, ce genre de dispositif, dénommé en génie chimique sous le terme de réacteur biphasique liquide-solide parfaitement agité, est également très employé pour évaluer l'influence d'un paramètre spécifique sur le matériau comme le pH, le ratio liquide/solide (L/S) ou le temps de contact (Johnson et al., 1995; Bäverman et al., 1997; Meima and Comans, 1999; Dijkstra et al., 2002; Apul et al., 2005; Dijkstra et al., 2006). Une série de batch est alors réalisée en faisant varier un paramètre au choix, d'où la dénomination d'essais paramétriques par Badreddine and Lejeune (2002).

Les conditions de lixiviation étant généralement assez éloignées des conditions de lixiviation en site réel, ces essais en batch relèvent plutôt de la caractérisation du matériau et ne permettent pas d'obtenir des informations utiles pour prévoir le comportement à long terme des MIOM ou autres déchets dans divers scénarios de valorisation.

***Essais de lixiviation dynamiques***

D'autres essais dit essais comportementaux et visant à se rapprocher de conditions réelles ont donc été élaborés. Parmi ceux-ci, on peut citer les colonnes de percolation (Lassin et al., 2003), où la solution lixiviante percole à travers une couche de MIOM, les dispositifs de carbonatation accéléré (Pepin, 1996; Kaibouchi et al., 2006), où les MIOM sont mis en contact avec un mélange gaz-liquide renouvelé, ou encore le dispositif dit de Soxhlet modifié, utilisé dans cette étude. Ces essais présentent, par rapport aux essais statiques, l'avantage de pouvoir suivre l'évolution de la mobilisation élémentaire en fonction du temps ou de la quantité de solution lixiviante mise en contact (rapport L/S fréquemment utilisé).

Tout comme les essais statiques, les conditions mises en oeuvre lors de ces essais dynamiques peuvent être très différentes de celles rencontrées dans les scénario réels de valorisation, ce qui rend le transfert d'échelle peu aisé, comme le montrent les études de Guyonnet et al. (2006), Hjelmar et al. (2007) et María Rosende (2008).

Selon une méthodologie proche de celle mentionnée par Kosson et al. (1996) et Schreurs et al. (2000) ou utilisée par Kylefors et al. (2003) et De Windt et al. (2007), l'utilisation des codes de calcul géochimiques CHESS-HYTEC va permettre d'avancer dans la compréhension des processus et ainsi de réaliser ce transfert d'échelle en modélisant avec le même modèle les essais statiques, les essais dynamiques et les expérimentations en grandeur nature présentées dans cette étude. Nous verrons alors l'intérêt de ces essais dynamiques réalisés en conditions maîtrisées pour la modélisation de configurations plus compliquées, comme les sites réels.

### 2.2.3 Sites réels

***Les études sur site de stockage et plate-forme de maturation***

Les premières études réalisées en grandeur nature ont été réalisées sur des plate-formes de maturation ou de stockage (Baccini et al., 1987; Belevi and Baccini, 1989; Bartet, 1994; Zevenbergen et al., 1994; Freyssinet et al., 1998; Kersten et al., 1998; Jensen and Christensen, 1999; Johnson et al., 1999; Klein et al., 2001; Hartmann et al., 2004). En effet, les processus hydrodynamiques peuvent être dans le cas de la géométrie simple des tas de maturation mieux appréciés que lors de configurations plus complexes rencontrées par exemple dans le cas de sous-couches routières. Ces études ont permis de quantifier la mobilité élémentaire (Baccini et al., 1987; Belevi and Baccini, 1989; Bartet, 1994) et d'affiner le dimensionnement des installations, de caractériser les régimes hydriques au sein des tas de maturation (Johnson et al., 1999; Hartmann et al., 2004) et d'en déduire l'importance des processus de rétention et de mobilisation (Kersten et al., 1998; Jensen and Christensen, 1999; Klein et al., 2001; Fléhoc et al., 2006). Kylefors et al. (2003) étudient le transfert d'échelle entre des essais en laboratoire et un tas de maturation et identifient un certain nombre de facteurs influents comme le rapport L/S, la température, le régime hydrodynamique (temps de passage). Ce sont typiquement ces régimes hydrodynamiques qui sont susceptibles d'être différents en sous-couche routière (écoulement des fluides à travers la couche bitumineuse et sur les côtés de la chaussée, transfert de

gaz...) et ont probablement inciter à réaliser d'autres études, dédiées à l'utilisation en technique routière.

***L'utilisation en technique routière***

En France, l'étude CAREX (Legret et al., 2005) dénombre une dizaine d'ouvrages routiers à vocation expérimentale contenant des MIOM comme couche de fondation ou de forme. Certains ouvrages ont fait l'objet d'un suivi des percolats routiers pendant une durée variant de quelques mois à 3 ans (Silvestre and Rampignon, 1995; Adam et al., 1996; Paris et al., 1997; Bruder-Hubscher et al., 2000; Delville et al., 2003; Drouadaine and Badreddine, 2003), alors que d'autres ont été utilisés afin d'évaluer l'évolution des MIOM in situ (Delville, 2004; Francois, 2004). Les résultats issus des différentes études sont sensiblement différents puisque par exemple les niveaux de pH restent élevés durant plusieurs mois pour certains alors qu'ils sont proches de la neutralité dès la mise en service pour d'autres. Ces divergences attribuables à la qualité des mâchefers, mais aussi aux configurations géométriques des sites, doivent inciter la prudence quant aux conclusions que l'on peut tirer de telles expérimentations, expérimentations néanmoins nécessaires pour valider les essais en laboratoire comme les travaux de modélisations. Comme nous le verrons dans le chapitre 5, le suivi des percolats routiers issus de la route expérimentale d'Hérouville (Bartet et al., 2000) a été poursuivi et amélioré pour évaluer l'impact environnemental sur 10 ans de mise en service, et faire le lien entre les concentrations élémentaires dans les percolats et l'évolution in situ des MIOM.

Au niveau international, d'autres sites expérimentaux ont également été étudiés soit par suivi des percolats routiers (Aberg et al., 2006; Hjelmar et al., 2007; Lidelöw and Lagerkvist, 2007; Lind et al., 2008), soit par auscultations et caractérisation des matériaux prélevés (Bendz et al., 2006; Flyhammer and Bendz, 2006).

Aucune modélisation des processus sur site réel (tas de maturation ou sous-couche routière), pourtant utile pour l'interprétation des données expérimentales et nécessaire à l'élaboration d'un outil prédictif, n'a été abordée, comme cela a été réalisé dans le chapitre 6 pour les sites d'Hérouville et de Dåva (Lidelöw and Lagerkvist, 2007).

## 2.3 Les processus mis en évidence et quelques modèles

### 2.3.1 Principaux mécanismes

Alors qu'on dénombre beaucoup d'études expérimentales sur les MIOM (caractérisation, essais de lixiviation en laboratoire ou expérimentation en site réel), assez peu d'études n'ont abordé ce sujet d'un point de vue mécanistique.

Le phénomène le plus couramment cité pour expliquer l'évolution du pH et des concentrations est la carbonatation de la portlandite :

$$\begin{array}{rcccl} Ca(OH)_2 & + & CO_{2(aq)} & \rightleftharpoons & CaCO_3 + H_2O \\ portlandite & + & CO_{2(aq)} & \rightleftharpoons & calcite + H_2O \end{array} \tag{2.1}$$

Ce mécanisme, ayant lieu durant la maturation et l'utilisation, a comme conséquence de passiver le matériau en neutralisant le pH élevé résultant de la dissolution de la portlandite ou des autres minéraux alcalins comme les silicates de calcium hydratés (CSH) ou les phases ettringitiques (Van Gerven et al., 2005). La précipitation en masse de carbonates est également à l'origine de l'induration superficielle constatée par Delville (2004) sur les tas de maturation. Fléhoc et al. (2006) démontrent par une étude isotopique l'origine atmosphérique du $CO_2$ dans un tas de maturation. Cette question reste en suspens pour l'utilisation en sous-couche routière, puisque comme nous allons le voir dans le chapitre 6, la quantité de $CO_2$ dissoute dans l'eau de pluie avant infiltration est insuffisante pour expliquer les baisses importantes de pH observées dans les études expérimentales. La carbonatation est donc fort probablement liée soit à des phénomènes de diffusion gazeuse, soit à une activité biologique suggérée par Aouad et al. (2008) au sein de la sous-couche routière.

Les réactions d'hydratation de la chaux décrite par la réaction 2.2 et des phases cimentaires (silicates de calcium et sulfates) décrites par exemple par les réactions 2.3 et 2.4 ont également été identifiées principalement lors de la trempe, mais également au cours de la maturation et de l'utilisation (Delville, 2004). Notons que d'autres réactions sont susceptibles d'être responsable de formation de portlandite, de sulfoaluminates ou de silicates de calcium hydraté (CSH).

$$\begin{array}{rcl} CaO + H_2O & \rightleftharpoons & Ca(OH)_2 \\ chaux + H_2O & \rightleftharpoons & portlandite \end{array} \tag{2.2}$$

$$\begin{array}{rcl} 2Ca_3SiO_5 + 8H_2O & \rightleftharpoons & Ca_3H_2Si_2O_7(OH)_2.3H_2O + Ca(OH)_2 \\ C3S \quad + \quad H_2O & \rightleftharpoons & CSH \qquad + portlandite \end{array} \tag{2.3}$$

$$\begin{array}{rcl} Ca_3Al_2O_6 + 3CaSO_4.2H_2O + 26H_2O & \rightleftharpoons & Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O \\ C3A \quad + \quad gypse \quad + \quad H_2O & \rightleftharpoons & ettringite \end{array} \tag{2.4}$$

Enfin, les réactions d'oxydation des métaux (noté M dans l'équation 2.5) ont également lieu au contact de l'oxygène atmosphérique pendant la maturation ou en cours d'utilisation (Bodénan et al., 2001) :

$$M^0 + nH_2O + mO_{2(aq)} \rightleftharpoons MO_x \ ou \ M(OH)_x \tag{2.5}$$

Le graphique 2.9 reprend de manière visuelle ces principaux processus.

En ce qui concerne les mécanismes de rétention des métaux traces, différents mécanismes sont décrits dans la littérature. Comme le montrent Dijkstra et al. (2002), les concentrations de Pb et Zn obtenues par essais de lixiviation statique (typiquement sur l'influence du pH) ne peuvent s'expliquer par les équilibres thermodynamiques de minéraux purs. D'autres mécanismes de mobilisation doivent donc être pris en compte dans les modélisations. Piantone et al. (2004) identifient via une étude à la microsonde électronique des phénomènes de co-précipitation des métaux (Pb et Zn) principalement dans la calcite, mais également dans l'ettringite et les hydroxydes de fer. Kim et al. (2002); Chaspoul

et al. (2008) parlent plutôt de sorption de Pb sur les oxy-hydroxydes de fer. Apul et al. (2005) identifie également les phénomènes de complexation de surface comme mécanisme majeur de rétention des métaux. En ce qui concerne Cu et de manière moins consensuelle Mo, la plupart des auteurs (Meima and Comans, 1999; Dijkstra et al., 2002; Van Gerven et al., 2006; Aricks et al., 2007) s'accordent sur un mécanisme de complexation avec la matière organique dissoute (acides humique et fluvique). Enfin, l'ettringite joue, selon Astrup et al. (2005), un rôle déterminant sur la mobilité du Cr pour les résidus de procédés thermiques comme les MIOM.

D'un point de vue analytique, les méthodes utilisées par ces différents auteurs pour la détermination des phases cristallines et l'étude pétrographique sont la microscopie optique (Eusden et al., 1999; Delville et al., 2003), la diffraction des rayons X (Speiser et al., 2000; Freyssinet et al., 2002; Piantone et al., 2004), la microscopie électronique à balayage couplée à une spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (Zevenbergen et al., 1998; Eusden et al., 1999; Speiser et al., 2000; Eypert-Blaison et al., 2000; Piantone et al., 2004) et la spectrométrie de microfluorescence X (Speiser et al., 2000), ces deux dernières assurant l'aspect quantitatif. La spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X utilisée dans ces deux dernières techniques n'offre cependant pas la possibilité d'accéder facilement à une information quantitative au sens strict au même titre que des techniques comme la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). De plus, les limites analytiques offertes par la microfluorescence X sont atteintes au détriment de la résolution spatiale. L'utilisation d'autres moyens analytiques que sont la SIMS et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) apportent en complément de techniques plus classiques des éléments de réponse à la question de la spéciation des métaux dans les MIOM (chapitre 3).

### 2.3.2 Modélisation géochimique

Un certain nombre de travaux de modélisation ont été entrepris pour comprendre ou modéliser le comportement des MIOM et les concentrations élémentaires associés à des essais de lixiviation en laboratoire ou à des scénarios de valorisation. Certains modèles simples de type statistique sont plutôt utilisés pour décrire et comprendre les résultats expérimentaux. Que ce soit des modèles de type Analyse en Composantes Principales (Aberg et al., 2006) ou de type réseaux de neurones (Johnson et al., 2001), ce type de modèle ne permet pas d'envisager la conception d'outils à caractère prédictif, nécessaire à la prise de décision.

D'autres modèles dit mécanistiques du fait qu'ils sont basés sur des processus connus utilisent les notions de solubilité et d'équilibre thermodynamique. Les codes de calcul géochimiques (Archimède, EQ3/6...) prennent ici toute leur importance que ce soit pour les modélisations simples (Johnson et al., 1996; Bäverman et al., 1997; Meima and Comans, 1997) ou plus élaborées comme les modèles de type réacteurs parfaitement agités en cascade (Baranger et al., 2002; CREED et al., 2003). Un couplage entre un code géochimique et un module d'écoulement est nécessaire pour prendre en compte les transferts de matière liés à des phénomènes diffusifs caractéristiques de milieu à écoulements lents (typiquement l'utilisation en technique routière). Parmi les différents codes de calcul

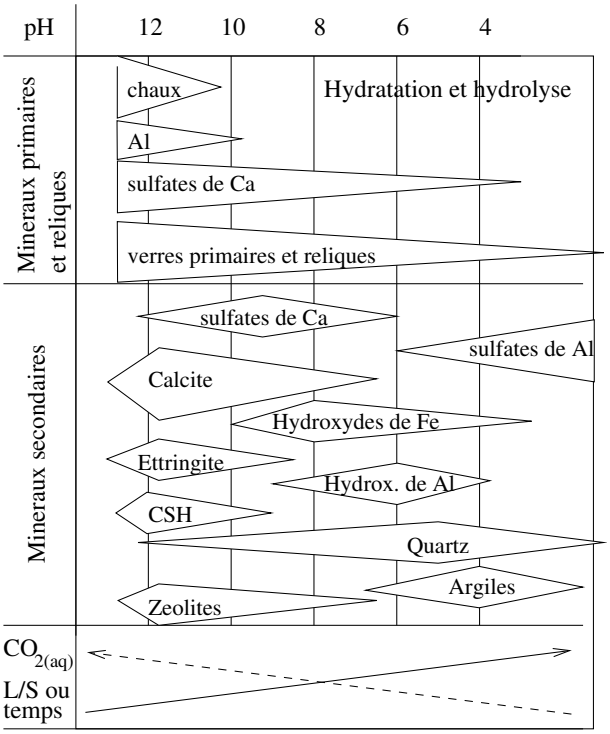


Fig. 2.9 – Diagramme schématisant l'évolution minéralogique des MIOM au cours de la maturation (Piantone et al., 2004).

couplé géochimie-transport existant, on pourra citer Orchestra, PHREEQC, ToughReact, Diasphore (IFP), HYTEC (École des Mines), MARTHE/SCS (BRGM), GEM/GHG (CMG) ou encore Hydrus. Selon l'étude comparative de Caroli (2007), HYTEC développé au Centre de Géosciences de l'école des Mines (Van der Lee and De Windt, 2001) serait un des plus performant.

A notre connaissance aucune modélisation hydrogéochimique n'a été réalisé sur la problématique des mâchefers en scénario de valorisation, et c'est ce qui va constituer l'originalité de cette thèse orientée sur l'élaboration d'un modèle géochimique de MIOM adaptable pour la simulation via HYTEC (voir chapitre 6) de différentes expérimentations et configurations de réutilisation.

## 2.4 Conclusion

Cette brève revue bibliographique a pour objectif de fournir au lecteur à la fois un contexte général de la problématique des MIOM et un aperçu des principales études publiées à ce jour, notamment celles sur une thématique qui ne sera pas abordé dans cette thèse. Ce chapitre vient également en appui de la démarche adoptée, démarche couplant caractérisation, expérimentations à différentes échelles et modélisation. L'étape de caractérisation développée au chapitre 3 consiste en la collecte d'informations suscep-

tibles d'être utilisées dans le modèle (spéciation ou processus). Cette étape a également permis comme de valider par l'utilisation d'autres outils de caractérisation certaines hypothèses formulées dans la littérature. Les étapes d'expérimentations présentées au chapitres 4 et 5, également productrices d'informations utiles pour la modélisation, sont clairement nécessaires pour la validation du modèle présenté chapitre 6. Un autre intérêt fort de l'expérimentation en grandeur réelle (chapitre 5) réside dans l'apport d'un retour d'expérience sur l'utilisation des MIOM en sous-couche routière inédit en terme de durée. Enfin, l'étape de modélisation (chapitre 6), outre le fait de fournir un modèle opérationnel et adaptable pour des configurations diverses, présente l'avantage de quantifier l'importance relative des différents processus et d'augmenter le degré de confiance en les hypothèses supposées à partir de la caractérisation et d'expérimentation (à défaut de les valider).

# 3 Caractérisation des MIOM : verres primaires et phase scoriacée

*Dieu met toujours quelque chose dans les mains de l'homme.*
**Aris Fakinos**

## Sommaire


**3.1 Propriétés physiques** . . . . . **24**
**3.2 Composition chimique** . . . . . **28**
**3.3 Apport de la SIMS et de l'EXAFS pour l'étude minéralogique** **31**
3.3.1 Texture et observation macroscopiques . . . . . 32
3.3.2 Composition minéralogique globale . . . . . 33
3.3.3 La partie vitreuse . . . . . 35
3.3.4 Phase scoriacée . . . . . 43
**3.4 Conclusion** . . . . . **54**


La connaissance des caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des mâchefers reste une étape préliminaire indispensable pour la conception d'un modèle réaliste décrivant le comportement des MIOM soumis à la lixiviation. A cet effet, ce chapitre présente les travaux de caractérisation réalisés au cours de cette thèse tout en les comparant à la littérature riche en matière de caractérisation des MIOM. Cette étude est focalisée sur les principaux mécanismes de mobilisation et de rétention des éléments majeurs et des métaux traces, par l'utilisation de techniques classiques (diffraction des rayons X, microscopie optique et électronique) et innovantes (spectrométrie de masse d'ions secondaires, spectroscopie d'absorption des rayons X). Malgré la réactivité de la matière organique et l'importance des processus microbiologiques en matière d'impact environnemental, la caractérisation et la modélisation de ces réactions sortent du cadre de cette thèse. Un modèle simpliste de complexation du cuivre par la matière organique sera toutefois pris en compte dans la modélisation géochimique présentée au chapitre 6.

Le matériau étudié ici provient d'une UIOM du nord de Paris qui traite 630 $kt_{OM}$/an au moyen de fours à grilles. Élaborés (criblage à 30 mm, déferraillage et enlèvement des non ferreux) et maturés pendant trois mois sur la plate-forme de Saint-Ouen l'Aumône, ces MIOM sont produits à hauteur de 200 $kt_{OM}$/an par Eurovia et commercialisés sous la marque Scorgrave, comme ceux utilisés sur le site expérimental d'Hérouville étudié au chapitre 5. Un échantillon de 80 kg a été prélevé en avril 2006 selon la procédure décrite par le guide du Syndicat national du traitement et de la valorisation des déchets urbains et assimilés (SVDU, 1995). Trois conditionnements ont été réalisés pour les besoins de l'étude : conditionnement dans l'emballage d'origine à 4 °C, conditionnement à 4 °C après séchage à 40 °C afin de limiter les réactions en phase aqueuse, et conditionnement sous vide à 4 °C (20 mbar) pour limiter les contacts avec l'atmosphère.

Ce chapitre 3 présente tout d'abord les propriétés physiques des MIOM étudiés, puis les analyses chimiques effectuées pour localiser les stocks de métaux, enfin l'étude

minéralogique articulée autour de la fraction vitreuse et de la phase scoriacée (définie au paragraphe 3.3.1).

## 3.1 Propriétés physiques

TAB. 3.1 – Propriétés physiques, géotechniques et hydrodynamiques des MIOM étudiés comparées aux données de la littérature (Blanchard et al., 1989; Gardner, 1991; Shaddad, 1999; Johnson et al., 2001; François, 2003; Delville, 2004; Hartmann et al., 2004).

| | MIOM étudié | Littérature |
|---|---|---|
| **Propriétés physiques** | | |
| Teneur en eau ($\%_{masse}$) | 13 | 10 - 30 |
| Masse volumique apparente (kg.m$^{-3}$) | 1 180 | 1 100 - 1 200 |
| Masse volumique intrinsèque (kg.m$^{-3}$) | 2 150 | 2 500 - 2 800 |
| Porosité intrinsèque ($\%_{vol}$) | 45 | 40 - 50 |
| Surface spécifique BET (m$^2$.g$^{-1}$) | 4.3 | 4 - 30 |
| Capacité d'échange Cationique (meq.kg$^{-1}$) | 22 | |
| **Propriétés géotechniques** | | |
| Résistance au choc | | |
| Los Angeles (LA) (en %) | 40 | 35 - 50 |
| Résistance à l'usure | | |
| Micro Deval (MDE) (en %) | 20 | 13 - 20 |
| Valeur au bleu de méthylène (en %) | 0.01 | 0.01 - 0.4 |
| Equivalent sable | | 30 - 60 |
| Indice Portant Immédiat | | 30 - 80 |
| Teneur en eau massique à l'optimum protor (en %) | | 12 - 25 |
| **Propriétés hydrodynamiques** | | |
| $K_s$ (en m.s$^{-1}$) | 5,6.10$^{-5}$ | 2.10$^{-6}$ - 6.10$^{-5}$ |
| $\alpha$ (en m$^{-1}$) | | 5 - 13 |
| n | | 1,1 - 1,5 |
| $\theta_r$ (en $\%_{vol}$) | | 5 - 15 |
| $\theta_s$ (en $\%_{vol}$) | | 36 - 42 |

Les propriétés physiques et géotechniques des MIOM conditionnent à la fois les comportements mécaniques des chaussées constituées en partie de ces matériaux, les écoulements au sein de ces chaussées ainsi que les principaux mécanismes influençant la qualité des eaux de percolation. Du point de vue de l'impact environnemental de MIOM en scénario de valorisation, les régimes hydrodynamiques jouent un rôle extrêmement important sur le comportement des MIOM notamment sur les transformations minéralogiques qui peuvent se produire localement dans les sous-couches routières.

Les MIOM sont des matériaux granuleux comprenant des particules fines (jusqu'à 10 % de fines $\leq$80$\mu$m selon Kosson et al. (1996)) et de grains de taille variable (du

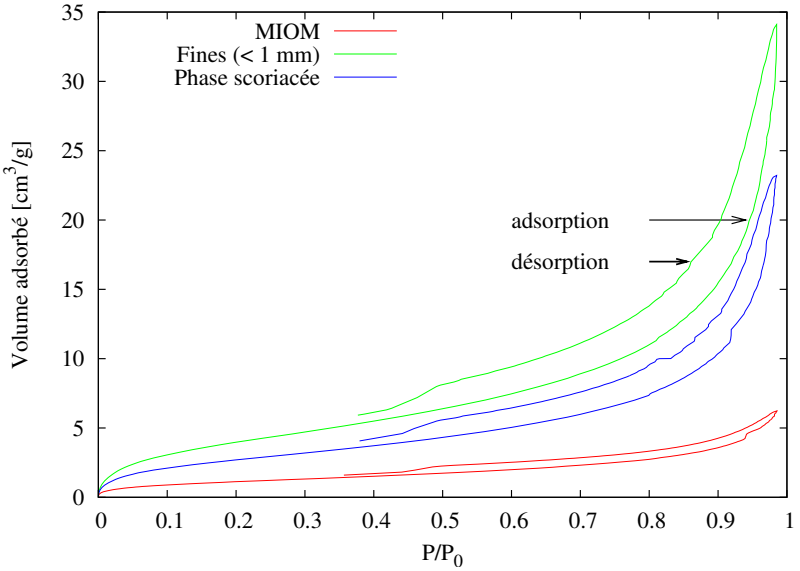


FIG. 3.1 – Isothermes BET d'adsorption-désorption d'azote moléculaire pour des échantillons de MIOM broyé à 1 mm, de la phase scoriacée (définie au paragraphe 3.3.1) et de la fraction fine (≤0,1 mm).

mm au cm) comme le montre l'analyse granulométrique réalisée en voie sèche au CG de MINES-ParisTech (figure 3.2). Au sens de la norme française NF P18-560 utilisée dans le domaine routier, plus de 70 % du matériau appartient à la classe granulométrique des graviers (2 - 20 mm), les 30 % restants se répartissant entre les cailloux (20 - 200 mm), les sables grossiers (0,2 - 2 mm) et une classe regroupant sables fins (0,02 - 0,2 mm), limons (0,002 - 0,02 mm) et argiles (≤2 $\mu$m). Comme on peut le constater dans le tableau 3.1, les propriétés géotechniques mesurées au laboratoire du Centre de R&D d'Eurovia sont du même ordre de grandeur que les données issues de la littérature.

Éstimées au laboratoire COSM de l'Inéris, les densités apparente et vraie (volume occupé et volume d'eau déplacé par une masse de solide donné) sont respectivement de l'ordre de 1,18 et 2,15, ce qui est cohérent avec une porosité intrinsèque de l'ordre de 40-50% (Blanchard et al., 1989). Notons néanmoins l'écart par rapport aux données de la littérature sur la valeur de la densité intrinsèque de 2,15 inférieure de 20% par rapport à la valeur de 2,5 mesurée par Delville (2004) en gammadensimétrie. La porosité est une grandeur qui dépend du compactage et du volume représentatif considéré, et sera donc différente de celle attendue en configuration routière. Par exemple, l'évaluation de la densité apparente mesurée sur le site d'Hérouville (voir chapitre 5) est de l'ordre de 1,81 d'où une diminution significative de la porosité résultante évaluée autour de 16 $\%_{vol}$.

La surface de contact entre les MIOM et la phase liquide approchée par la surface spécifique joue un rôle très important dans la réactivité de MIOM : en effet, les phénomènes cinétiques ainsi que les mécanismes du type sorption sont directement proportionnels à la surface de contact solide-liquide. Approchées par la méthode Brunauer Emmett et Teller (BET) sur échantillon sec et broyé à 1 mm au laboratoire d'étude des

transferts dans les sols et le sous-sol de l'IRSN, les surfaces spécifiques de l'échantillon global, des fractions granulométriques fines et de la phase scoriacée (définie au paragraphe 3.3.1) indiquées sur la figure 3.1 supposent une réactivité importante notamment des fines (14 $m^2/g$) et de la phase scoriacée (11 $m^2/g$) directement en contact avec les fluides. La valeur de 4 $m^2/g$ mesurée pour l'échantillon global est en accord avec celles fournies par Gardner (1991); Shaddad (1999). Cet ordre de grandeur comparé au 0,3 $m^2/g$ calculé à partir de la granulométrie (dans l'hypothèse de la surface externe de grains sphériques) met en évidence l'importance de la porosité intragranulaire. L'allure des isothermes d'adsorption-désorption (Figure 3.1) de type IV avec hystérésis (Sing, 1989) renseigne par ailleurs sur le caractère mésoporeux (2-50 nm) et interconnecté de la porosité intrinsèque des MIOM.

La capacité d'échange cationique a été mesurée autour de 2,2 meq/100g par titrage au cobalt tihexamine sur échantillon sec et broyé à 1 mm au laboratoire d'étude des transferts dans les sols et le sous-sol de l'IRSN. Cette valeur autorise des phénomènes de complexation de surface à un niveau intermédiaire entre les niveaux du sable et de la kaolinite (Appelo and Postma, 1996).

L'état hydrique des MIOM placés sous les ouvrages routiers et les vitesses de percolation à travers les couches des chaussées, vont également influencer les mécanismes de transport, les réactions chimiques, et donc les flux de matière issus de sous-couches de MIOM. En milieu hydriquement non-saturé, comme c'est le cas dans les sous-couches routières soumises aux variations des précipitations (voir chapitre 5), la conductivité hydraulique varie en fonction de la teneur en eau, $\theta$, selon une hystérèse. Parmi les différents modèles d'écoulement en milieu non-saturé, le plus utilisé est celui de van Genuchten, qui s'affranchit du phénomène d'hystérésis :

– Conductivité hydraulique (perméabilité)

$$K(\phi) = K_s \frac{\left(1 - (\alpha|\phi|)^{n-1}[1 + (\alpha|\phi|)^n]^{-m}\right)^2}{[1 + (\alpha|\phi|)^n]^{m/2}}$$

– Potentiel de succion

$$\phi(\theta) = -\left(\frac{1 - S_e^{1/m}}{\alpha S_e^{1/m}}\right)^{1/n}$$

– Saturation réduite

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$$

où K est la conductivité hydraulique, ou perméabilité, $\alpha$, $n$, $m = 1 - 1/n$ sont les paramètres empiriques de van Genuchten. Les indices $s$ et $r$ signifient respectivement hydriquement saturé et résiduel.

Ces paramètres n'ont pas été spécifiquement mesurées pour cette étude mais ceux évalués par Johnson et al. (2001); François (2003); Hartmann et al. (2004) et reportés dans le tableau 3.1 indiquent un comportement hydrodynamique des MIOM se rapprochant de celui de l'argile, tout en gardant une conductivité hydraulique supérieure d'environ deux ordres de grandeurs Guymond (1994). Nous verrons au chapitre 6 dédié

à la modélisation qu'il est dans un premier temps possible de modéliser de manière satisfaisante une route en considérant un milieu hydriquement saturé, mais il faut garder à l'esprit que les apports gazeux jouent un rôle important dans les systèmes routiers.

## 3.2 Composition chimique

Du fait du processus de fabrication (incinération à haute température puis trempe), les MIOM ont une composition chimique globale assez similaire aux basaltes (Zevenbergen et al., 1994) avec comme éléments principaux Si, Ca et Fe. La composition chimique mesurée pour cette étude est ici comparée aux teneurs indiquées pour les MIOM dans la littérature, afin d'évaluer la qualité des mâchefers étudiés par rapport à d'autres issus d'autres pays et d'autres types d'incinérateurs. Enfin, en l'absence de données relatives aux MIOM utilisés sur le chantier d'Hérouville (voir chapitre 5), les teneurs mesurées ici seront utilisées comme base pour l'évaluation des quantités mobilisées par ce site expérimental.

Pour cette étude, une analyse chimique globale sur échantillon séché à 40 °C et broyé à 200 $\mu$m a été réalisée à la DRC de l'INERIS après minéralisation selon la procédure classique (normes NF EN 13657, ISO 11885 et NF EN 10304) d'une part ; l'échantillon global, des fractions granulométriques ($\leq$1 mm, 1-10 mm $\geq$10 mm), ainsi que la phase scoriacée (définie au paragraphe 3.3.1) ont également été analysés sur des pastilles d'échantillon sec et broyé de manière semi-quantitative en microfluorescence X ($\mu$-XRF) au CEREGE, d'autre part. Le spectromètre de microfluorescence utilisé est un microscope analytique aux rayons X XGT$^{5000}$ commercialisé par Horiba-Jobin Yvon équipé d'une anode en Rhodium et réglé pour cette étude à une tension de 30 kV. Les résultats d'autres micro-analyses chimiques dédiées à la prospection minéralogique, micro-analyses seront détaillés dans le paragraphe 3.3.

Le tableau 3.2 récapitule les compositions élémentaires mesurées pour l'échantillon global en les comparant aux données issues de la littérature (Kaibouchi et al., 2006; Jeong et al., 2005; Bröns-Laot, 2002; Piantone et al., 1999). Malgré de relatives variations observées et attribuées à différents facteurs comme le pays ou la région de production, les variations saisonnières de la qualité des déchets incinérés, le type d'incinérateur et de traitement (déferaillage, criblage...), la maturation ou encore l'échantillonnage, on peut constater une certaine régularité et une cohérence des résultats, ce qui est essentiel dans l'optique d'une généralisation de cette étude. Les teneurs en métaux (Ba, Cu, Pb, Zn...) de l'ordre du millier ppm justifient la quantité d'études d'impact environnemental de l'utilisation des MIOM, la problématique étant de savoir si ces métaux seront mobilisés lors de la mise en oeuvre du matériau. De manière globale, les teneurs en éléments se situent dans la tranche inférieure des gammes de la littérature, notamment en ce qui concerne les teneurs en Ba, Cd, Cl, Cr, Cu, Ti et Zn. Les résultats de l'analyse semi-quantitative en microfluorescence X est en ce qui concerne les majeurs tout à fait comparable à ceux obtenus par ICP (sauf pour le phosphore) ; par contre, les teneurs en éléments traces semblent sur-estimées.

Comme cela a été observé par plusieurs auteurs (Piantone et al., 1999; Shaddad, 1999), des différences de compositions chimiques significatives sont visibles (figure 3.2 selon les classes granulométriques, les fractions grossières étant enrichies en Si tandis que les fractions fines en Ca, S et métaux. Les similitudes de composition chimique entre les fractions fines et la phase scoriacée sont à noter et s'expliquent vraisemblablement par la genèse de cette phase détritique dont nous reparlerons au paragraphe 3.3.

Tab. 3.2 – Composition élémentaire des MIOM étudiés comparée aux teneurs fournies par Aouad et al. (2006a); Bäverman et al. (1997); Blaison (1996); Bodénan et al. (2003); Bouvet (2004); Bröns-Laot (2002); Bruder-Hubscher et al. (2002); Cornelis et al. (2006); Delville (2004); François et al. (2003); Freyssinet et al. (1998); Kaibouchi et al. (2006); Paris et al. (1994); Remontet-Dugenest (1997).

| Eléments | MIOM étudiés | Littérature : moyenne | (minimum - maximum) |
|---|---|---|---|
| | en $g/kg_{MS}$ | | |
| Al | 14,6 | 69 | (11 - 147) |
| Ca | 134 | 125 | (17 - 396) |
| Fe | 69,9 | 49 | (0,4 - 290) |
| K | 6,6 | 11 | (1 - 45 ) |
| Mg | 11,6 | 17 | (1 - 37 ) |
| Na | 25 | 21 | (5 - 167) |
| P | 2,6 | 6 | (0 - 18) |
| S | 3,4 | 5 | (0 - 45) |
| Si | 188 | 168 | (24 - 422) |
| Cl | 1,6 | 2,4 | (1,0 - 17) |
| $SO_4$ | 7,2 | 14 | (0 - 43) |
| | en $mg/kg_{MS}$ | | |
| As | $\leq$10 | 7,1 | (0 - 93) |
| B | 82 | 162 | (48 - 602) |
| Ba | 449 | 2 239 | (8 - 5 150) |
| Cd | 3 | 14,6 | (0,04 - 184) |
| Co | 13 | 17,1 | (8 - 44) |
| Cr | 73 | 366 | (7 - 2 700) |
| Cu | 959 | 4 905 | (76 - 64 000) |
| Hg | 0,1 | 0,8 | (0,0005 - 14) |
| Mn | 812 | 1 183 | (19 - 9 100) |
| Mo | 4,5 | 5,5 | ( 3,3 - 10,5) |
| Ni | 71 | 160 | (13 - 899) |
| Pb | 1 495 | 1 092 | (8 - 17 000) |
| Sb | 45 | 108 | (5 - 800) |
| Sn | 356 | 653 | (53 - 1 354) |
| Sr | 168 | 294 | (205 - 474) |
| Ti | 1 099 | 7 157 | (130 - 22 030) |
| V | 18 | 60 | (22 - 107) |
| Zn | 1 557 | 4 389 | (490 - 45 000) |
| Zr | $\leq$8 | 155 | (10 - 275) |

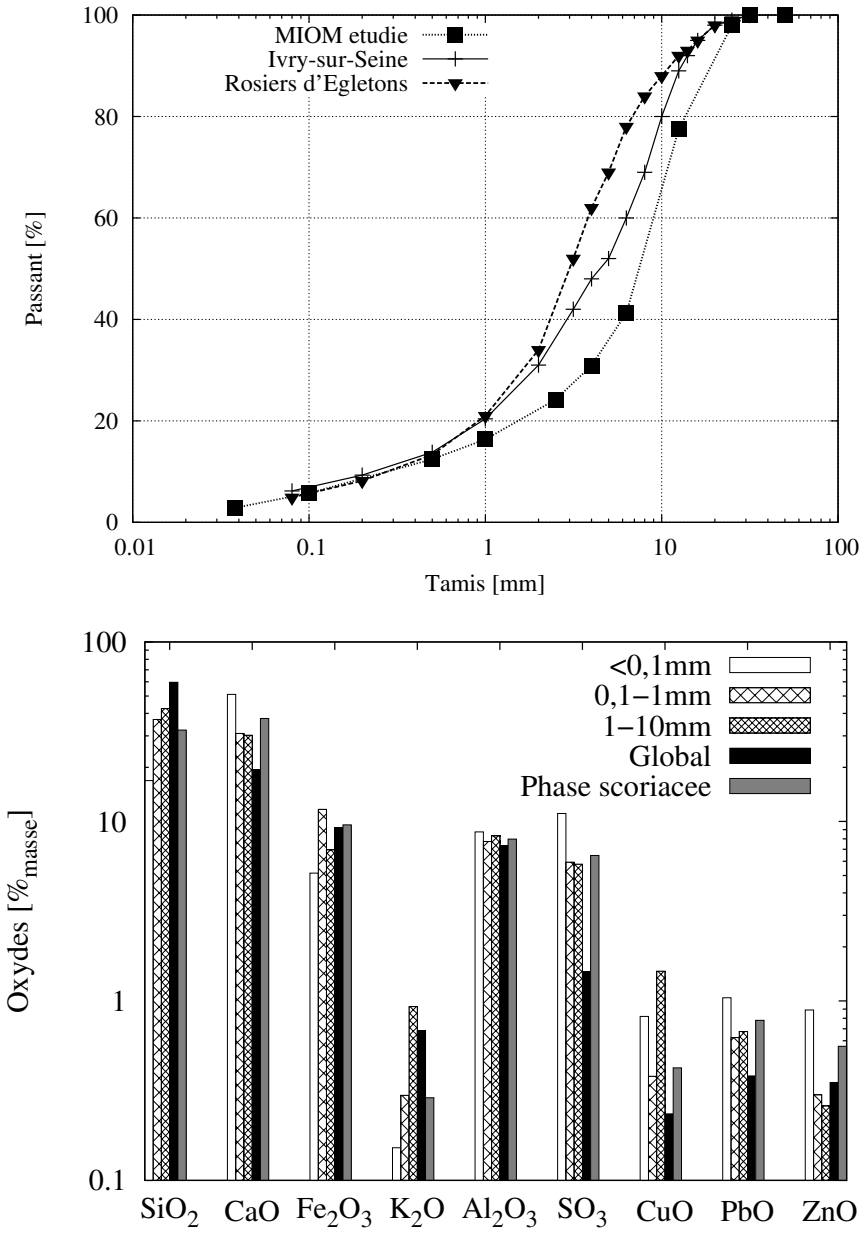


FIG. 3.2 – Analyse granulométrie du MIOM étudié comparée à celle issues de François et al. (2000) (en haut) et teneurs élémentaires de différentes fractions granulométriques mesurées par $\mu$-XRF (en bas).

## 3.3 Apport de la SIMS et de l'EXAFS pour l'étude minéralogique

L'utilisation pour l'investigation cristallochimique de technologies microanalytiques de pointe comme la spectrométrie de masse d'ions secondaires (disponible au CG) ou la spectroscopie d'absorption des rayons X (réalisée à l'ERSF) est susceptible d'apporter un éclairage nouveau par rapport aux données minéralogiques disponibles qu'offre la littérature. Ainsi, différentes techniques complémentaires et multi-échelles (Tableau 3.3) ont été mises en oeuvre lors de la caractérisation minéralogique des MIOM. Les procédures, principes et appareillages sont détaillés en annexe.

Tab. 3.3 – Techniques de caractérisation multi-échelles utilisées.

| Techniques | Echelles | Informations recueillies |
|---|---|---|
| MO[1] | Submillimétrique à centimétrique | Morphologie et minéralogie (localisée) |
| DRX[2] | Microscopique | Minéralogie globale |
| $\mu$-XRF[3] | Micrométrique à centimétrique | Composition élémentaire (globale, localisée, cartographie) |
| MEB-EDS[4] | Micrométrique à centimétrique | Morphologie et composition élémentaire (localisée, cartographie) |
| SIMS[5] | Micrométrique en surface et nanométrique en profondeur | Composition élémentaire (localisée, cartographie) |
| XAS[6] | Atomique nanométrique en profondeur | Environnement atomique (global) |

1. Microscopie optique (microscope couplé à une caméra Sony XC-711P).
2. Diffraction des rayons X (diffractomètre Philips X'PERT équipé d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}$=1,54 A), équipé d'un monochromateur $k_{\alpha 1}$ et d'un compteur X'Celerator).
3. Spectrométrie de fluorescence X (microscope analytique aux rayons X XGT$^{5000}$ commercialisée par Horiba-Jobin Yvon équipé d'une anode en Rhodium).
4. Microscopie électronique à balayage (ESEM QUANTA 400 de la marque FEI COMPANY) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (spectromètre EDAX).
5. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (sonde Caméca, modèle IMS6F).
6. Spectroscopie d'absorption des rayons X (réalisée sur la line 28 du synchrotron FAME de l'ERSF).

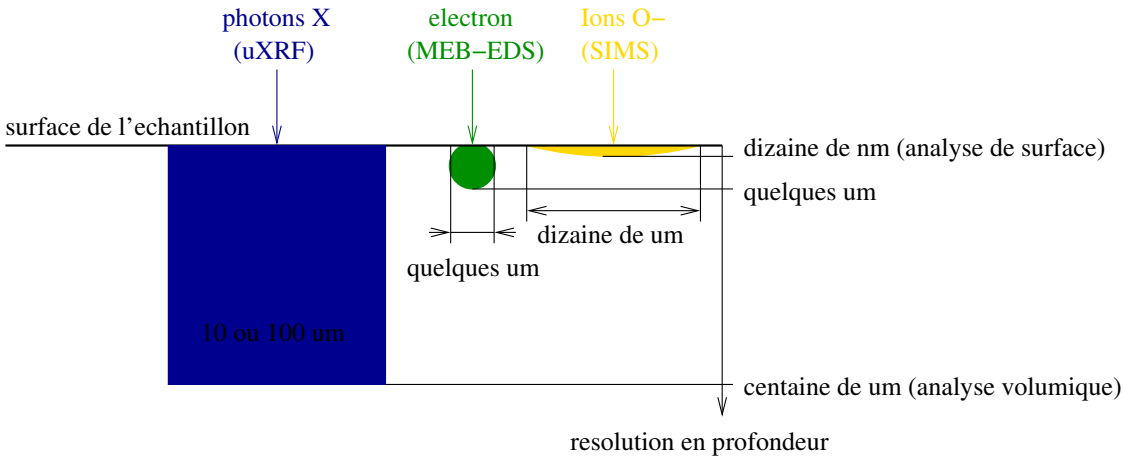


FIG. 3.3 – Résolution spatiale (surface et profondeur) des microanalyses en $\mu$-XRF, MEB-EDS et SIMS.

### 3.3.1 Texture et observation macroscopiques

Macroscopiquement, les MIOM se présentent sous la forme d'une grave grisâtre (figure 3.4) constituée à la fois de particules fines et de grains de taille variable, où apparaissent des éléments facilement identifiables comme des fragments de verre, des morceaux de céramique, des ferrailles et des imbrûlés (Figure 3.5). L'ensemble des grains sont recouverts par une gangue submillimétrique et hétérogène, par la suite dénommée phase scoriacée d'après l'appellation de Freyssinet et al. (1998) et Delville (2004). C'est elle qui confère au MIOM cette coloration grisâtre, qui s'éclaircit au séchage (figure 3.4). Peu (ou pas) étudiée et directement en contact avec les fluides, elle a fait l'objet d'une attention particulière dans cette étude.

Un tri effectué sur la fraction centimétrique du MIOM (environ 60$\%_{mass}$) a été réalisé afin d'évaluer les teneurs pondérales de ce type de fragments : les verres reliques plus ou moins fondus représentent 25 à 35$\%_{mass}$, les morceaux de ferraille et métaux de l'ordre de 5 à 10$\%_{mass}$, les céramiques de l'ordre de 10 à 15$\%_{mass}$ et les imbrûlés (papiers, tissus, plastiques...) moins de 1$\%_{mass}$. La quantité d'éléments aimantables évaluée sur un échantillon broyé à 1 mm est de l'ordre de 13$\%_{mass}$.

FIG. 3.4 – Effet du séchage sur la coloration du MIOM (frais à gauche et seché à droite).

### 3.3.2 Composition minéralogique globale

Quelque soit le type d'incinérateur et la technologie utilisée pour le four (four à grilles, four tournant ou four à lit fluidisé), la température de combustion des OM varie entre 850 °C (réglementation) et 1100 °C (point chaud) (Delville et al., 2003). Ces températures expliquent la présence dans les MIOM de phases minérales de haute température (tableau 3.4). Les principales phases citées dans la littérature (Zevenbergen et al., 1994, 1996, 1998; Freyssinet et al., 1998; Eusden et al., 1999; Piantone et al., 1999; Kaibouchi et al., 2006) sont reportées dans le tableau 3.4 selon leurs origines :

- *Les phases reliques*
  Ces phases n'ont pas ou peu subi de modification lors de la combustion ; ce sont typiquement des constituants de granulats naturels, de verre, ou des métaux et alliages métalliques, mais également des éléments non affectés par la combustion en raison de mélange imparfait dans le four.
- *Les phases primaires*
  Ces phases de hautes température sont formées au sein même du four, suite à la cristallisation d'un produit issu de la fusion partielle ou totale de verre, de silicates, de phases métalliques et d'autres déchets.
- *Les phases secondaires*
  Ces phases de basse température sont formées soit lors de la trempe, soit au cours de la maturation. A titre d'exemple, des édifices minéraux, constitués de calcium et de silicium typiques de l'altération des ciments nommés gel de silicates de calcium ou silicates de calcium hydratés et désignés par le terme C-S-H, se forment aussi au sein des MIOM et évoluent au cours du temps. Ces C-S-H précipitent, comme la calcite, dans les pores du matériau et contribuent au piégeage de métaux, comme le montre l'étude sur les déchets solidifiés/stabilisés de Badreddine et al. (2004).

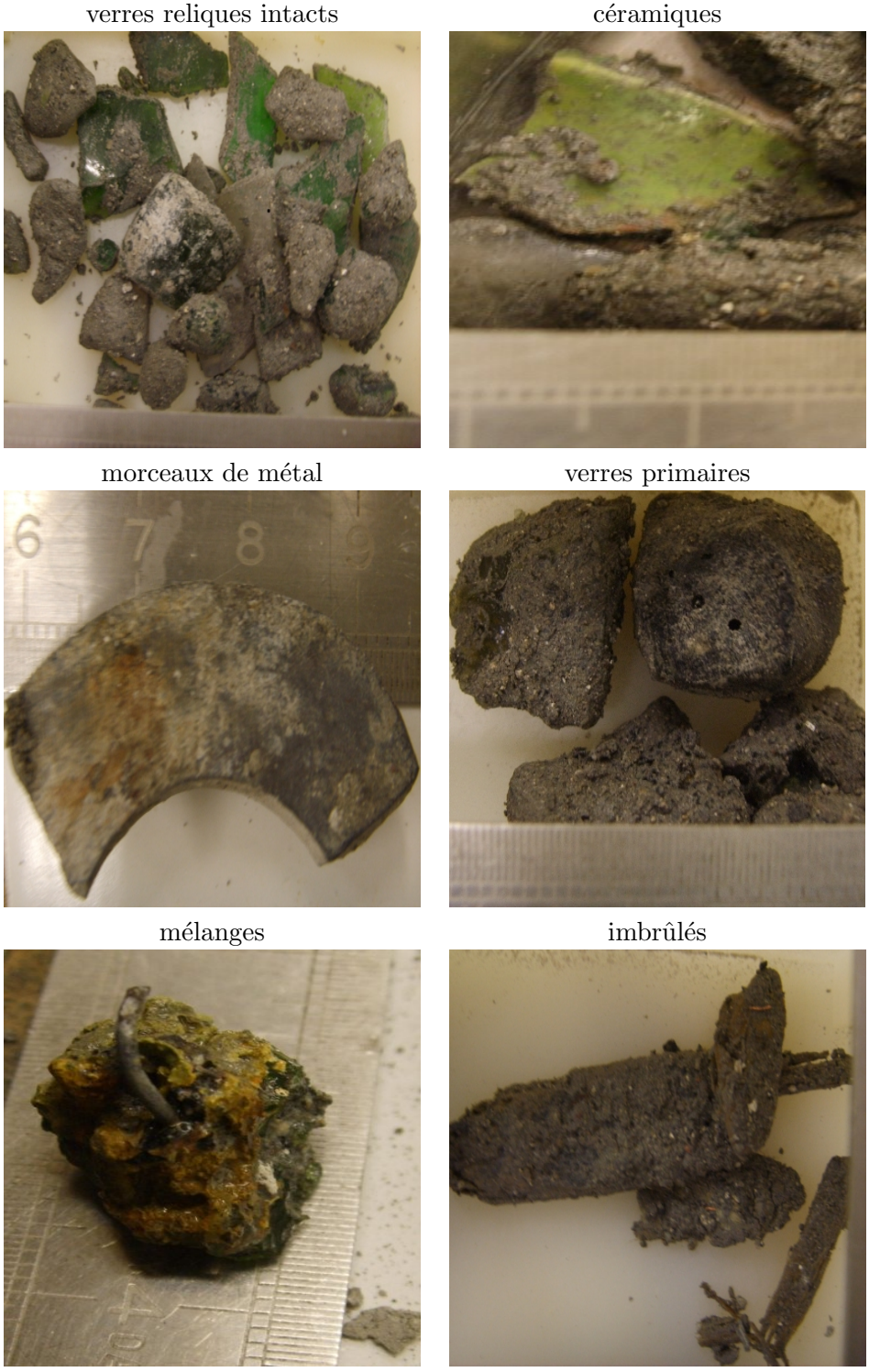


FIG. 3.5 – Différents éléments identifiés lors de l'observation macroscopique du MIOM. Les "verres primaires" ont plus particulièrement fait l'objet d'une caractérisation fine.

Les phases vitreuses peuvent être reliques (morceaux de verre de bouteille) ou primaires (formés lors de la trempe en sortie de four).

Les principales phases minérales ont été identifiées en DRX sur un domaine angulaire compris entre 2° et 60° (pas de 0,02°). Ainsi le quartz, la calcite, la mélilite, les oxydes de fer (hématite ou magnétite), des clinopyroxènes (diopside), des sulfates (ettringite, anhydrite), le corindon, la halite, la weddelite, la muscovite et la kaolinite ont pu être mis en évidence comme le montrent les diffractogrammes reportés à la figure 3.6. Ces minéraux sont classiquement cités dans la littérature (tableau 3.4). Le bombement important sur les diffractogrammes témoigne soit de la présence d'une fraction vitreuse importante, soit d'un artefact due aux oxydes métalliques contenus dans les MIOM. Les diffractogrammes des différentes granulométries montrent un accroissement du signal du quartz et une diminution de celui de la calcite avec la taille des particules (figure 3.6). Bien que ces analyses DRX ne puissent pas être considérées comme quantitatives (conditions analytiques, minéralogie variée), cette information coïncide avec l'analyse granulochimique réalisée en $\mu$-XRF où on peut observer une augmentation des teneurs en silicium et une diminution des teneurs en calcium avec la taille des grains (figure 3.2). Le diffractogramme de la fraction supérieure à 10 mm ne présente quasiment plus de pic de diffraction, ce qui atteste de la nette prédominance de phase amorphe dans les fractions grossières qui représentent plus de 50% du matériau.

Enfin, même si elle n'a pas été observée en raison de sa faible proportion dans les MIOM, la portlandite est une phase importante, puisqu'il semble qu' elle contrôle le pH de l'eau interstitielle des MIOM frais, des lixiviats issus d'essais de lixiviation et des premiers percolats routiers (chapitres 4, 5 et 6).

### 3.3.3 La partie vitreuse

Selon un tri effectué sur les fractions centimétriques et un comptage d'une centaine de particules millimétriques au microscope (0,5-5mm), la fraction vitreuse représente plus de 30% des particules de MIOM. Les verres sont thermodynamiquement instables notamment aux niveaux de basicité (Oelkers and Gislason, 2001; Ledieu, 2004) rencontrés dans les premiers percolats ou éluats issus d'ouvrage contenant des mâchefers (Legret et al., 2005) ; ils présentent probablement des cinétiques de dissolution suffisamment lentes pour que leur impact sur les concentrations dans les percolats soit limité sur une échelle de temps de quelques décennies (Sterpenich and Libournel, 2001). Peu d'études sur le contenu de cette fraction vitreuse, réservoir potentiel de métaux toxiques, et sur son aptitude à s'altérer ont à ce jour été réalisées.

A partir des morphologies observées en microscopie optique, on peut distinguer principalement trois types de verres différents (figure 3.7) :

- les verres **reliques** ont un aspect blanc, lisse et anguleux et ne contiennent pas de structure cristalline (sauf en bordure de grain ou le long de fissure) ; c'est en bordure de ce type de verre que Zevenbergen et al. (1998) observe la formation d'illite, illite

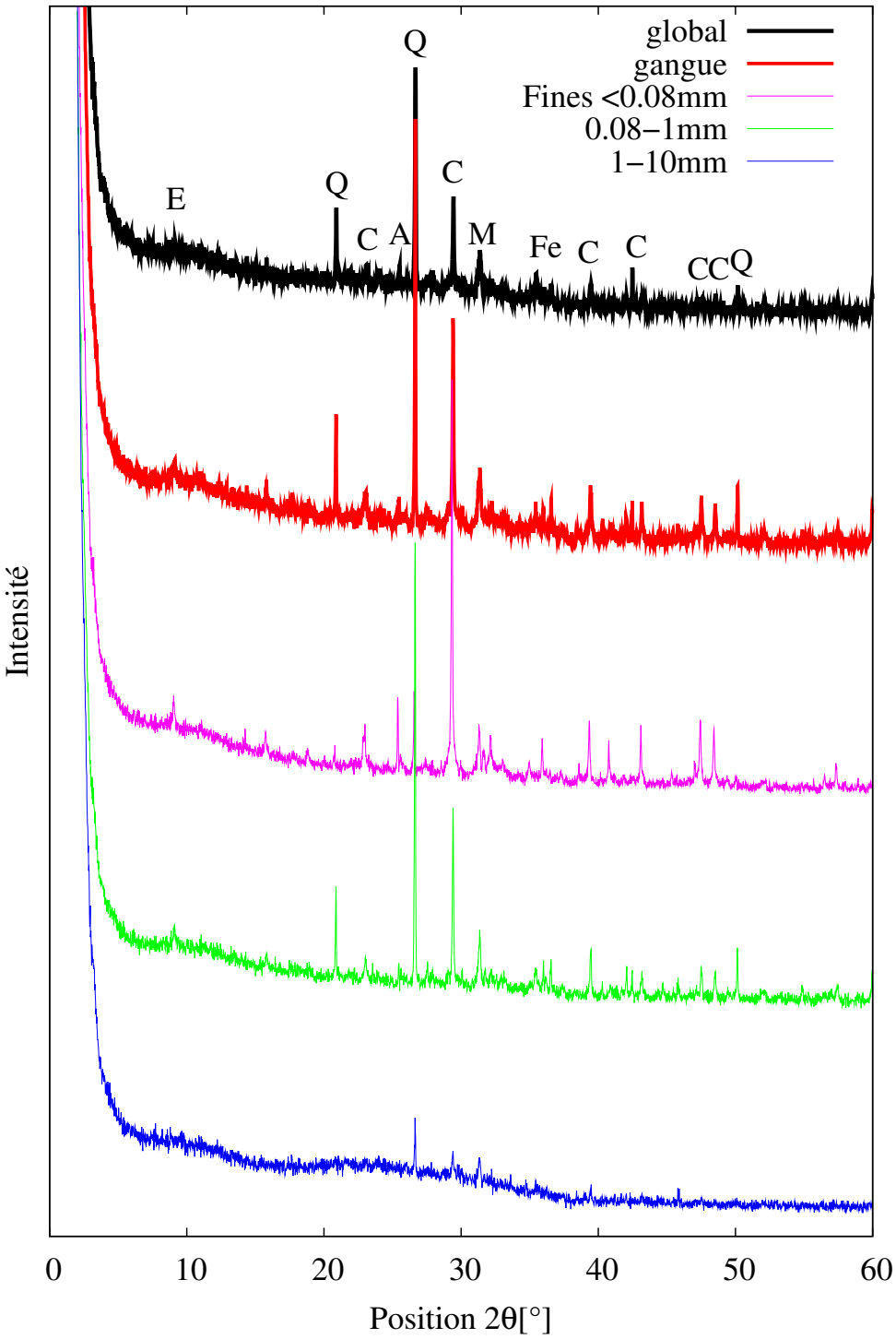


FIG. 3.6 – Diffractogrammes (mesures EMP) de l'échantillon global, de la phase scoriacée, de la fraction granulométrique fine (≤0,08mm), moyenne (0,1-1mm) et grossière (1-10mm) ; les principaux pics sont annotés : Q (quartz), C (calcite), E (ettringite), A (anhydrite), Fe (oxydes de fer) et M (mélilite).

Tab. 3.4 – Principales phases minérales dans les MIOM d'après Zevenbergen et al. (1994); Pfrang-Stotz and Schneider (1995); Freyssinet et al. (1998); Eusden et al. (1999); Speiser et al. (2000).

| *Type de phase* | Espèces Minérales | Formule chimique |
|---|---|---|
| **Silicates** | | |
| *Reliques* | Quartz/chalcédoine | $SiO_2$ |
| | Feldspaths | $(K, Ca, Na)(Al, Si)_4O_8$ |
| *Primaires* | Pseudowollastonite | $CaSiO_3$ |
| | Olivine | $(Fe, Mg, Ca)SiO_4$ |
| | Larnite (belite) ou C2S | $Ca_2SiO_4$ |
| | Alite ou C3S | $Ca_3SiO_5$ |
| | Pyroxène/clinopyroxène | $Ca(Fe, Mg, Al)(Si, Al)_2O_6$ |
| | Gehlenite/ackermanite | $(Ca, Na)_2(Al, Mg)(Si, Al)_2O_7$ |
| *Secondaires* | Zéolites | $Ca_aNa_b(Si, Al)_cO_d.eH_2O$ |
| | Silicates de Calcium Hydratés (CSH) | $Ca_xSi_y.(H_2O)_z$ |
| **Oxydes** | | |
| *Primaires* | Hématite | $Fe_2O_3$ |
| | Magnétite | $Fe_3O_4$ |
| | Corindon | $Al_2O_3$ |
| | Zincite | $ZnO$ |
| **Hydroxydes** | | |
| *Secondaires* | Portlandite | $Ca(OH)_2$ |
| | Goethite | $FeO(OH)$ |
| | Gibbsite | $Al(OH)_3$ |
| **Carbonates** | | |
| *Reliques ou secondaire* | Calcite | $CaCO_3$ |
| | Dolomite | $CaMg(CO_3)_2$ |
| **Chlorures** | | |
| *Primaires* | Sylvite | $KCl$ |
| | Halite | $NaCl$ |
| **Phosphates** | | |
| *Primaires* | Apatite | $Ca_5(PO_4)_3(Cl, F, OH)$ |
| **Sulfates** | | |
| *Primaires* | Anhydrite de gypse | $CaSO_4$ |
| | Barite | $BaSO_4$ |
| *Secondaires* | Gypse | $CaSO_4.2H_2O$ |
| | Ettringite | $Ca_6Al_2(SO_4)_2(OH)_{12} + H2O$ |
| **Sulfures** | | |
| *Primaire* | Pyrite | $FeS_2$ |
| | autres sulfures métaliques | $(Pb, Cu...)S$ |
| **Eléments natifs** | | |
| *Primaire* | Métaux | $Al^0$, $Cu^0$, $Fe^0$ |
| | Alliages métalliques | |
| **Phases vitreuses** | | (Si,Na,Ca,Al,Fe)O |

susceptible de former une couche protectrice des verres ; leur étude ne présente pas d'intérêt du point de vue de la localisation des métaux ;
- les verres primaires dits **mélilitiques** apparaissent plus sombres, plus granuleux, plus poreux (vacuoles arrondies) et contiennent en quantité variable des minéraux submillimétriques identifiés comme des mélilites, d'où cette appellation par Eusden et al. (1999), et des opaques submicrométriques formant des structures fluidales, nommées figures de schlieren ; Freyssinet et al. (1998) et Delville et al. (2001) observent dans cette famille hétérogène de verres des alumino-silicates calciques ferrifères (olivine calcique, plagioclases, gehlenite, clinopyroxène, pseudowollastonite...) ;
- les verres primaires dits **opaques** ne se distinguent pas macroscopiquement des précédents mais sont si densément peuplés de minéraux ferrifères opaques en microscopie par lumière transmise qu'ils nécessitent d'être observés en lumière réfléchie (microscope métallographique) ; ces opaques dendritiques déca-micrométriques de forme arrondie identifiés au MEB-EDS comme appartenant à la famille des spinelles ($A^{2+}B_2^{3+}O_4$ avec A = Fe et B = Fe, Cr ou Al), sont principalement des magnétites et chromites ; des nodules de Cu quasi pur micrométriques ont également été observés de manière significative ; ce type de verre est semblable à ceux décrits par Parsons et al. (2001) dans des déchets miniers et Ettler et al. (2001, 2003) dans des scories de la métallurgie Pb-Zn.

La frontière entre les trois types de verres (appelés par la suite relique, mélilitique et opaque) n'est pas vraiment nette et souvent on retrouve plusieurs types de verres dans une même particule comme le montre la figure 3.8.

Une série de microanalyses en SIMS de quatre fragments de verre représentatifs des trois grandes familles de verres observés macroscopiquement dans les MIOM sont récapitulées dans le tableau 3.5 et comparées à la composition chimique globale du MIOM (mesure ICP). On notera tout d'abord les différences importantes entre ces verres tant du point de vue minéralogique que chimique avec les verres mélilitiques plus siliceux et moins ferreux (et alumineux) que les verres opaques. La forte teneur en Cr observée dans le verre relique est vraisemblablement due aux agents de coloration utilisés dans la fabrication de ce verre. Le bilan de matière effectué en comparaison avec la composition chimique globale du MIOM indique que la fraction vitreuse pourrait être un réservoir important de Cr, Ni ou Zn tandis que Pb semble plutôt associé à une autre phase, comme nous le verrons dans l'étude de la phase scoriacée. Une certaine prudence est cependant nécessaire pour l'extrapolation de ces résultats à d'autres échelles notamment du fait de la dispersion non négligeable visible sur les analyses des métaux. Ces résultats supposent cependant que la fraction vitreuse doit être un des stocks principaux de Zn dans les mâchefers.

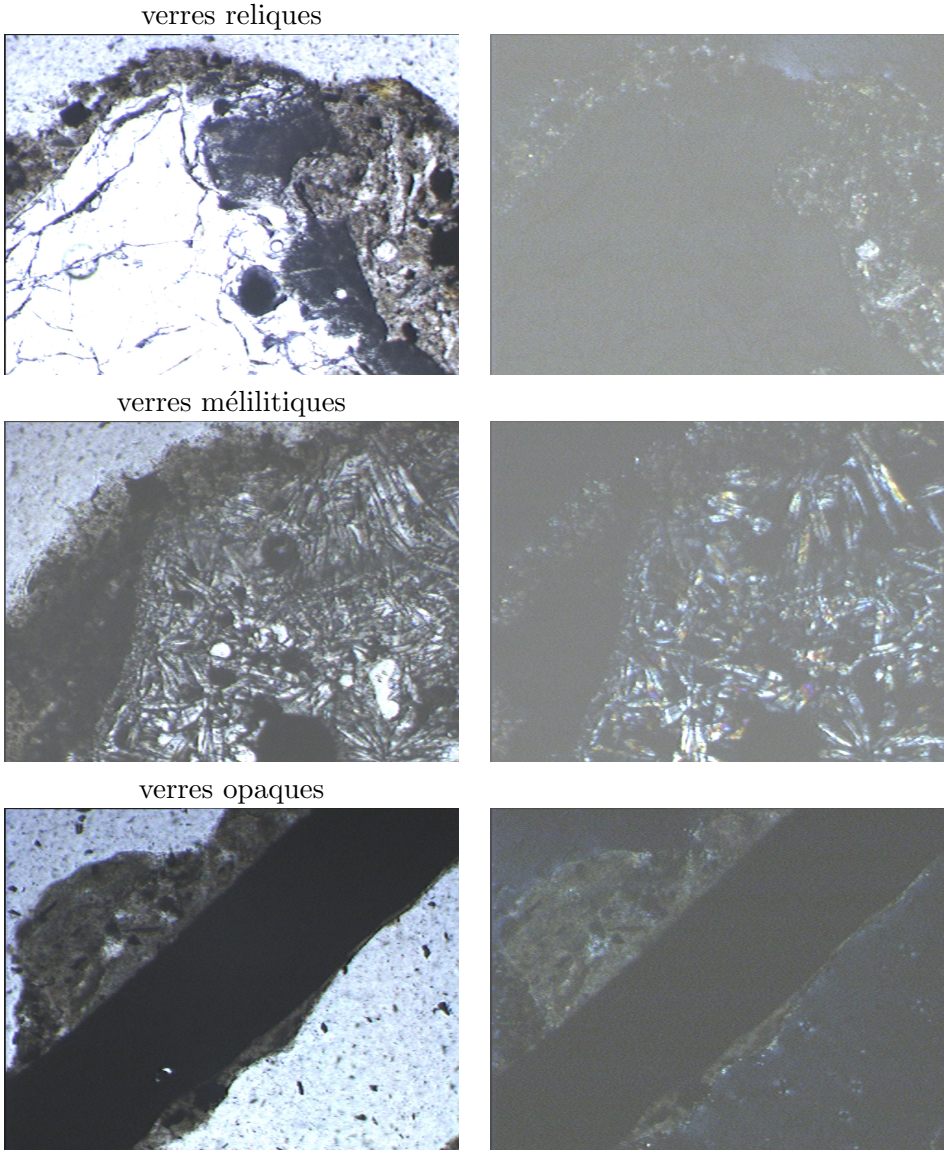


FIG. 3.7 – Observation des différents types de verre en microscopie optique (lumière transmise), à gauche en lumière polarisée et à droite en lumière polarisée analysée (échelle : 1430 × 1080 $\mu$m).

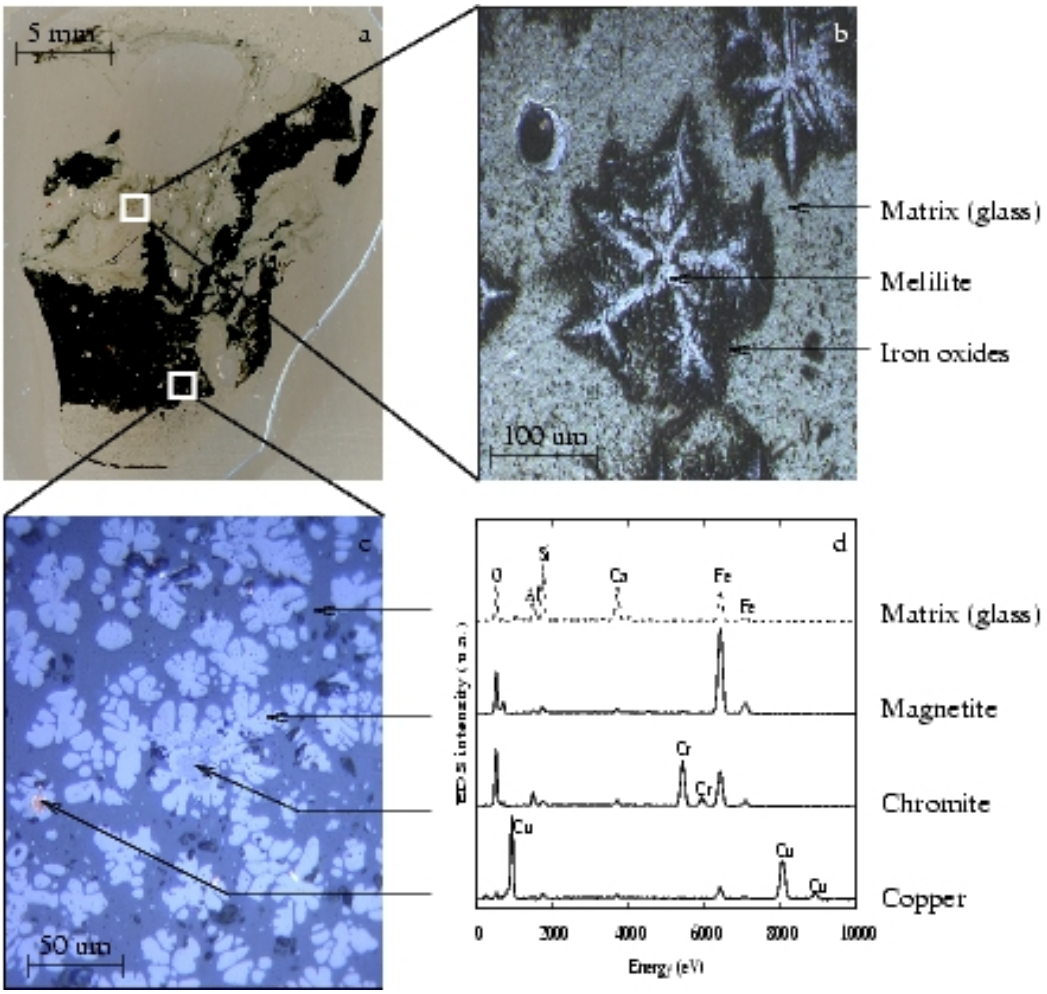


FIG. 3.8 – Grain centimétrique de verre primaire (a) avec une partie mélilitique observée en microscopie optique (b) et une partie opaque observée au microscope métallographique (c) et analysée au MEB-EDS (d).

Tab. 3.5 – Moyennes (écart type) des microanalyses effectuées pour chaque échantillon de verre analysé en SIMS comparées à l'analyse chimique globale du MIOM.

| | Verre relique (5 analyses) | Verre mélilitique (8 analyses) | Verre opaque (8 analyses) | MIOM (global) |
|---|---|---|---|---|
| (en $\%_{masse}$) | | | | |
| $Na_2O$ | 10,0 (0,7) | 5,7 (0,4) | 3,3(0,5) | 3,4 |
| $MgO$ | 0,9 (0,1) | 2,3 (0,1) | 1,0(0,0) | 1,9 |
| $Al_2O_3$ | 1,5 (0,1) | 9,1 (0,3) | 13 (1,5) | 2,8 |
| $SiO2$ | 74 (1,4) | 37,9 (2,4) | 27 (1,4) | 40,2 |
| $P_2O_5$ | 0,01 (0,00) | 0,24 (0,02) | 0,07 (0,01) | 0,6 |
| $SO_3$ | 32 (40) | 0,13 (0,04) | 0,17 (0,09) | 0,9 |
| $K_2O$ | 0,8 (0,04) | 0,64 (0,02) | 0,44 (0,08) | 0,80 |
| $CaO$ | 11 (1,3) | 20,2 (0,8) | 21,5 (0,7) | 31,3 |
| $Fe_2O_3$ | 0,6 (0,4) | 21,7 (1,8) | 28,5 (1,1) | 10,0 |
| (en ppm) | | | | |
| $Cl$ | 187 (40) | 1752 (158) | 401 (125) | 1642 |
| $Ti$ | 218 (21) | 4203 (272) | 3473 (1073) | 1099 |
| $V$ | 14 (2) | 22 (1) | 16 (2) | 18 |
| $Cr$ | 1321 (224) | 690 (217) | 145 (66) | 73 |
| $Mn$ | 138 (32) | 879 (40) | 2764 (62) | 812 |
| $Ni$ | 131 (26) | 301 (22) | 465 (62) | 71 |
| $Cu$ | 74 (12) | 1414 (644) | 1306 (1228) | 959 |
| $Zn$ | 127 (32) | 3599 (260) | 4741 (387) | 1557 |
| $Sn$ | 23 (12) | 451 (46) | 489 (275) | 356 |
| $Sb$ | 4 (1) | 38 (3) | 95 (74) | 45 |
| $Ba$ | 203 (42) | 924 (81) | 1205 (1083) | 449 |
| $Pb$ | 88 (35) | 539 (81) | 1203 (272) | 1495 |

TAB. 3.6 – Microanalyses (semi-)quantitative réalisées au MEB-EDS, en $\mu$-XRF et en SIMS sur la matrice d'un même morceau de verre primaire mélilitique.

| | MEB-EDS | $\mu$-XRF | SIMS |
|---|---|---|---|
| | | en $\%_{mass}$ | |
| $Na_2O$ | 5,2 | - | 5,7 |
| $MgO$ | 2,7 | - | 2,3 |
| $Al_2O_3$ | 8,5 | 7,0 | 9,1 |
| $SiO_2$ | 41,8 | 44,5 | 37,9 |
| $P_2O_5$ | 2,2 | 2,2 | 0,24 |
| $K_2O$ | 0,7 | 0,1 | 0,64 |
| $CaO$ | 19,5 | 21,1 | 20,2 |
| $Fe_2O_3$ | 18,9 | 24,1 | 21,7 |
| | | en ppm | |
| Ti | - | 10080 | 4203 |
| V | - | 400 | 22 |
| Cr | - | 1300 | 690 |
| Mn | - | 200 | 879 |
| Cu | - | 1900 | 1414 |
| Zn | - | 1500 | 3599 |
| Sn | - | - | 451 |
| Sb | - | - | 38 |
| Ba | - | - | 924 |
| Pb | - | - | 539 |

Le tableau 3.6 compare les résultats de microanalyses réalisées sur un verre mélilitique par $\mu$XRF, par MEB-EDS et en SIMS, afin d'illustrer les apports des différents types d'analyses. Ces trois techniques sont tout à fait comparables en ce qui concerne l'analyse de majeurs. Les analyses semi-quantitatives par $\mu$XRF permettent par la taille submillimétrique de la poire d'interaction (Figure 3.3) d'obtenir une information sur la présence de métaux traces non décelables au MEB-EDS ; il faut cependant choisir une tension d'accélération plus forte et les éléments légers (ici les alcalins Na et Mg) ne seront plus quantifiés. On voit ici que la SIMS permet d'obtenir ces informations quantitatives à des teneurs très basses. Notons qu'il est possible de réaliser des analyses quantitatives en MEB-EDS et en $\mu$XRF ; malgré tout, on perd ainsi la souplesse de telles analyses, notamment en terme de temps d'acquisition de l'ordre de quelques secondes pour le MEB-EDS (en semi-quantitatif), quelques minutes pour la $\mu$XRF (en semi-quantitatif), quelques heures pour la SIMS.

### 3.3.4 Phase scoriacée

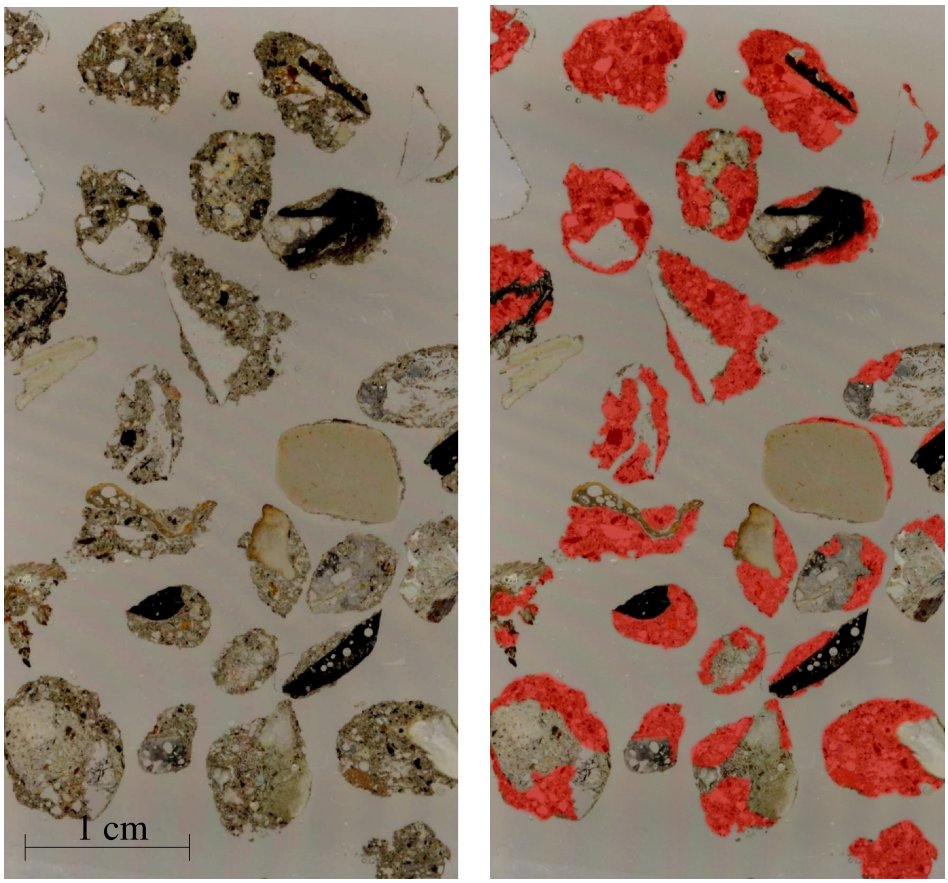


FIG. 3.9 – Lame pétrographique représentative de la fraction granulométrique des graviers (fraction 6 - 12,5 mm) sur laquelle la phase scoriacée est sélectionnée en rouge (à droite).

Les grains constituant les MIOM sont pris dans une phase dite scoriacée (Freyssinet et al., 1998) carbonatée d'épaisseur submillimétrique (sur les fractions fines) à millimétrique (fraction grossière). Cette phase grisâtre recouvre l'ensemble des particules (figure 3.4), occupe la porosité des verres (figure 3.11), et constitue des grains autonomes de taille variable (figure 3.9). Sa texture et son hétérogénéité (figure 3.9 et figure 3.10) laissent à penser que cette phase tire probablement son origine de l'écoulement d'un magma visqueux sur des fines au sein du four, puis d'une consolidation due à la carbonatation partielle de la portlandite durant la phase de maturation (Baranger et al., 2002) et la formation de CSH (Speiser et al., 2000) cimentant des résidus microscopiques d'incinération (débris métalliques, débris de verre alimentaire, granulats naturels, fragments non transformés par l'incinération...).

Sa répartition autour des granulats engendre sa mise en contact directe avec la phase fluide. De plus, sa surface spécifique (mesure BET) de l'ordre de 10 $m^2/g$, soit 3 fois plus importante que celle de l'échantillon global, présuppose une réactivité d'autant plus

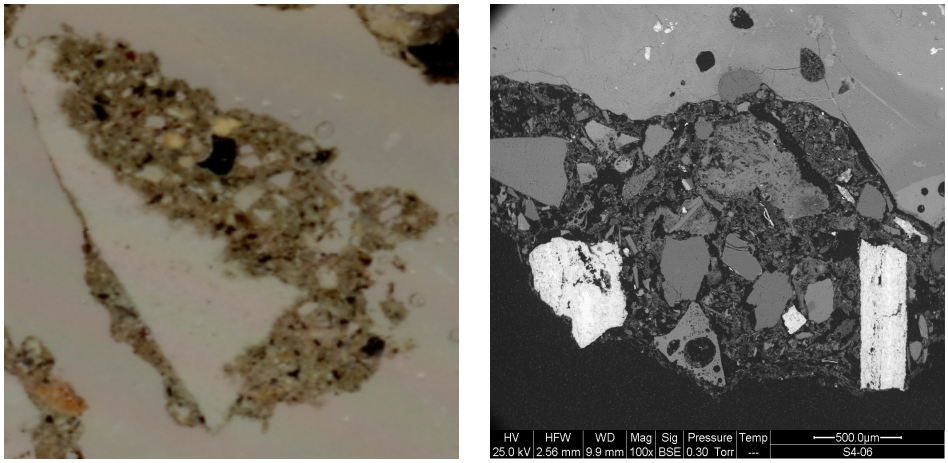


FIG. 3.10 – Mise en évidence du caractère hétérogène de la phase scoriacée en microscopie optique (à gauche) et en microscopie électronique à balayage (à droite).

importante et une forte influence sur la qualité des eaux percolant à travers une couche de mâchefers, comme en témoignent les figures de dissolution de verre et de précipitation d'hydroxydes de fer et aluminium observées au MEB (figure 4.12).

D'un point de vue quantitatif, la contribution de la phase scoriacée à la masse totale de l'échantillon ne doit pas dépasser quelques pourcents, elle semble occuper un volume important du fait de sa faible densité, puisqu'une analyse d'image d'une lame pétrographique représentative de la fraction granulométrique 1 - 10 mm révèle que cette phase représente plus de 60% de la surface occupée par les grains (figure 3.9). Un comptage au microscope optique d'une centaine de particules de la fraction granulométrique 0,5 - 2 mm confirme cette tendance puisqu'elle est la phase majoritaire de plus de 60% des grains et explique les similitudes entre les résultats physico-chimique et cristallographique obtenus sur la phase scoriacée et sur les fractions fines (enrichissement en Ca, S et en métaux Pb et Zn). Une cartographie élémentaire réalisée en $\mu$XRF sur une large zone (figure 3.12) confirme l'enrichissement en Ca et S.

Les principales phases cristallines (figure 3.6) déterminées en DRX sont, comme dans l'échantillon global, la calcite et le quartz. L'observation en microscopie électronique révèle la présence de métaux (plomb, zinc, antimoine) de manière ponctuelle souvent sous forme de particules de quelques micromètres (métaux natifs, alliages...). Un comptage automatique des particules métalliques "lourdes" supérieures à 0,1 $\mu$m a été effectué au MEB dans la phase scoriacée sur une zone d'environ 1,12 mm$^2$. Une analyse de 943 particules d'un diamètre moyen de 2 $\mu$m (0,14 - 25 $\mu$m) a été réalisée : 102 sont riches en Ba (sans doute de la barite), 200 contiennent du Cu, 31 contiennent du Zn et 24 contiennent du Pb. Malgré des teneurs en Cu, Pb et Zn équivalentes dans les MIOM comme dans la phase scoriacée, peu de particules contenant Zn ou Pb ont été détectés par ce type d'analyse ponctuelle au MEB-EDS ; ceci laisse supposer que ces deux éléments sont présents dans cette phase de manière diffuse non détectable en MEB-EDS.

Afin de localiser les métaux et d'identifier leur spéciation, une série de cartographies

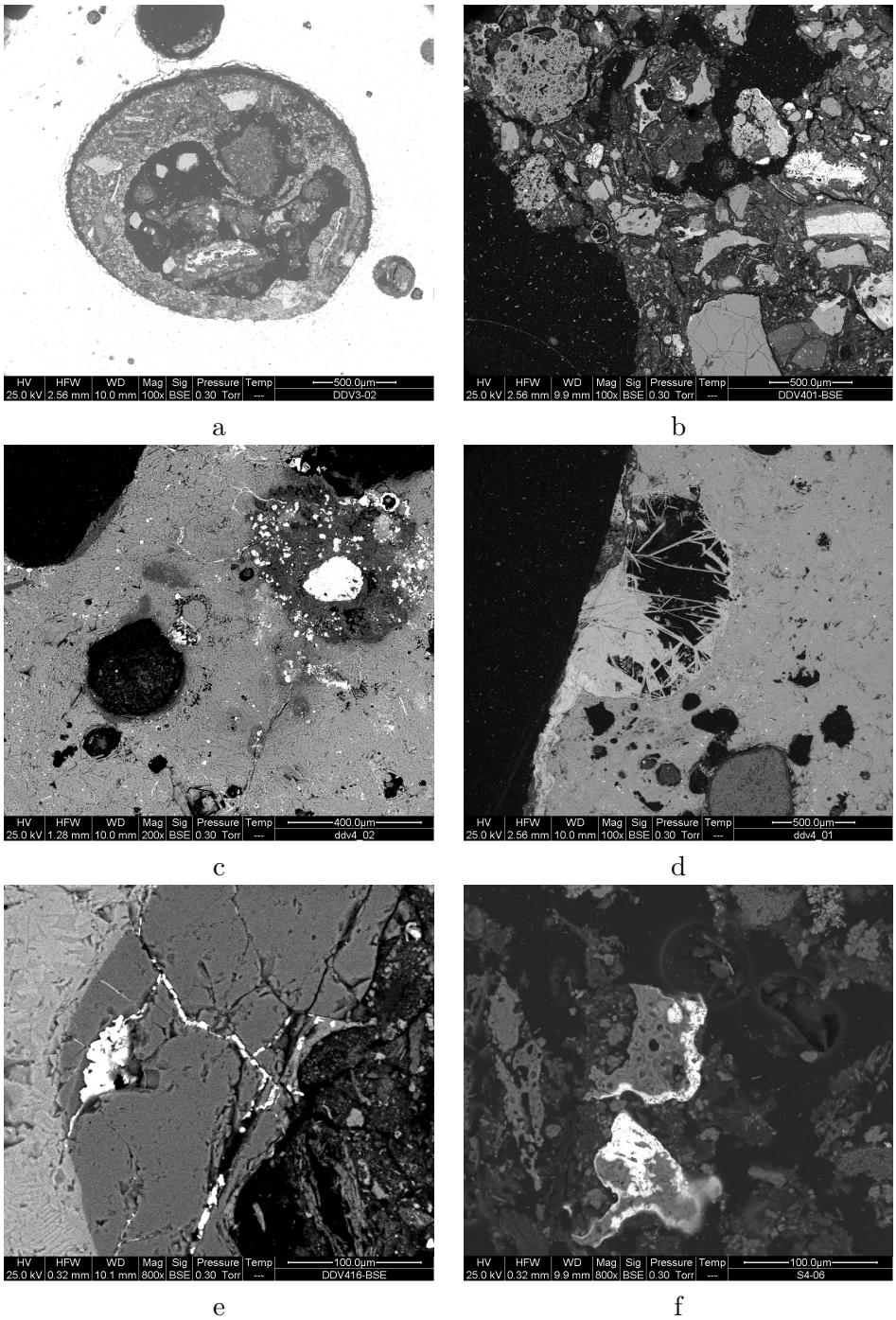


FIG. 3.11 – Images MEB de la phase scoriacée dans la porosité (a, b, c) et en bordure de grains (d, e et f).

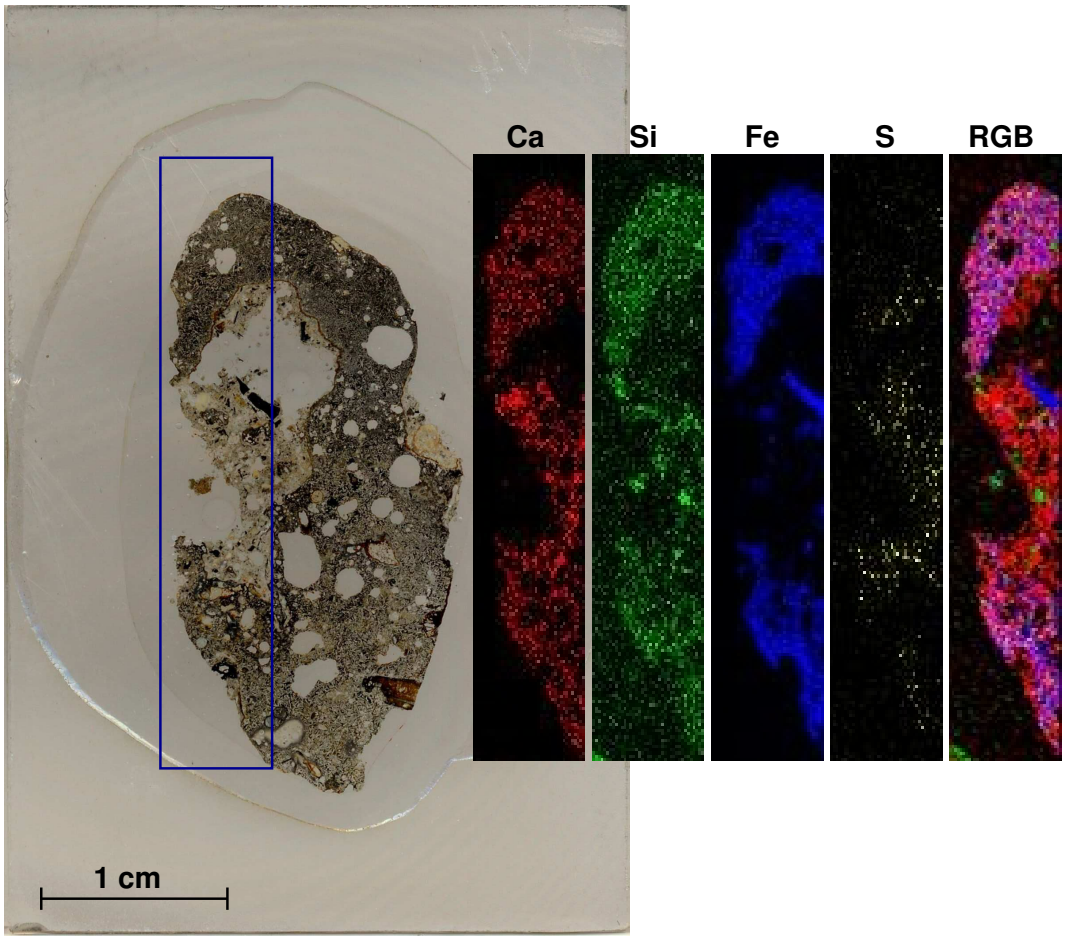


FIG. 3.12 – Cartographie élémentaire de la phase scoriacée au contact d'un verre primaire réalisée sur une lame mince en $\mu$XRF (zone indiquée en bleu) et composition RGB à partir des cartographies de Ca (rouge), Si (vert) et Fe (bleu).

élémentaires ont été réalisées dans la phase scoriacée sur des sections polies de morceaux de verre primaire centimétriques (carrés jaunes sur la figure 3.13). Les figures 3.14 à 3.18 montrent la succession de différents encroûtements de composition chimique spécifique. Ces dépôts sont interprétées comme des néoformations postérieures à l'incinération (formation sur les verres primaires), et probablement antérieures à la consolidation de la phase scoriacée (souvent au contact de grains et de la matrice de la phase scoriacée). Ces précipitâts pourraient également tirer leur origine de l'écoulement à travers cette structure poreuse qu'est la phase scoriacée de solutions successives différentes (température, redox, composition chimique) provenant des horizons supérieurs du tas de maturation.

La première couche à apparaître, directement sur le verre (figures 3.16 et 3.17), correspond généralement à une association Ca-Si, pauvre en métaux lourds (sauf Zn qui est par ailleurs nettement enrichi dans certains verres primaires). Il pourrait s'agir de silicates de calcium hydratés (CSH) ou d'alumino-silicates de calcium hydratés (CASH). Cette couche ne semble pas être répétée, et doit correspondre à un état transitoire assez bref lors de la maturation. Les couches suivantes font souvent apparaître le fer comme composant majeur, parfois aussi l'aluminium (avec une transition aluminium en premier, puis fer lui succédant) ; les autres éléments majeurs (Na, Si, Ca) semblant au contraire peu abondants. Une caractéristique de cette seconde génération semble être une certaine répétabilité, y compris dans la "stratigraphie" chimique observée, puisque dans les cinq images deux superpositions sont visibles (figures 3.14 à 3.18).

Ces couches sont séparées par des niveaux plus ou moins bien exprimés et qui semblent caractérisés par de petits grains venant se coller sur l'interface. Ceci suggère fortement que les évènements conduisant à la formation de ces encroûtements peuvent s'interrompre, probablement faute de milieu capable de transporter les éléments chimiques en solution pour venir les précipiter sous la forme de ces croûtes microgrenues, mal cristallisées et par là-même susceptibles de retenir de façon efficace les métaux pas adsorption. Entre deux évènements, des grains de poussière peuvent venir s'accoler à la surface par simple effet de gravité (ou par ruissellement temporaire). Dans une telle hypothèse, les encroûtements se formeraient par circulation de solutions au sein du tas de maturation, par transport en solution des éléments au sein d'un film mouillant la surface des grains. Leur succession "stratigraphique" traduirait alors l'évolution chimique en train de se faire au sein du tas, et les associations d'éléments observées pourraient nous renseigner sur le comportement des métaux lourds lors des diverses phases de maturation. Du point de vue de la spéciation, la forte corrélation entre le Pb et le Fe peut-être interprétée comme le processus de sorption de $Pb^{2+}$ au sein de la couche oxy-hydroxydes de fer.

L'hypothèse de ces mécanismes de sorption semble confirmée par la modélisation de la seconde sphère de coordination du Pb réalisée à partir des spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) au seuil Pb-LIII (figure 3.19). Ce modèle caractérisé par la présence de 1,3 atomes d'O, 0,38 et 0,45 atomes de fer respectivement à une distance de 2,35, 3,51 et 3,70 Å simule de manière satisfaisante les données expérimentales relatives à la phase scoriacée avec ces distances caractéristiques de phénomènes de sorption (Bargar et al., 1997; Chaspoul et al., 2008).

Ce modèle de l'environnement atomique du Pb ne simule par contre pas les spectres EXAFS réalisés sur l'échantillon global de MIOM, ce qui peut dû la superposition de

différents signaux spécifiques à différents types de spéciation dans l'échantillon global. La modélisation EXAFS dans ce cas apparaît délicate puisqu'elle nécessite de connaître les différents types de spéciation ainsi qu'une idée de leur importance relative.

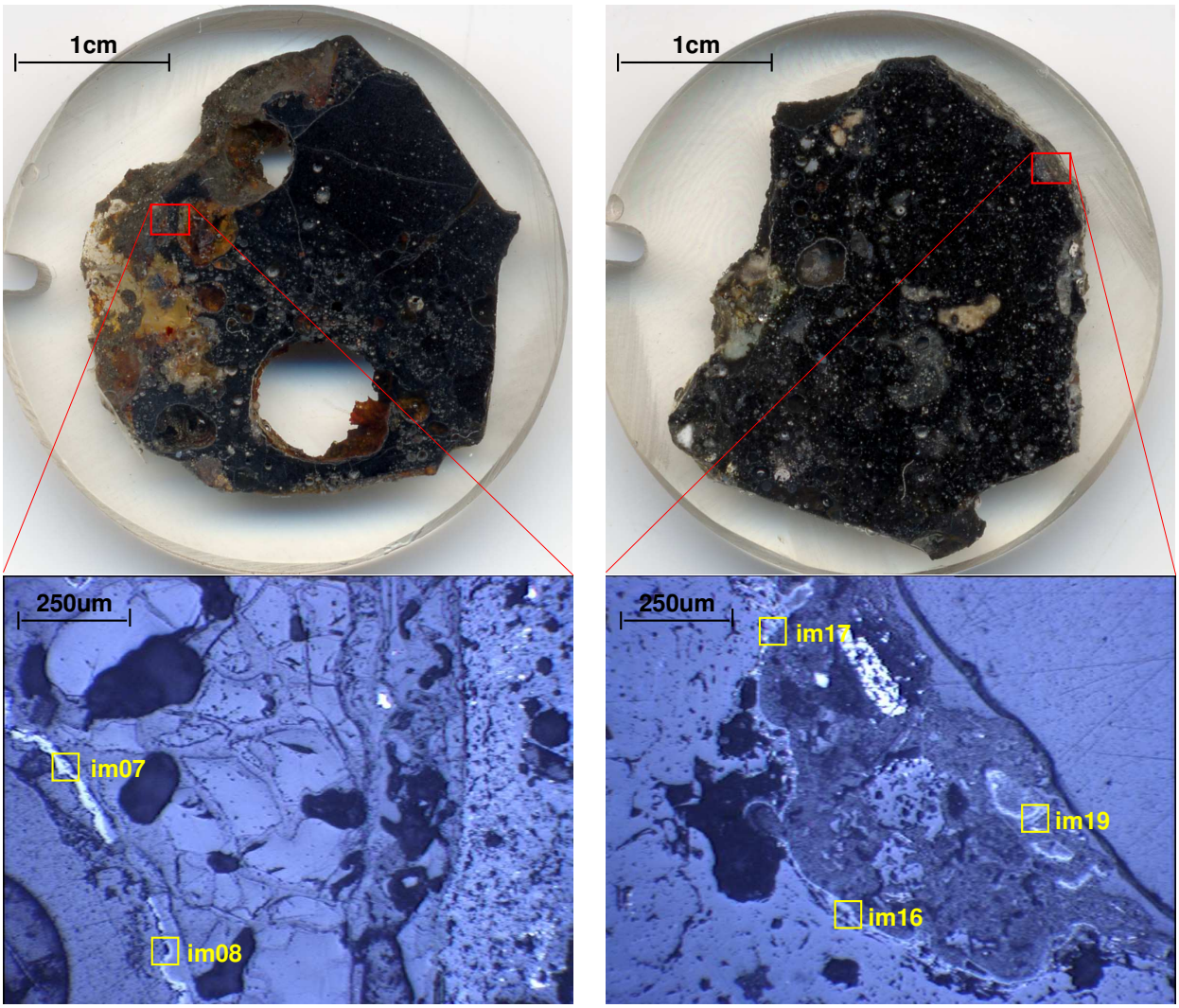


FIG. 3.13 – Morceaux de verre primaire inclus en résine (section polie) et images optiques sur lesquelles sont reportées en jaune les lieux des cartographies élémentaires réalisées en SIMS (figures 3.14 à 3.18).

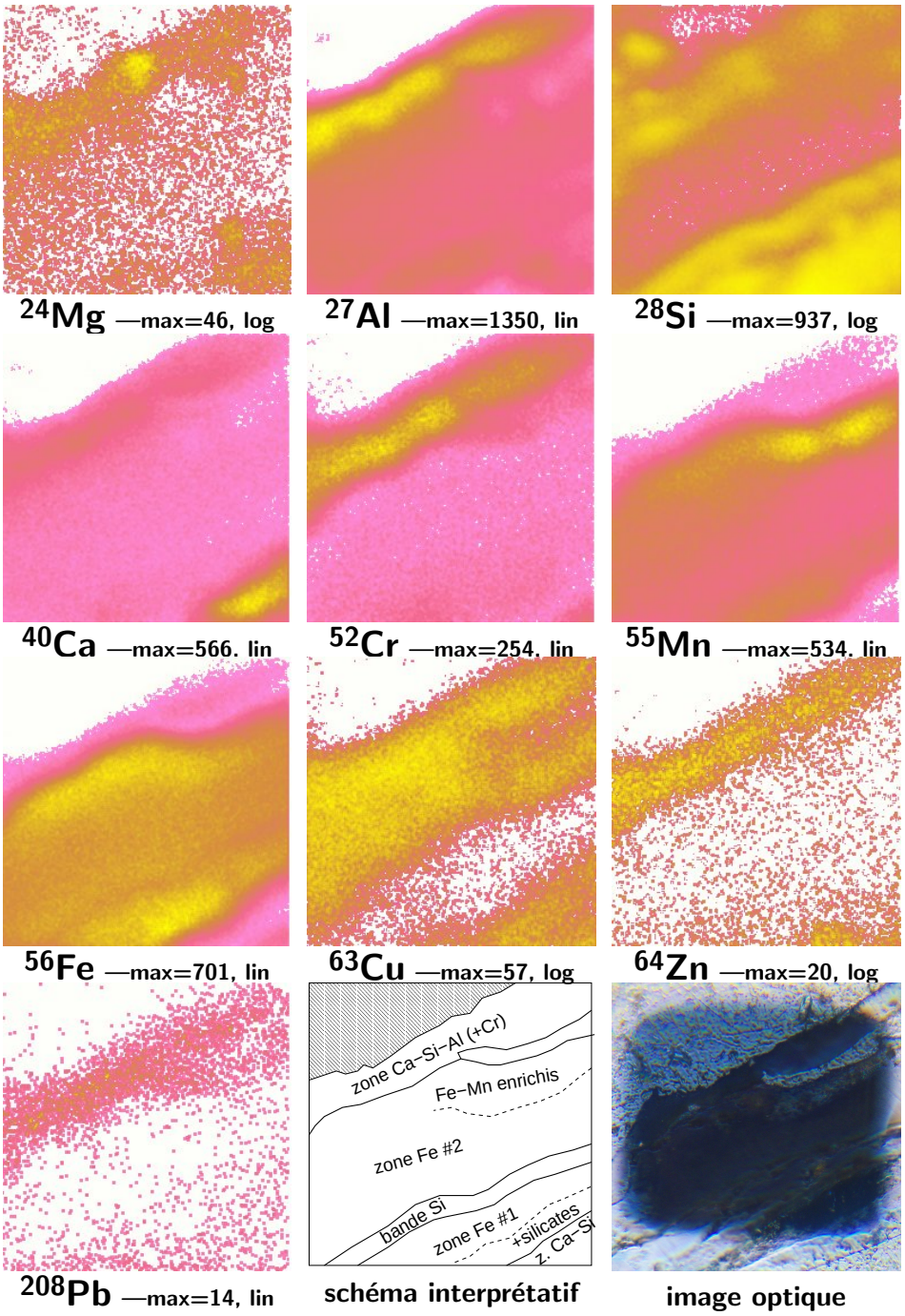


FIG. 3.14 – Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire opaque, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im7 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif.

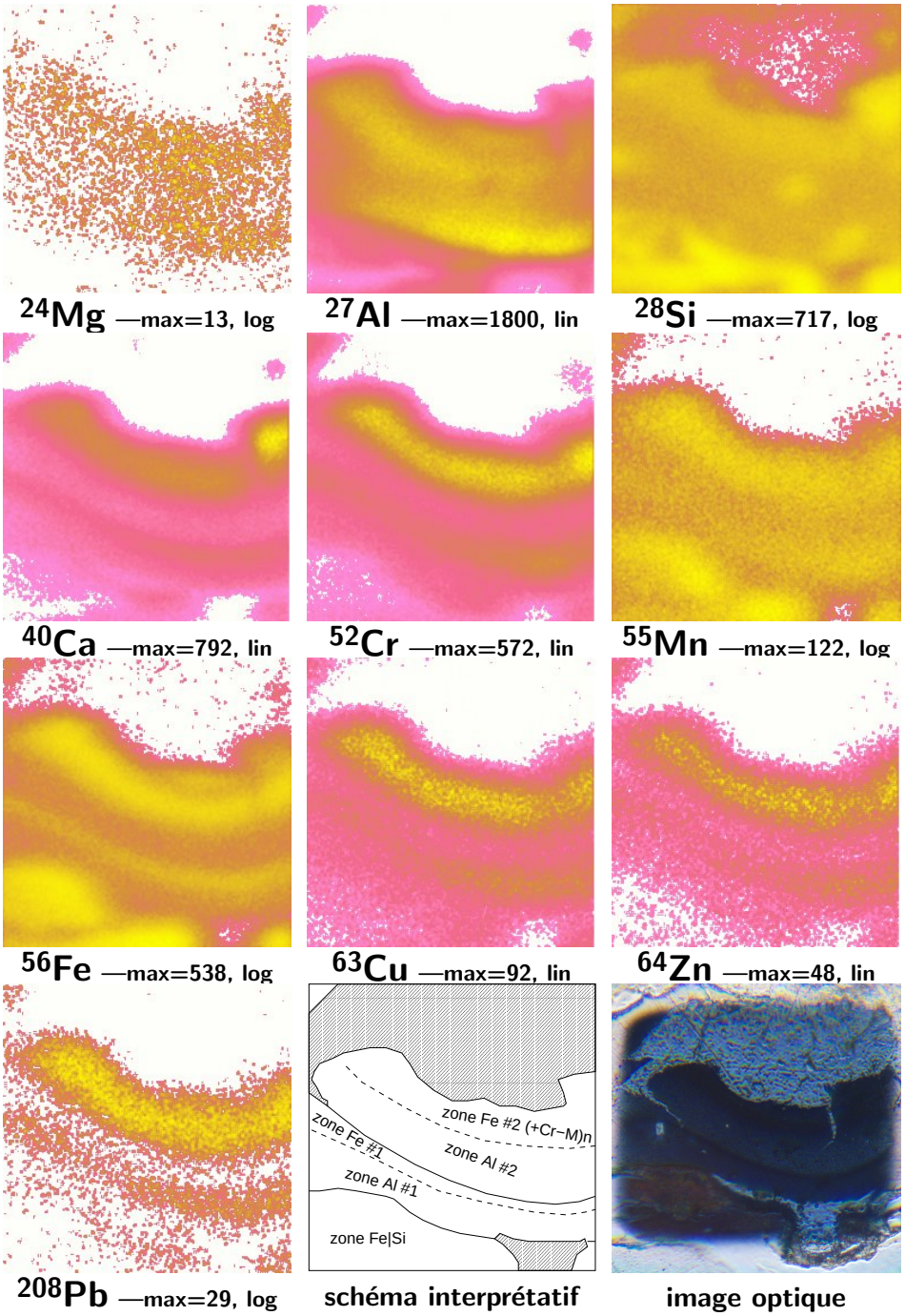


FIG. 3.15 – Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire opaque, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im8 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif.

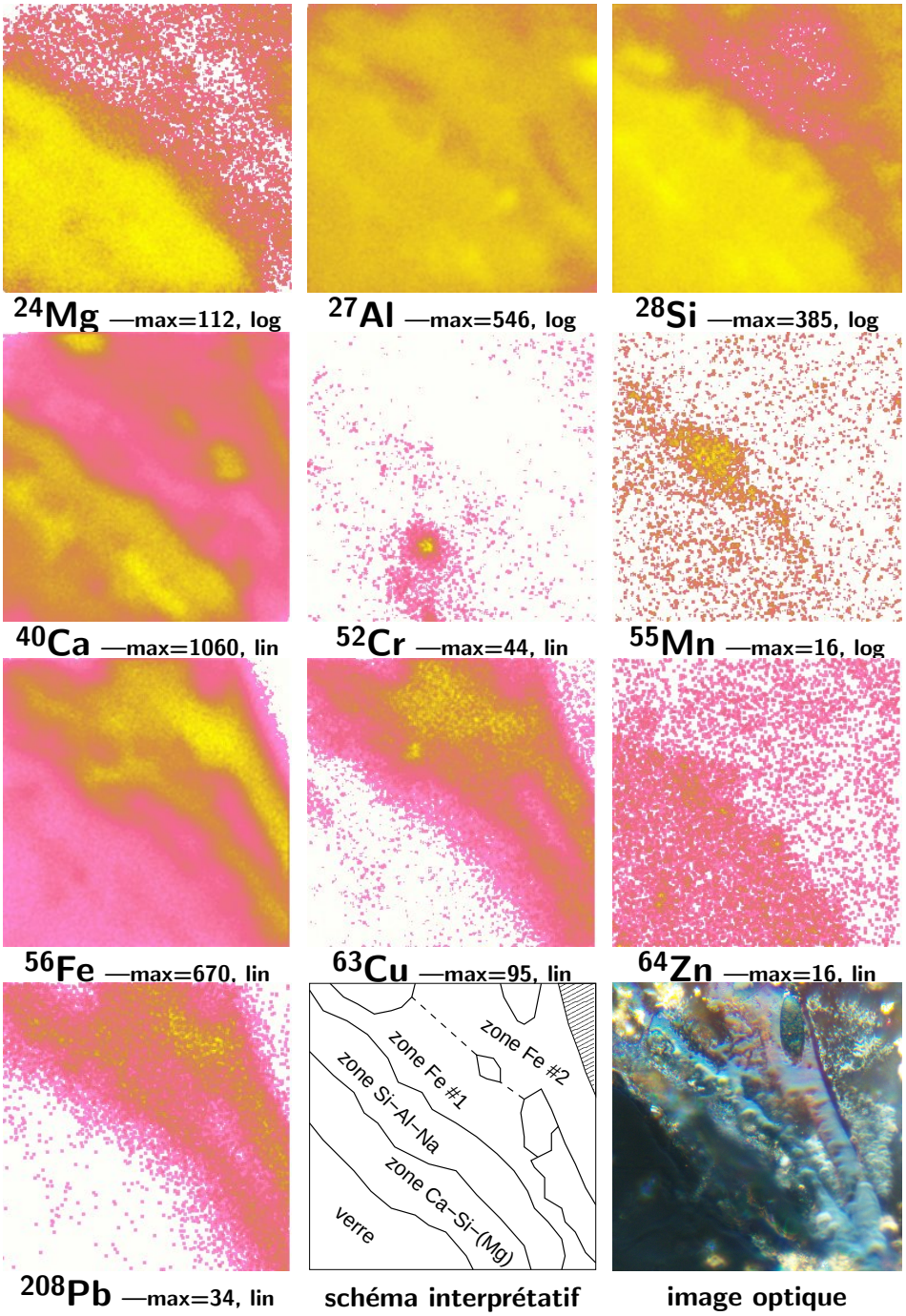


FIG. 3.16 – Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire mélilitique, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im16 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif.

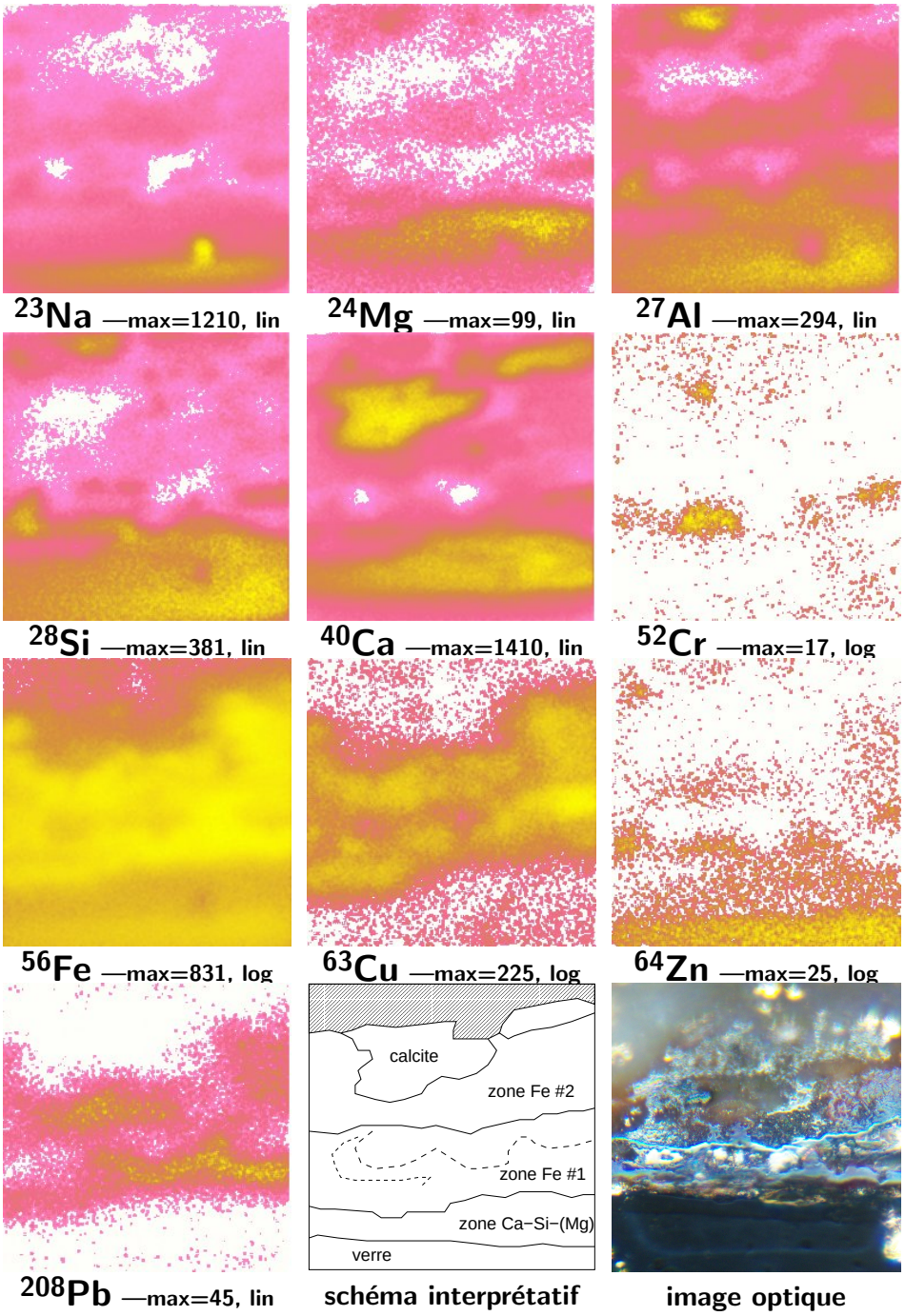


FIG. 3.17 – Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire mélilitique, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im17 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif.

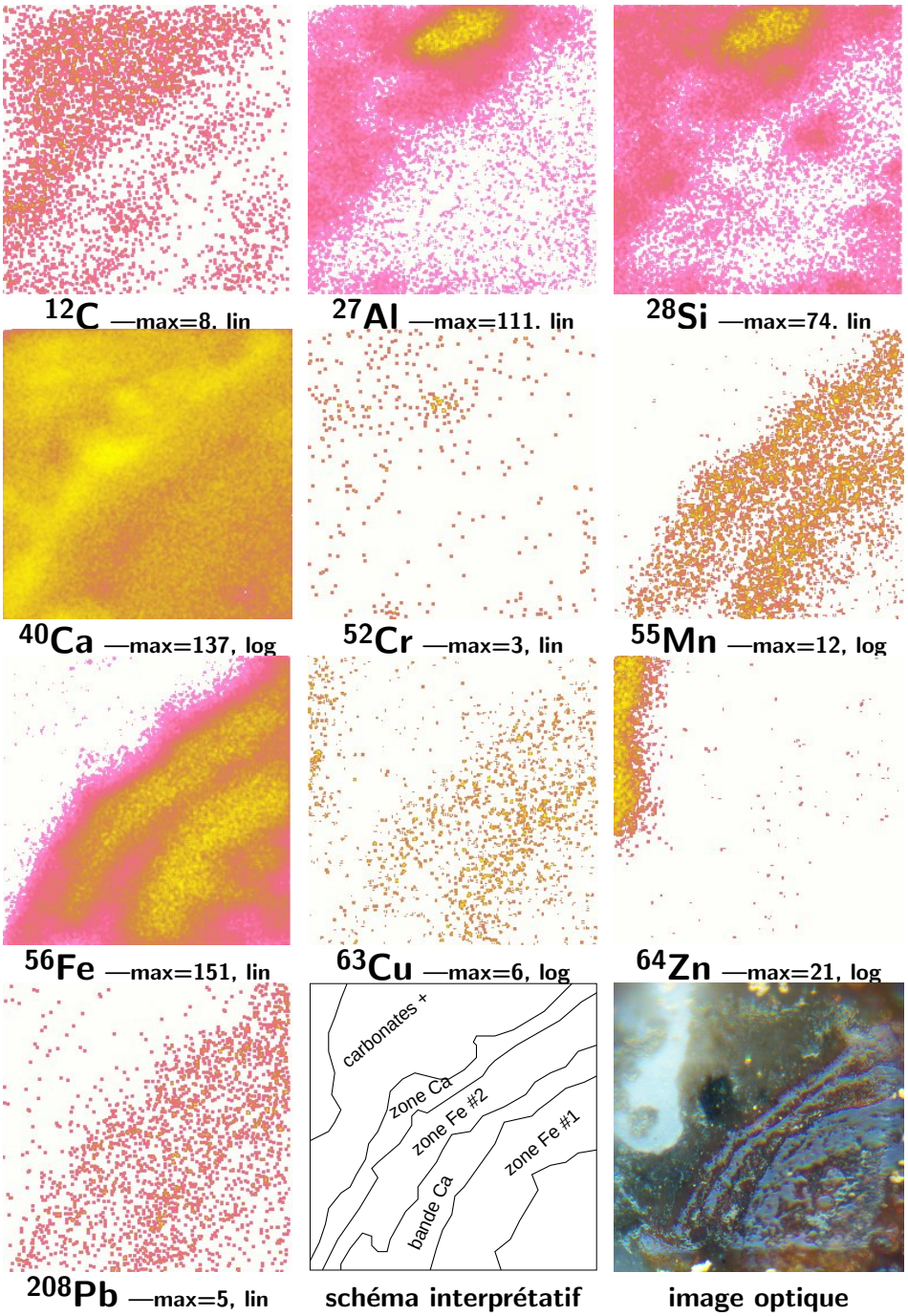


FIG. 3.18 – Cartographie élémentaire d'oxydes de fer dans la phase scoriacée, en haut (zone im19 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif.

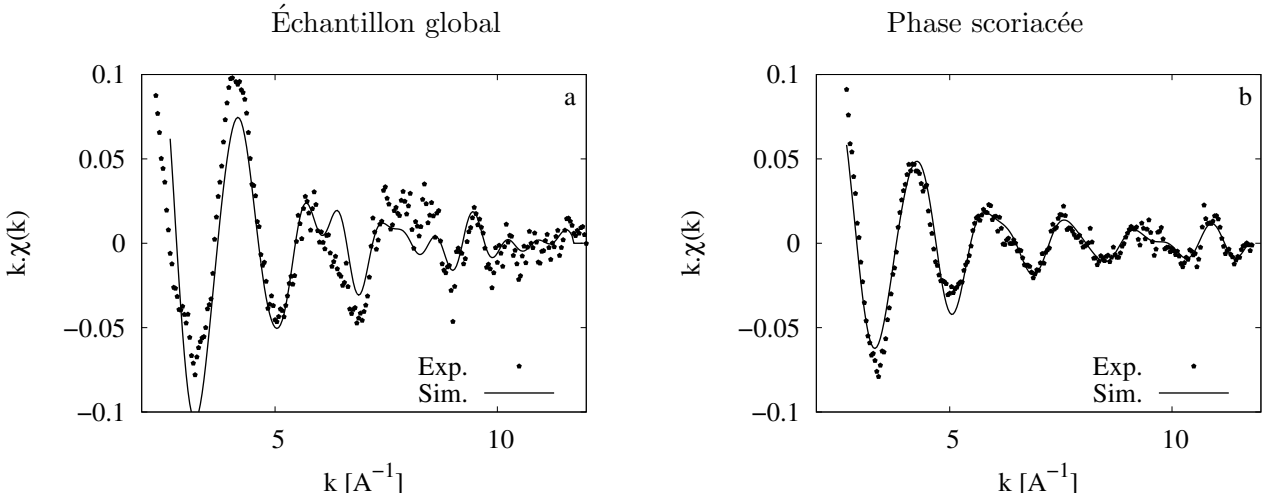


FIG. 3.19 – Comparaison des spectres EXAFS mesurés au seuil Pb-LIII et des spectres simulés à partir d'un environnement atomique de Pb caractérisé par 1,3 atomes d'O, 0,38 et 0,45 atomes de Fe respectivement à une distance de 2,35, 3,51 et 3,70 Å.

## 3.4 Conclusion

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères sont des matériaux hétérogènes et variables, mélanges de phases reliques, primaires et secondaires sous forme cristalline ou vitreuse. Ces hétérogénéités impliquent de prendre des précautions pour généraliser les résultats issus de cette étude minéralogique. Cependant, l'approche multi-techniques (MEB-EDS, $\mu$-XRF, SIMS,...) mise en oeuvre ici permet de croiser les informations spécifiques aux différentes échelles, de compléter les caractérisations disponibles dans la littérature en apportant un éclairage neuf grâce à des techniques inédites pour les MIOM, et enfin d'élaborer un modèle conceptuel réaliste de mâchefers décrit dans le chapitre 6 dédié à la modélisation.

Cette démarche a d'une part permis d'identifier deux types de verres primaires (opaque et mélilitique), différents par leur texture, teneur élémentaire et contenu minéralogique, et d'obtenir des données quantitatives sur les teneurs en métaux traces dans ces verres primaires par microanalyses SIMS. D'autre part, la phase scoriacée susceptible de jouer un rôle déterminant sur la mobilité élémentaire (localisation favorisant un contact avec les fluides et surface spécifique élevée) est ici étudiée de manière plus qualitative. Considérée comme un encroûtement de portlandite, calcite et minéraux cimentaires (ettringite, CSH) comprenant fragments de verres, métaux natifs, oxy-hydroxides de fer et autres reliquats, la phase scoriacée décrite dans ce chapitre va servir de base à la modélisation des minéraux en équilibre thermodynamique, tandis que les phases vitreuses avec les minéraux qu'elles contiennent seront modélisées en considérant des phénomènes de dissolution cinétiquement limitée.

Du point de vue de la spéciation des métaux dans les MIOM, les verres primaires

peuvent être considérés comme le principal réservoir de Zn, ainsi stabilisé lors des scénarios de valorisation. Le recoupement des résultats issus de méthodes d'investigation locales (imagerie en SIMS) et globales (modélisation EXAFS) prouve l'importance des phénomènes de sorption sur les oxydes de fer en tant que mécanisme de rétention du Pb dans les mâchefers, en particulier dans la phase scoriacée. Ce mécanisme avait d'ailleurs été suggéré par quelques auteurs (Kim et al., 2002; Shim et al., 2003; Jeong et al., 2005; Diaz et al., 2006). Pour le matériau global, il serait intéressant de mettre au point une méthode de quantification des différentes spéciations et des différents mécanismes de rétention des métaux (et notamment du Pb). Cette caractérisation pourrait être complétée par des analyses EXAFS aux seuils de Cu et de Zn (voire de Cr) afin d'affiner les modèles de spéciation dans les MIOM pour ces éléments. Cette méthode s'avère cependant assez lourde pour des résultats, qui du fait de l'hétérogénéité du matériau, ne seront pas nécessairement directement exploitables (généralisation délicate).

Comme nous allons le voir par la suite, la même démarche a été partiellement réalisée pour étudier les mâchefers lixiviés en laboratoire ou prélevés sur des sites réels.

# 4 Caractérisation par essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire

*Nous tromper dans nos entreprises, c'est ce à quoi nous sommes sujets.*
*Le matin, je fais des projets, et le long du jour, des sottises.*
**François Marie Arouet**

**Sommaire**


**4.1 Essais de lixiviation statiques (batch) . . . . . 57**
4.1.1 Influence du rapport L/S . . . . . 58
4.1.2 Influence du temps de contact . . . . . 62
4.1.3 Influence du pH . . . . . 65
**4.2 Essais de lixiviation dynamiques . . . . . 70**
4.2.1 Principe . . . . . 70
4.2.2 Qualité des éluats . . . . . 71
4.2.3 Evolution des MIOM soumis à la lixiviation . . . . . 73
**4.3 Conclusion . . . . . 79**


Afin de s'affranchir des incertitudes inhérentes aux études de sites réels, d'acquérir des données sur une période de temps raisonnable ou de caractériser en conditions maîtrisées certains matériaux ou processus, il est essentiel de réaliser des expérimentations à l'échelle du laboratoire. Comme nous l'avons vu lors de la revue bibliographique, les expérimentations en laboratoire sont dans le domaine de l'étude des déchets classiquement des essais de lixiviation. Le terme lixiviation se définit comme la mise en contact à l'échelle du laboratoire d'un solide avec une solution dite lixiviante, par la suite généralement analysée.

Une série d'essais de lixiviation classique et plus originaux comme l'essai dit "de Soxhlet modifié" a été réalisée dans cette étude, d'une part, dans un souci d'homogénéité, pour obtenir des informations de caractérisation sur les MIOM étudiés en les comparant à la littérature, d'autre part, pour caler le modèle décrit dans le chapitre 6 sur des données obtenues en conditions connues et maîtrisées, et réaliser ainsi le transfert d'échelle spatiale et temporelle.

Ce chapitre est donc dédié à la présentation et à la critique des résultats obtenus lors de ces essais en laboratoire en lixiviation statiques, tout d'abord, puis dynamiques. L'ensemble des résultats concernant les éléments sont normalisés par rapport à la quantité de MIOM sec soumis à la lixiviation.

## 4.1 Essais de lixiviation statiques (batch)

A l'instar de Dijkstra et al. (2006), une série d'essais de lixiviation statiques (batch) paramétriques a donc été réalisée afin de tester l'influence des paramètres comme le pH,

FIG. 4.1 – Photographie des essais de lixiviation statiques.

le temps de contact et la quantité de solution lixiviante par rapport à une quantité donnée de matériau (rapport L/S).

Toutes les lixiviations ont été réalisées dans des bocaux de verres borosilicatés (cf. figure 4.1) et sous agitation réglée à 10 tours par minute. A la fin de la lixiviation, les mesures de pH, conductivité et Redox sont mesurées avant filtration respectivement à l'aide d'un pHmètre de marque Hanna Instrument (modèle PH211), un conductimètre de marque WTW (modèle Cond 330i) et un Ehmètre Metrohm pHmeter E588. Les éluats sont ensuite filtrés à travers des membranes en nitrate de cellulose puis séparés en un échantillon immédiatement acidifié à l'acide nitrique *normapur* pour les analyses de cations en ICP-OES (norme NF ISO 11885) et un échantillon non acidifié pour les analyses d'anions en chromatographie ionique (norme NF EN 10304) et du carbone. Chaque lixiviation produit donc deux échantillons conservés à 4 °C avant analyse.

Les résultats sont interprétés au regard de l'analyse des indices de saturation calculés à l'aide du code de calcul géochimique CHESS présenté dans le chapitre 6 relatif à la modélisation.

### 4.1.1 Influence du rapport L/S

Le rapport liquide sur solide (L/S exprimé en L/kg) est classiquement utilisé pour décrire les essais de lixiviation statique et analyser les résultats issus d'essais de lixiviation dynamiques ou les expérimentations en site réel. En ce qui concerne cette étude, des informations sur la chimie des eaux porales ou interstitielles des MIOM (considérée dans un état plus ou moins proche de l'équilibre avec les phases solides qui l'entourent) ainsi que les mécanismes de mobilité des éléments (dilution, contrôle par la solubilité ou la sorption) sont attendues par la réalisation de quatre essais de lixiviation statiques (t = 48h et L/S = 1, 5, 10 et 100L/kg$_{MS}$). Un essai supplémentaire qui consiste à compresser les mâchefers pour en extraire l'eau interstitielle (protocole expérimental en annexe B.1.1) a également été réalisé ; bien que différent des essais de lixiviation, les

résultats correspondant à cet essai seront présentés ici en considérant un L/S = 0.15 (rapport entre taux d'humidité et le taux de matière sèche).

Contrairement à ce qui est prescrit dans la majorité des essais normalisés (réglementaires ou de caractérisation), les MIOM n'ont été ni séchés, ni broyés pour ces essais, et ce afin de travailler sur un matériau se rapprochant le plus possible du matériau utilisé en technique routière. En effet, comme nous allons le voir par la suite, ces deux opérations (séchage et broyage) sont très influentes sur les résultats notamment en terme de pH et de concentrations en métaux.

La figure 4.2 reprend donc sous forme de graphique les résultats relatifs à ces essais. Comme on peut s'y attendre, le rapport L/S influence significativement les paramètres globaux de la solution (pH, Eh et conductivité) et le taux de mobilisation élémentaire avec des variations de plusieurs ordres de grandeur.

Globalement, les MIOM se comportent donc comme un matériau fortement alcalin démontrant une phase de maturation (carbonatation) incomplète. La gamme de pH mesuré dans les batch à L/S $\leq$ 10 L/kg$_{MS}$ correspond en effet à un état de proche équilibre avec la portlandite, minéral résultant de l'hydrolyse de la chaux primaire, et non pas avec des minéraux carbonatés. Un pH de 12,5 est *a priori* légèrement supérieur au strict équilibre avec la portlandite et provient probalement d'une source porale d'ions alcalins (sous une forme Na-K-OH). Le pH mesuré à L/S=100 L/kg$_{MS}$, d'une valeur de 11,5, est interprété comme la dissolution totale de ce minéral tampon qu'est la portlandite, et permet de calculer une teneur de l'ordre de 0,31% pour ce minéral dans les MIOM. Le pH obtenu par extraction des eaux interstitielles, légèrement inférieur, est vraisemblablement dû à une carbonatation des lixiviats par l'apport $CO_2$ atmosphérique rendue possible par la durée relativement longue de cet essai (3h). Ces niveaux de pH supérieurs d'au moins une unité aux données issues de la littérature sont assurément liés au fait de travailler avec du matériau non séché et non broyé. Comme nous le verrons avec la série d'essais sur l'influence du pH, ce paramètre conditionne clairement la mobilité des éléments.

La conductivité électrique, représentative de la quantité d'ions en solution, décroît de manière quasi linéaire en fonction du rapport L/S, ce qui est significatif des processus de dilution. La pente supérieure à -1 de la courbe d'évolution de la conductivité en fonction de L/S valide l'hypothèse que certaines espèces ne sont pas labiles et que leur concentration en solution est contrôlée par des équilibres thermodynamiques (dissolution-précipitation). Les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction entre -100mV et +100mV attestent du caractère modérément réducteur de ce matériau.

Les éléments solubles Na, K et Cl ont un comportement essentiellement conservatif puisque les quantités mobilisées sont constantes quelque soit la quantité de liquide mise en contact avec les MIOM. Chaque lixiviation est vue pour ces éléments comme une dilution de l'eau interstitielle. Comme nous le verrons par la suite (figure 4.5), les ions Ca et $SO_4$ ont un comportement révélateur du contrôle par la solubilité des principales phases minérales sources de ces éléments (portlandite, gypse, ettringite, CSH...). La décroissance régulière des concentrations en Ca peut être interprétée comme le fait qu'une proportion non négligeable provient d'une phase minérale labile. Il est probable que la concentration en $SO_4$ mesurée lors de l'extraction de eaux insterstitielles soit erronée ou bien en rapport

avec le pH.

Les concentrations en métaux ne décroissent pas toutes de la même façon avec L/S. L'évolution du Cu en fonction du rapport L/S est, à l'instar de l'évolution du Ca, symptomatique d'un comportement mixte entre des phénomènes de dilution et de contrôle par la solubilité de minéraux. La dilution s'interprète facilement avec les phénomènes de complexation avec de la matière organique soluble. La dissolution d'un oxyde de Cu comme la ténorite pourrait être responsable d'une partie du Cu en solution. Les concentrations en solution de Pb et Zn ne concordent pas avec des équilibres thermodynamiques et sont vraisemblablement liées à des mécanismes de type sortion sur des oxydes de fer comme l'analyse minéralogique le suppose. Notons que la solubilité de Pb et Zn, éléments amphotères (Stum and Morgan, 1981), est fortement liée aux conditions de pH comme nous allons le voir avec la série d'essai ANC, ce qui explique la chute significative des quantités mobilisées. En ce qui concerne Ba, l'indice de saturation du sulfate de barium (aussi appelé barite ou barytine) atteste d'un équilibre thermodynamique. Notons d'ailleurs que la barite a été formellement identifiée au MEB. Les concentrations en Cr sont systématiquement inférieures aux limites de quantification (10$\mu$g/L), ce qui est en accord avec l'hypothèse que le Cr est essentiellement sous forme de chromites prises dans les verres primaires donc stabilisé dans les MIOM, hypothèse que l'ont peut tirer de l'étude minéralogique.

Globalement, la figure 4.2 montre que l'extrapolation linéaire des courbes d'évolution des concentrations en fonction du rapport L/S pour la détermination des concentrations de la solution interstitielle fonctionne très bien pour les espèces facilement mobilisables comme Na, K et Cl mais cette extrapolation conduit à des erreurs vis-à-vis de Ca et surtout $SO_4$, ce qui peut s'expliquer par des phénomènes cinétiquement lents au regard des résultats concernant le temps de mise en contact. Les normalisations par rapport aux chlorures et à la quantité de matériau lixivié traduisent différemment ce fait en indiquant un comportement essentiellement conservatif pour Na-K-Cl et un comportement contrôlé par un équilibre thermodynamique pour $SO_4$ (concentration en solution constante en faisant abstraction du point relatif à l'extraction des eaux interstitielles) et un comportement mixte pour Ca.

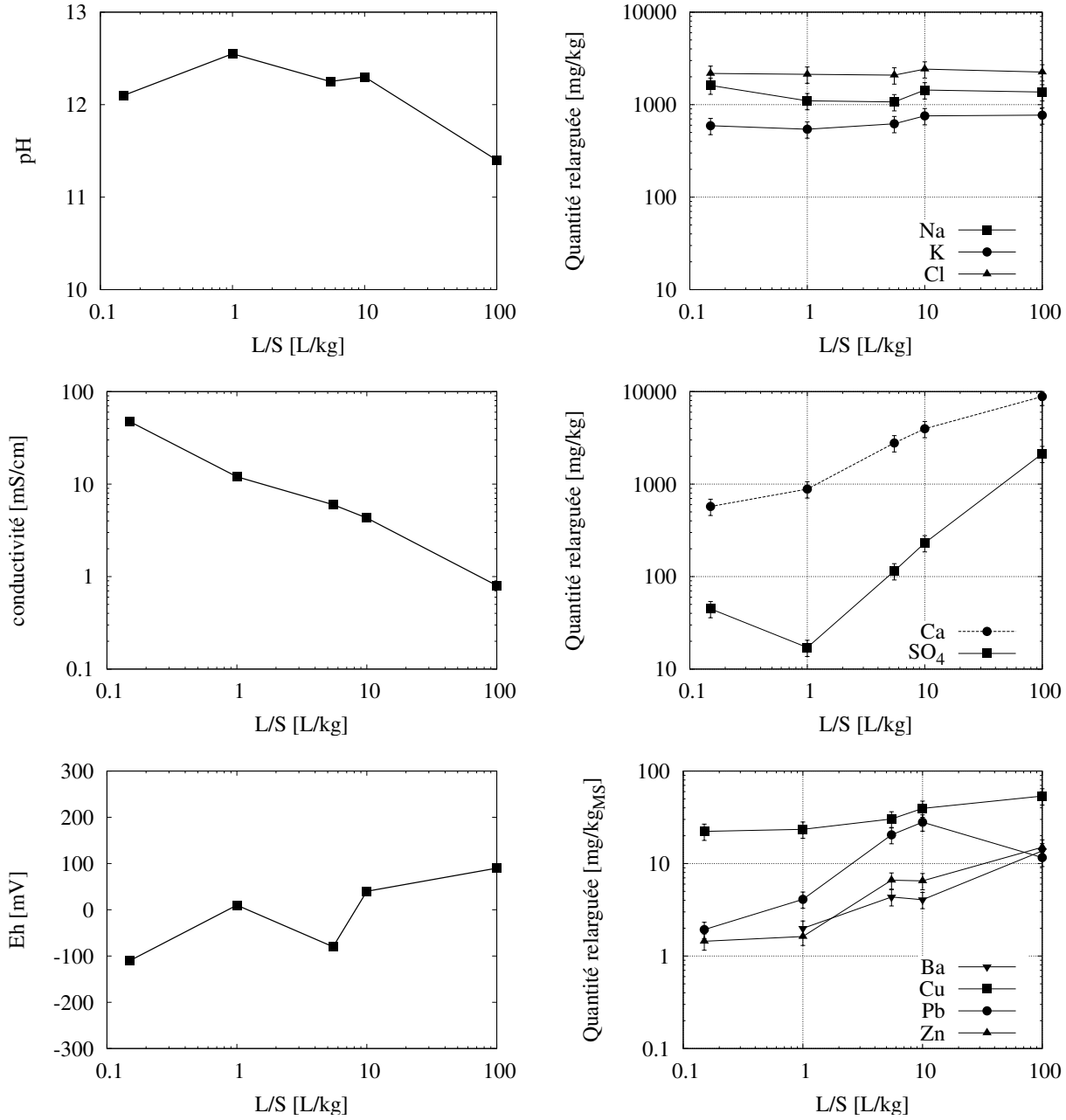


FIG. 4.2 – Influence de la quantité de solution lixiviante sur le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la mobilité des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn (batch de 48h, différents L/S = 0,15 - 1 - 5 - 10 - 100 L/kg$_{MS}$).

### 4.1.2 Influence du temps de contact

La modélisation des MIOM est généralement réalisée en considérant les minéraux en équilibre thermodynamique, hypothèse qui suppose une dissolution instantanée (ou suffisamment rapide par rapport au temps d'observation) des minéraux plongés dans une solution sous-saturée, et inversement la précipitation instantanée de minéraux lorsque la solution est sur-saturée. Les réactions de dissolution-précipitation peuvent dans certains cas être limitées par des cinétiques lentes comme c'est le cas des verres, qui, bien que thermodynamiquement instables, mettront des années voire des siècles pour se dissoudre. Ces cinétiques sont généralement liées aux surfaces de réaction et dépendantes de la température.

Le moyen choisi ici pour identifier les éléments liés à des processus limités cinétiquement a été de réaliser une série d'essais de lixiviation statique avec différents temps de contact (L/S = 5 L/kg$_{MS}$ ; t = 0, 5, 15, 30 in, 1, 48 168 h). L'objectif étant de déterminer un temps caractéristique de réaction, cette partie de l'étude n'est pas exactement une étude cinétique dans le sens de l'évaluation de constantes cinétiques, mais plutôt une étude de sensibilité au facteur temps. Tout comme la série précédente, les essais ont été réalisés sur du matériau frais non séché et non broyé.

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure 4.3. Le pH passe d'une valeur initiale de 11,9 à une valeur haute de 12,5 dans la première heure, et diminue ensuite progressivement vers un pH de 12,0 au bout d'une semaine. D'un point de vue mécanistique, il semble que la mise à l'équilibre rapide avec la portlandite, entre autres, soit suivie d'une période réactionnelle contrôlée par la cinétique, probablement la précipitation de phases secondaires hydroxylées (CSH, etc...). L'étanchéité des bocaux peut éventuellement être mise en cause, conduisant à une carbonatation secondaire du système par la diffusion de gaz carbonique atmosphérique (hypothèse suggérée notamment par la remontée du potentiel d'oxydo-réduction entre 48 et 168h). A noter, dans ce cadre, qu'un test de sensibilité du pH à l'ouverture des bocaux a montré une chute d'une demi unité à une unité pH en quelques minutes. La conductivité atteint la valeur de 5 mS/cm en une quinzaine de minutes et 6 mS/cm en 48 h, pour ensuite diminuer lentement autour de 5,5 mS/cm en fin de semaine. Cette évolution se compare bien avec celle du pH, soit une dilution quasi instantanée des eaux interstitielles suivie d'une dissolution de phases solides relativement rapide (de l'ordre de l'heure) puis une phase de précipitation contrôlée par les cinétiques intrinsèques des réactions de précipitation et/ou de l'apport exogène de $CO_2$(g).

D'une manière générale, les concentrations d'équilibre sont rapidement atteintes en solution pour des ions majoritaires (Na, K, Cl, Ca et $SO_4$), les variations observées au cours du temps étant relativement faibles. En ce qui concerne les ions mobilisables (Na, K et Cl), les quantités mobilisées sont obtenues dès la mise en contact du MIOM avec la solution du batch, ce qui confirme l'hypothèse d'une dilution instantanée de solution interstitielle non limitée par une diffusion intraporale. Le temps caractéristique de mise en équilibre pour les ions Ca et $SO_4$ est plutôt de l'ordre de 15 min, ce qui est largement suffisant pour modéliser les essais de lixiviation statiques (temps caractéristiques de l'ordre du jour), dynamiques (temps caractéristiques de l'ordre de l'heure) et les sites réels (temps caractéristiques de l'ordre du mois). Notons cependant la légère baisse des quantités en $SO_4$ dissoutes attribuable probablement à la précipitation de sulfoalumi-

nates secondaires (ettringite).

Mis à part Cu, les métaux semblent plus sensibles au facteur temps, même si les quantités mobilisées restent dans le même ordre de grandeur sur l'ensemble de la durée de l'essai. La concentration de Cu en solution est pratiquement constante, ce qui va dans le sens de l'hypothèse de complexation du Cu avec la matière organique extrêmement labile et dissoute dans la solution interstitielle. Le comportement du Ba paraît bien corrélé au comportement des sulfates ; la baisse de la concentration en sulfates implique l'augmentation de la concentration en Ba pour respecter l'équilibre thermodynamique avec la barite. Enfin, les comportements de Zn et Pb en fonction du temps semblent indiquer des phénomènes cinétiques, puisque les concentrations en solution sont en constante augmentation durant les 48 premières heure de l'essai. La légère baisse des concentrations au bout d'une semaine de lixiviation peut correspondre à une baisse du pH (éléments amphotères) ou à une stabilisation due à l'atteinte d'un équilibre thermodynamique.

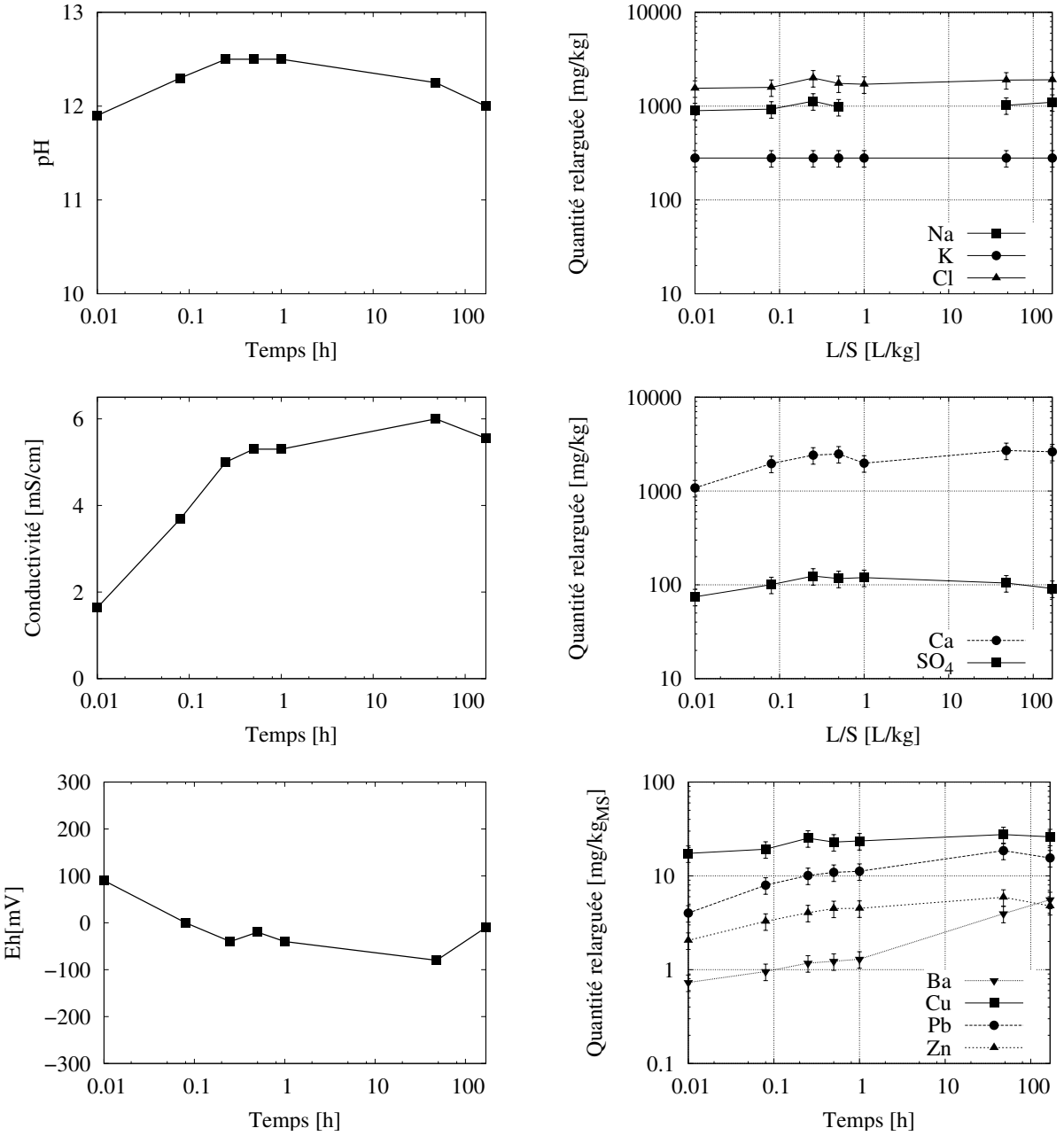


FIG. 4.3 – Influence du temps de lixiviation sur le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la mobilité des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn (batch réalisé à (L/S = 5L/kg$_{MS}$ et différents temps de lixiviation t = 0 - 0,08 - 0,25 - 0,5 - 1 - 48 - 168 h).

### 4.1.3 Influence du pH

Le pH est un élément clé influençant fortement les concentrations des éluats. Ainsi, une dernière série d'essais de lixiviation statique a été réalisée afin de quantifier la sensibilité au pH de la mise en solution des différents éléments et identifier la nature des phases minérales contrôlant les éléments dans différents domaines de pH.

Alors que ces deux premières séries ont été effectuées sur du matériau brut, la série suivante sera, au contraire, effectuée selon la procédure standardisée EN 14429 dite *Acid Neutralization Capacity, ANC* (Johnson et al., 1995), sur un matériau séché à 40 °C et broyé à 1 mm (L/S de 10L/kg$_{MS}$, 48h, pH ajusté par ajout d'acide nitrique ou de soude).

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure 4.4. Tout d'abord il est notable que le pH naturel (c'est à dire sans ajout d'acide ni de base) du matériau séché et broyé est maintenant de 11,1 alors qu'il était à 12,3 dans un batch identique réalisé sur du matériau frais. Comme nous le verrons après, ceci va fortement influencer le mobilisation élémentaire. L'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide indique qu'il faut 1,25 mol/kg$_{MS}$ d'acide pour neutraliser la solution lixiviante, ce qui, converti en eau de pluie à pH 5 (soit relativement acide), représente un volume de 1 250m$^3$/kg$_{MS}$. Chaque infléchissement de cette courbe peut être interprété comme un minéral tampon, le premier autour de 10 attribuable à l'ettringite ou les CSH, le second autour de 8 à la calcite. L'évolution de la conductivité en fonction du pH indique un minimum de mobilité au pH naturel des MIOM (sec) et des dissolutions importantes tant aux pH alcalins qu'aux pH acides. Le potentiel d'oxydo-réduction traduit à nouveau le caractère faiblement réducteur du matériau typique de milieu ayant peu de contact avec l'atmosphère. La mobilisation quasiment indépendante du pH observée pour Na, K et Cl confirme le caractère conservatif déduit pour ces éléments des deux séries d'essais statiques précédentes et l'hypothèse que la fraction majoritaire de ces éléments est associée à la solution interstitielle.

A l'ajout d'acide, les concentrations en Ca et $SO_4$ suggèrent que l'augmentation de conductivité est dans ce domaine de pH représentative de la dissolution des phases alcalines et de type cimentaire, notamment l'ettringite très soluble en milieux neutre et acide. Concernant les métaux, le caractère amphotère de Pb et Zn est illustré ici avec une solubilité décroissant avec l'augmentation du pH, atteignant un minimum, puis réaugmentant aux pH les plus basiques. Le Cu et le Ba s'avèrent globalement peu sensibles au pH.

Le pH a donc globalement une influence déterminante sur la mobilité de Ca, $SO_4$, Pb et Zn, ce qui s'explique par les domaines de stabilité de différentes espèces aqueuses et minéraux reportés avec les résultats analytiques pour l'ensemble des essais de lixiviation statiques sur la figure 4.5 pour Al, $SO_4$ et Pb. Ces diagrammes ont été réalisés via le code de calcul géochimique CHESS à partir de la base thermodynamique MINTEQ 3.12 adaptée comme indiquée au chapitre 6 dédié à la modélisation. Aux niveaux de pH basiques, l'équilibre thermodynamique avec l'ettringite semble selon ces diagrammes contrôler les concentrations en solution de Al et $SO_4$. A pH neutre ou acide, les sulfates sont sous-saturés par rapport aux minéraux considérés (gypse, monosulfoaluminate, ettringitte), tandis que l'équilibre avec les hydroxydes d'Al amorphes est respecté par le pH et les concentrations en Al. En ce qui concerne Pb, les équilibres thermodyna-

miques avec les hydroxydes et hydroxychlorures de Pb sont respectés à pH basique (figure 4.5), tandis qu'à pH neutre ou acide, les concentrations en Pb sont symptomatiques d'une sous-saturation par rapport aux minéraux considérés (anglésite, litharge, cerussite, hydrocerussite, hydroxyde, hydroxychlorure). Ceci pourrait impliquer pour l'étape de modélisation des résultats de simulation corrects pour les concentrations en Pb et $SO_4$ en milieu basique et une limitation du modèle pour les milieux neutres ou acides où les concentrations seront surestimés.

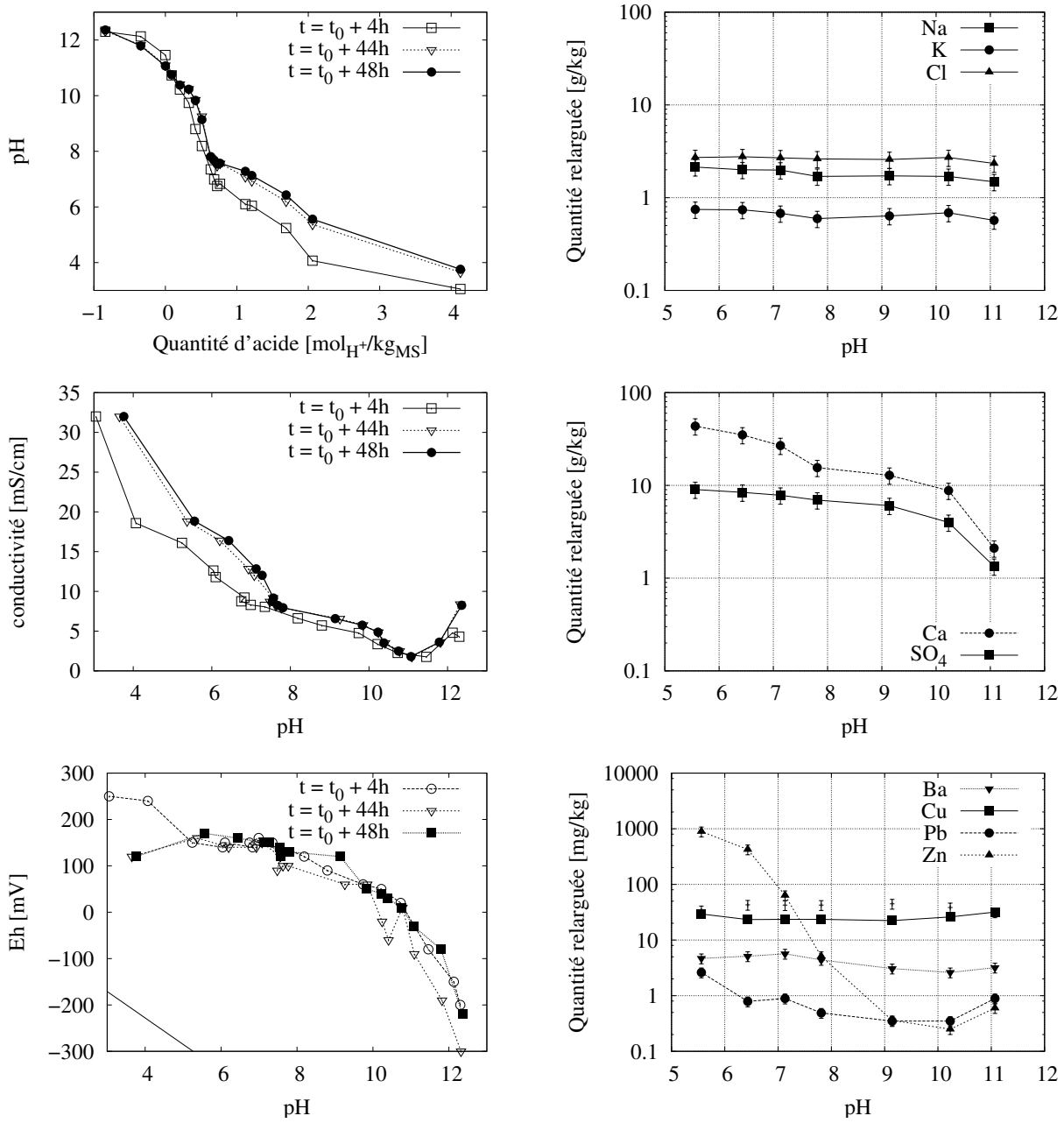


FIG. 4.4 – Capacité tampon des MIOM et influence du pH de solution lixiviante sur la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la mobilité des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn (batchs réalisés sur MIOM sec à (L/S = 10 L/kg$_{MS}$ et temps de lixiviation t = 48 h).

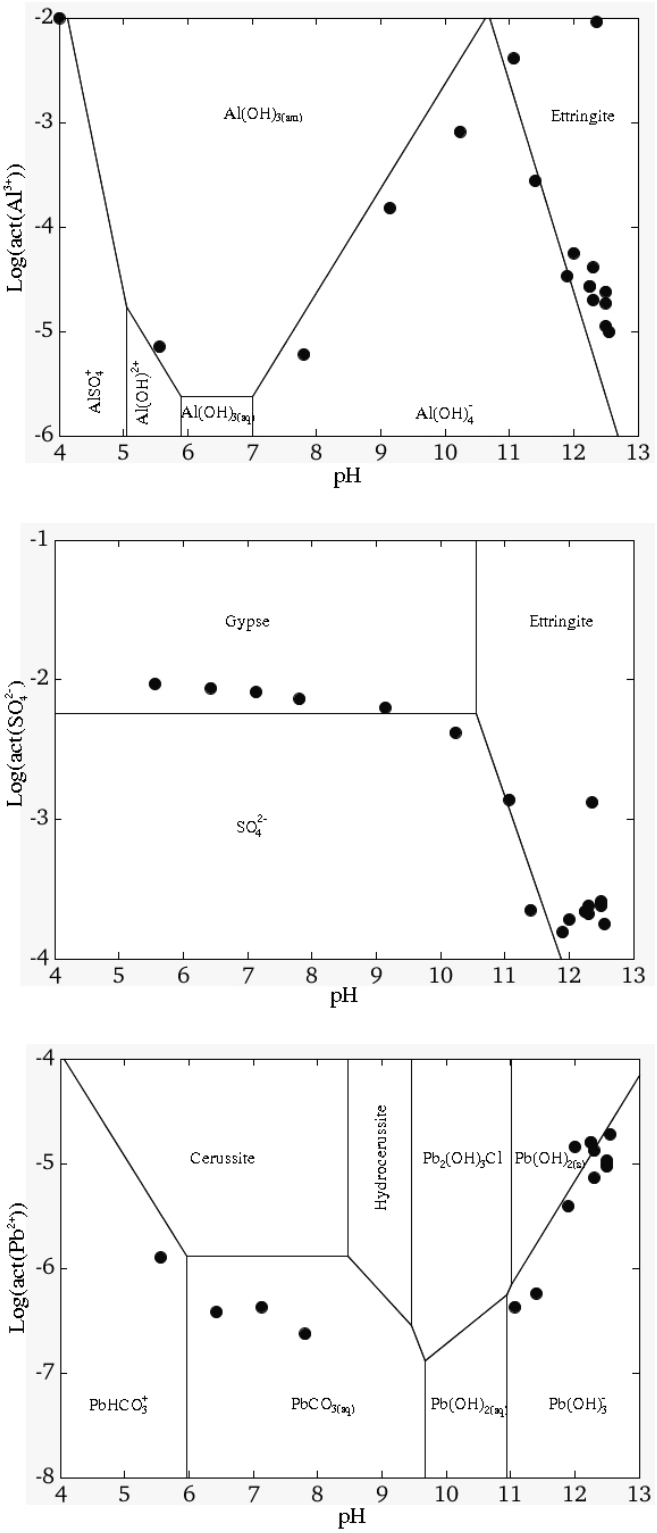


FIG. 4.5 – Domaine de stabilité en fonction du pH des espèces aqueuses et minéraux influents sur la mobilité de Al, $SO_4$ et Pb ; les résultats expérimentaux de l'ensemble des essais de lixiviation statique sont représentés sur ces diagrammes de solubilité (CHESS).

Tab. 4.1 – Influence du broyage et du séchage d'un échantillon MIOM sur le pH, la conductivité et les concentrations dans un test de lixivition statique (48 h et L/S = 10 L/kg$_{MS}$).

| Eléments | Echantillon brut | Echantillon broyé[a] | Echantillon broyé et séché |
|---|---|---|---|
| pH | 12.3 | 11,3 | 11.1 |
| Conductivité (mS/cm) | 4.3 | 2,6 | 1.8 |
| *en mg/L* | | | |
| Al | 1,1 | n.a. | 111 |
| Ca | 396 | n.a. | 210 |
| Na | 144 | n.a. | 148 |
| Cl | 242 | n.a. | 234 |
| $SO_4$ | 23,1 | 292 | 134 |
| *en µg/L* | | | |
| Ba | 384 | n.a. | 319 |
| Cu | 3685 | n.a. | 3144 |
| Pb | 2740 | 396 | 89 |
| Zn | 628 | n.a. | 60 |

(*a*) : t = 16h seulement
n.a. : non analysé.

**Note : Mise en évidence de l'impact des étapes de broyage et de séchage sur les concentrations élémentaires**

Nous terminerons cette subsection consacrée aux essais de lixiviation statique par un commentaire sur l'influence des étapes de broyage et de séchage (à une faible température de 40 °C pourtant) sur le comportement du MIOM à la lixiviation. Il s'agit de comparer les résultats de lixiviation pour un MIOM brut (série sur l'influence de L/S), un MIOM broyé uniquement (selon la norme NF X31 210) et un MIOM broyé et séché (ANC) à un L/S de 10L/kg$_{MS}$. La comparaison des résultats du tableau 4.1.3 est éloquente puisque sont visibles des différences flagrantes sur le pH et sur la conductivité (deux fois plus faible sur MIOM sec) et, par voie de conséquence, sur la mobilité d'éléments sensibles au pH tels $SO_4$ et surtout Pb et Zn (plusieurs ordres de grandeurs de différence). Le pH plus faible du MIOM prétraité (broyage ou séchage) résulte d'une carbonatation accentuée par la mise en contact avec l'atmosphère des particules de portlandite ou autres phases alcalines. Les essais de lixiviation statique n'ont pas pour vocation de coller à la réalité d'un scénario, mais ce constat laisse perplexe au regard du fait que la plupart des instituts de réglementations s'accorde avec les scientifiques en considérant le broyage comme gage de représentativité.

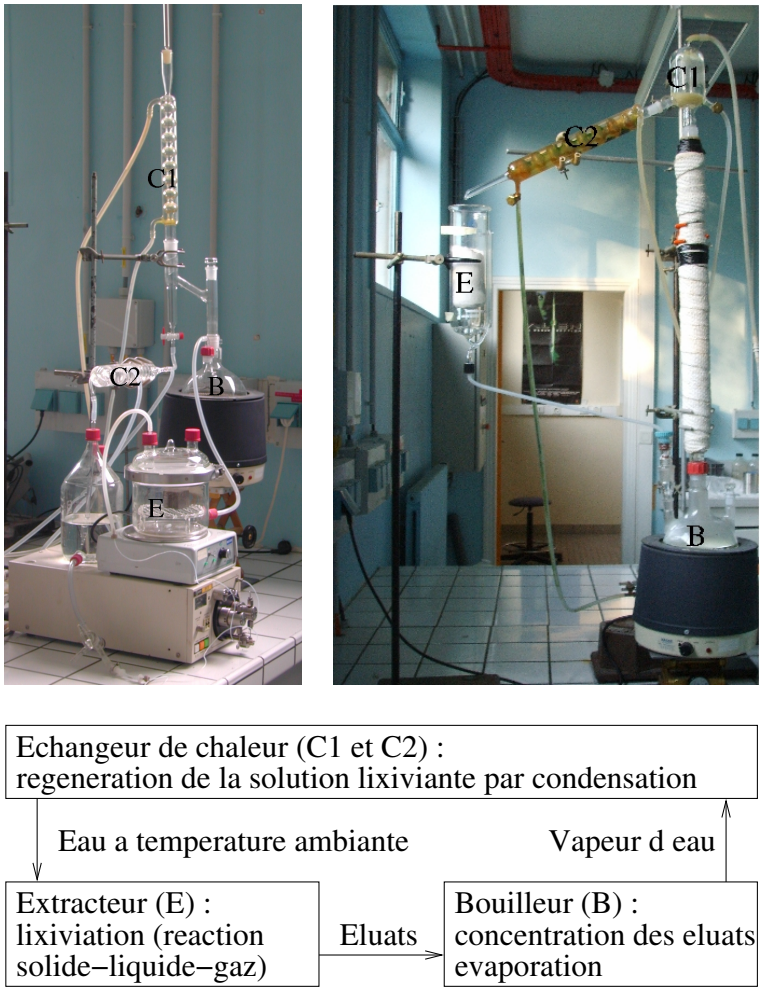


FIG. 4.6 – Photographie et schéma des dispositifs de lixiviation dynamique, fermé à gauche et ouvert sur l'atmosphère à droite (dispositif dit de Soxhlet modifié Badreddine and Lejeune (2002) ; les notations correspondent à l'extracteur (E), lieu de la lixiviation, au bouilleur (B) pour la collecte et la concentration des éluats, à un premier échangeur de chaleur (C1) régulant le débit de la solution lixiviante et à un second (C2) régulant la température.

## 4.2 Essais de lixiviation dynamiques

### 4.2.1 Principe

Deux lixiviations dynamiques basées sur le principe d'extraction Soxhlet (Pedro and Berrier, 1966) utilisé pour l'altération hydrothermale des roches ont été réalisées dans cette étude. Utilisé dans d'autres études de caractérisation de déchets ou de matrices cimentaires (Humez, 1999; Badreddine and Lejeune, 2002; Davranche et al., 2003; Chaurand, 2006), ce type de dispositif est une lixiviation dynamique qui permet la mise en contact de grands volumes de solution lixiviant avec le matériau étudié par recirculation

d'eau et tout en améliorant la sensibilité des analyses par concentration des éluats. L'objectif est d'accélérer le vieillissement du matériau solide et de quantifier la libération des éléments en fonction du temps.

Le principe de fonctionnement des deux essais de lixiviation dynamiques réalisés sur 170 jours est le suivant :

1. la lixiviation est réalisée sur 150 g de MIOM frais (dans un manchon de cellulose) avec un débit d'eau de 250 ml/h (soit en terme de L/S un débit de 2 L/h/kg$_{MS}$ dans l'extracteur (noté E sur le schéma de la figure 4.6) ;
2. les éluats sont dirigés vers le bouilleur (B) pour y être concentrés par évaporation ;
3. l'eau évaporée est condensée dans l'échangeur de chaleur (noté C1) servant de régulateur de débit et portée à température ambiante dans l'échangeur noté C2 avant de réalimenter l'extracteur ;
4. le système est arrêté périodiquement (pour cette étude 3 h, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56 j après le début de l'expérience puis tous les mois jusqu'à six mois) pour recueillir les éluats et remettre les 1500 mL de solution lixiviant (eau distillée).

La différence entre les deux essais réside dans le fait qu'une des lixiviations a été réalisée sur un MIOM immergé en permanence (agitation et condition hydrique saturée, fermée sur l'atmosphère) tandis que pour l'autre, un système de siphon a été mis en place sur l'extracteur pour réaliser des cycles d'ennoyage/ressuyage (saturation/désaturation du matériau ouvert sur l'atmosphère) mimant la pluviométrie ou les cycles saisonniers. L'enjeu est ici de comparer les résultats issus des deux essais pour évaluer l'influence de la carbonatation avec le $CO_2$ atmosphérique.

A chaque prélèvement, le pH, la conductivité et le potentiel d'oxydo-réduction sont mesurés dans l'éluat concentré dans le bouilleur et prélevé pour analyse, ainsi que dans l'extracteur afin de connaître la qualité des eaux en contact avec le matériau (ce sont ces valeurs qui sont reportées sur les graphiques de la figure 4.7). La même procédure analytique que pour les essais de lixiviation statique est mise en place pour analyser les compositions chimiques des éluats prélevés dans le bouilleur.

### 4.2.2 Qualité des éluats

Les mêmes niveaux de pH que lors des essais de lixiviation statique sont atteints en début d'expérimentation témoignant du caractère alcalin des MIOM (figure 4.7). Les valeurs de pH correspondant à l'essai en condition fermée vis à vis de l'atmosphère sont, pendant les 100 premiers jours d'expérimentation, supérieures de 0,5 à 1 unité pH à ceux mesurés dans l'essai ouvert vis à vis de l'atmosphère. En fin d'expérience, le pH en milieu ouvert reste aux alentours de 8 alors qu'en milieu fermé le pH est plus proche de la neutralité. Ceci est symptomatique d'une carbonatation dans l'expérience en milieu ouvert, carbonates qui ne sont toujours pas lessivés après 150 j en milieu ouvert, alors qu'ils ne contrôlent plus le pH de la solution en milieu fermé. Il y a dans les deux cas une nette atténuation du caractère alcalin des MIOM.

En début d'expérimentation, la conductivité est de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées dans les essais statiques. Elle chute rapidement pour se stabiliser tout en diminuant

le long de l'expérience, pour atteindre des valeurs très faibles ($\leq 20\mu$S/cm) témoignant de lixiviats très peu chargés. Cette évolution n'est pas marquée par des différences notables entre les deux essais.

Les valeurs de potentiels d'oxydo-réduction mesurées en condition ouverte vis à vis de l'atmosphère sont légèrement plus élevées que celles mesurées en condition fermée. La proximité des résultats issus des deux essais pour ces paramètres globaux nous a conduit à ne réaliser, comme on le verra par la suite, les analyses que sur un des deux essais, l'essai de Soxhlet modifié.

Les données relatives à l'essai de soxhlet modifié (milieu ouvert) sont reportées sur la figure 4.7. De manière générale, la mobilité élémentaire est caractérisée par une phase intense en début de lixiviation qui s'amortit ensuite rapidement, exception faite pour $SO_4$ qui n'est pas concerné par la phase de mobilisation intense (le comportement de Si non montré ici est également très différent de cette tendance). La phase de mobilisation intense initiale correspond à des mécanismes de dilution d'eau interstitielle ou de dissolution rapide de minéraux thermodynamiquement instables. La phase de mobilisation plus modérée qui caractérise la fin d'expérimentation est représentative de phénomènes plus lents comme le maintien d'équilibre thermodynamique par dissolution de minéraux ou une limitation relative à des cinétiques de réaction de dissolution lente.

Les concentrations en Cl et K confirment leur comportement conservatif puisque la quasi totalité de la mobilisation est effectuée dans les premières 24h (le fait que ce ne soit pas le cas dans les premières 3h provient sans doute de limitation diffusive due au manchon utilisé). Globalement conservatif, le comportement de Na est *in fine* significatif de la dissolution lente (limitée thermodynamiquement ou cinétiquement) d'un minéral ou de la verrerie borosilicatée utilisée (en effet, on a mesuré 8 fois plus de B dans les éluats que la teneur initiale des MIOM, ce qui ne laisse aucun doute sur l'apport de la verrerie concernant B et probablement Na).

En ce qui concerne Ca, le changement de pente des courbes est moins brutal que pour Na, K ou Cl, ce qui prouve que la proportion de Ca labile est plus faible et que d'autres phénomènes entrent en jeu. On peut noter l'absence de fraction conservative pour les $SO_4$ puisque les premiers éluats ne sont que faiblement chargés. Après les différences des premiers jours de lixiviation, des similitudes de comportement sont notables pour ces deux éléments.

A l'instar du Ca, le comportement des métaux atteste d'un mélange d'une fraction labile et d'une fraction liée à un phénomène lent. Après donc une phase initiale de l'ordre d'une semaine caractérisée par la dissolution d'une grosse proportion de la quantité totale mise en solution, les courbes de mobilisation de Cu et Ba s'amortissent fortement sans toutefois s'annuler. Les concentrations de Pb et Zn sont souvent en deçà des seuils de détection, ce qui complique l'exploitation des résultats. Le comportement de Pb et Zn est assez inconstant avec des variations de flux attribuables à des dysfonctionnements accidentels (passage en condition immergée...).

D'une manière générale, les proportions mobilisées, du même ordre de grandeur que celle mobilisées en lixiviation statique sont négligeables par rapport au contenu initial des MIOM, sauf en ce qui concerne Cl et $SO_4$. Ces faibles quantités ne permettent pas

de réaliser le bilan de matière sur le solide.

### 4.2.3 Evolution des MIOM soumis à la lixiviation

D'un point de vue macroscopique, aucune modification d'aspect et de texture n'a été observée sur les MIOM soumis à la lixiviation. Un comptage en microscopie optique effectué sur une centaine de grains submillimétriques (figure 4.9) révèle que la phase scoriacée est moins présente sur les MIOM soumis à lixiviation, ce qui semble être dû à l'intensité de l'écoulement intergranulaire engendrant un entrainement physique de cette phase du fait de sa faible cohésion.

Du point de vue de la composition chimique (figure 4.8), les teneurs élémentaires des MIOM avant et après lixiviation sont du même ordre de grandeur. La comparaison des résultats révèle un appauvrissement léger en Ca et Si, et plus important en ce qui concerne S, appauvrissement en S qui peut être interprété comme la mobilisation de 80% des sulfates. L'enrichissement en Fe et métaux (Cu, Pb et Zn) n'est qu'apparent puisqu'il doit être pondéré par le départ de matière (non mesuré). Il peut aussi être dû à l'échantillonnage, puisque le bilan de matière réalisé en considérant Fe conservatif indique un ordre de grandeur de 45% de matière lixiviée, ce qui semble exagéré. Malgré ce bilan de masse, les métaux Cu, Pb et Zn semblent globalement stabilisés au sein des MIOM puisque l'accroissement des teneurs mesurés est identique à celui de Fe, conservatif dans les conditions de potentiel d'oxydo-réduction de l'essai. Les analyses chimiques semi-quantitatives de la phase scoriacée et des fractions fines réalisées en $\mu$-XRF (figure 4.11) confirment ces tendances en ce qui concerne Ca, S et Fe, tendance qui est moins prononcée pour les métaux dont les teneurs restent très similaires à celles mesurées sur le MIOM non soumis à lixiviation, ce qui peut être interprété comme une mobilité plus prononcée des métaux pour les fractions fines et la phase scoriacée.

Les diffractogrammes réalisés sur un échantillon moyen avant et après lixiviation (figure 4.10) sont également similaires. On notera cependant, qu'au vu des hauteurs relatives des pics de diffraction de la calcite et du quartz, l'échantillon lixivié semble moins carbonaté que l'échantillon initial. L'identification de marques d'altération spécifiques à la lixiviation est cependant délicate puisque des figures d'altération ont été observées sur les MIOM maturés non soumis à lixiviation. Par exemple, les figures de dissolution de verre (image MEB de la figure 4.12a) ou de cristallisation secondaire d'oxyde ou d'hydroxyde de fer et d'aluminium le long des fissures (image en microscopie métallographique de la figure 4.12b) proviennent de l'altération atmosphérique ayant lieu lors de l'étape de maturation des MIOM en IME. Ces marques d'altération antérieures aux essais de lixiviation rend délicate l'identification d'altérations spécifiques à la lixiviation.

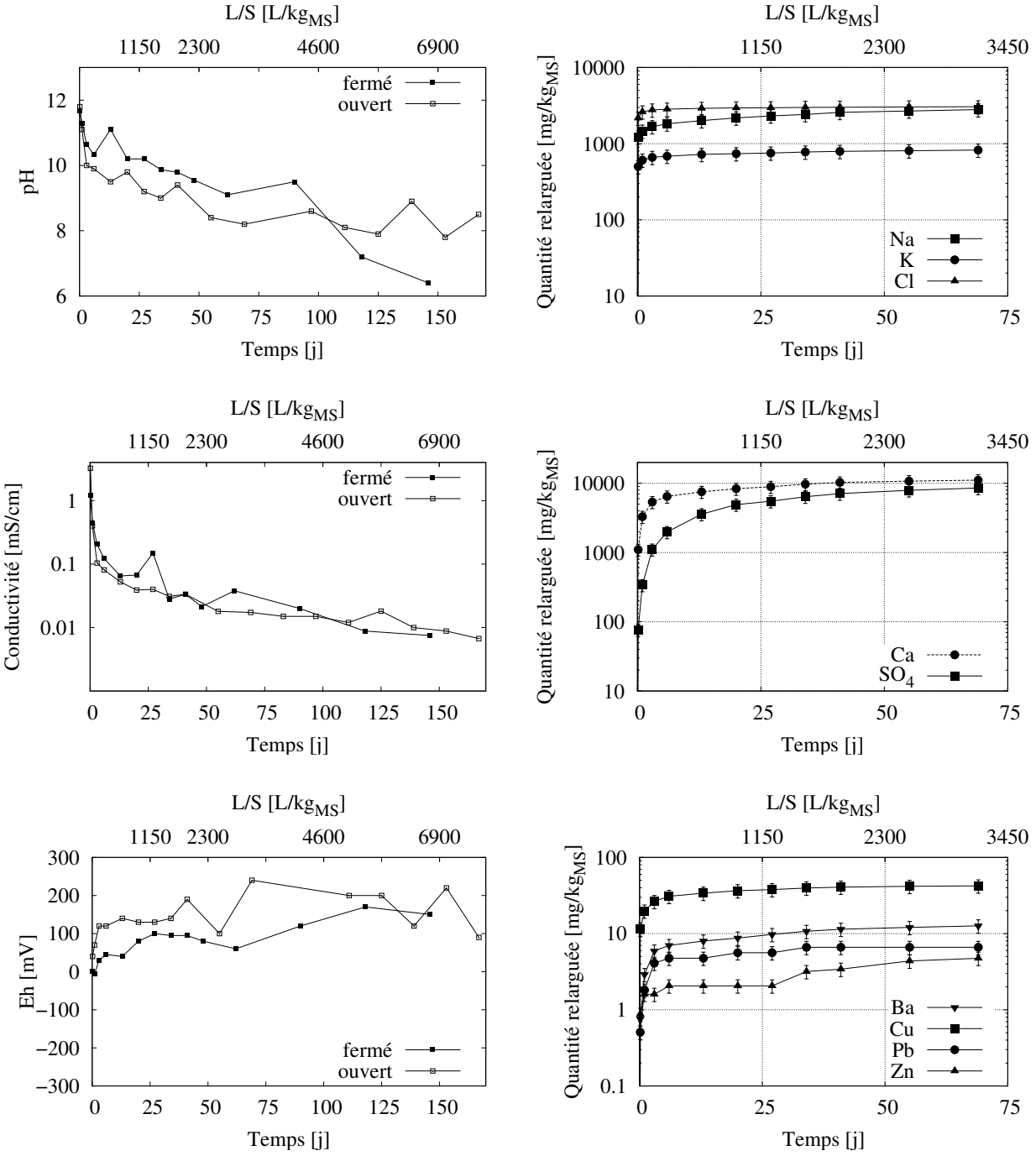


FIG. 4.7 – Évolution en fonction du temps des paramètres globaux de la solution lixiviante, pH, conductivité électrique et potentiel d'oxydoréduction pour les deux essais de lixiviation dynamiques (ouvert et fermé), et de la quantité mobilisée cumulée des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn pour l'essai de Soxhlet modifié (ouvert) sur les 60 premiers jours.

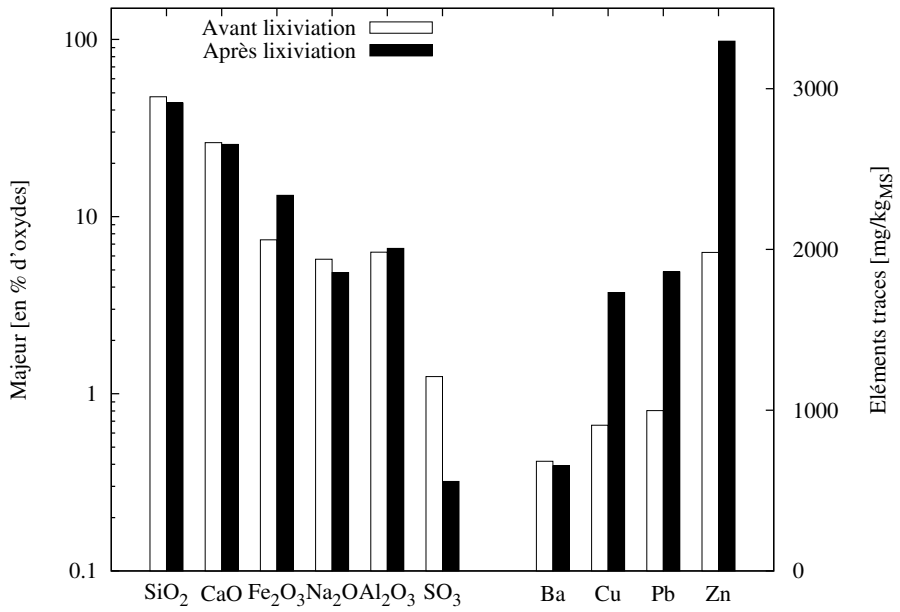


FIG. 4.8 – Analyse chimique globale du MIOM avant et après lixiviation en Soxhlet modifié (mesure ICP).

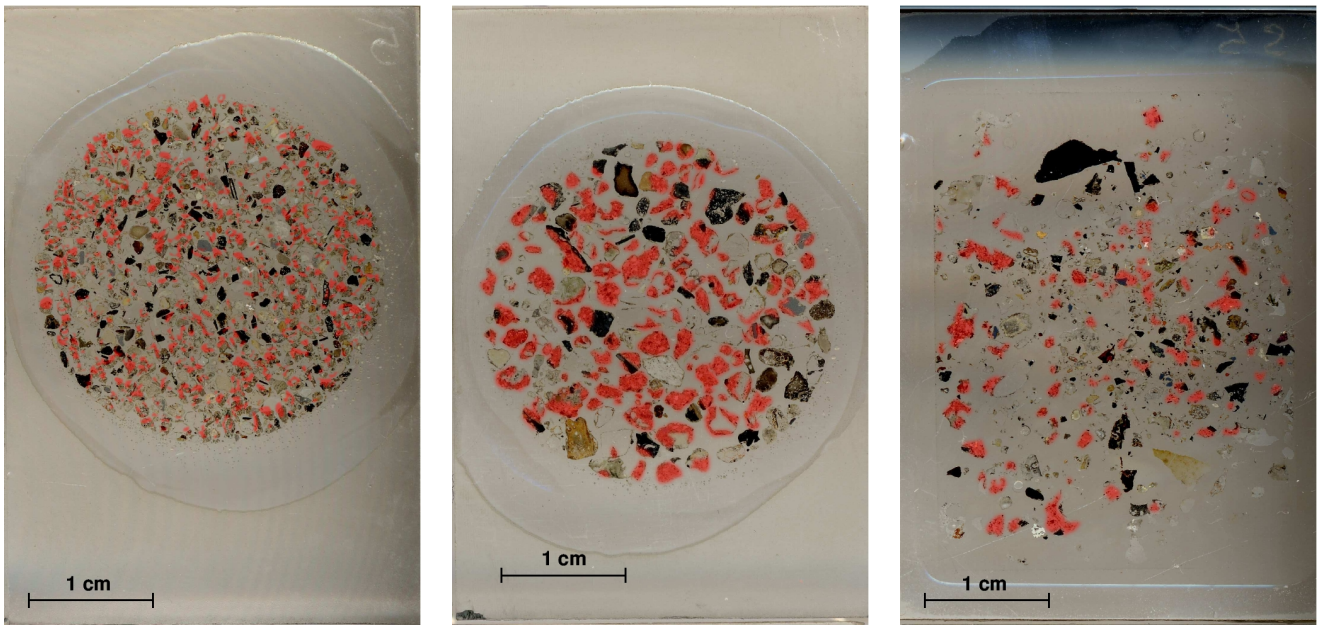


FIG. 4.9 – Mise en évidence de la disparition de la phase scoriacée (peinte en rouge après observation en microscopie optique) par comparaison de lame mince avant lixiviation des fractions 0,1-0,5mm (a) et 0,5-1mm (b) et après lixiviation de la fraction 0,1-1mm (c).

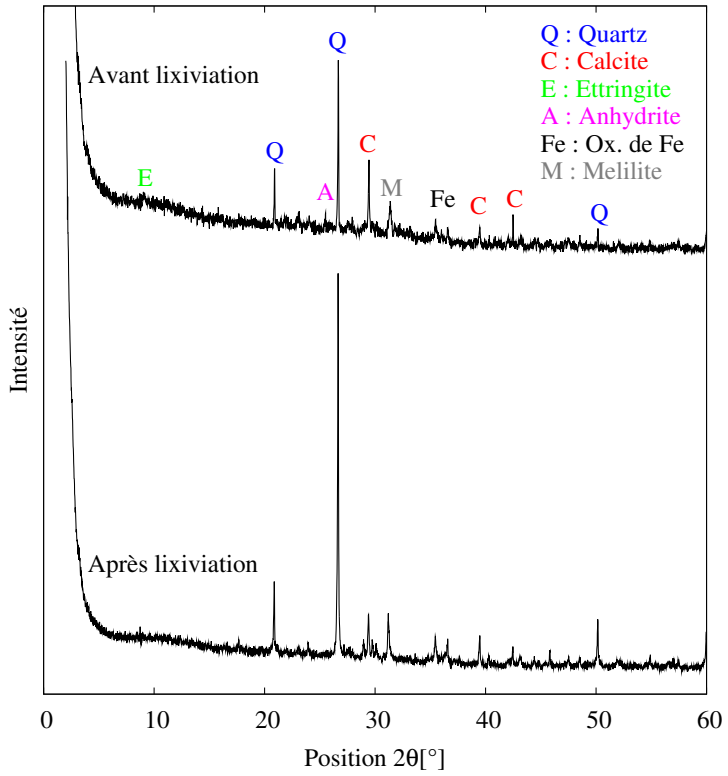


FIG. 4.10 – Diffractogrammes de l'échantillon global avant et après lixiviation (mesure EMP).

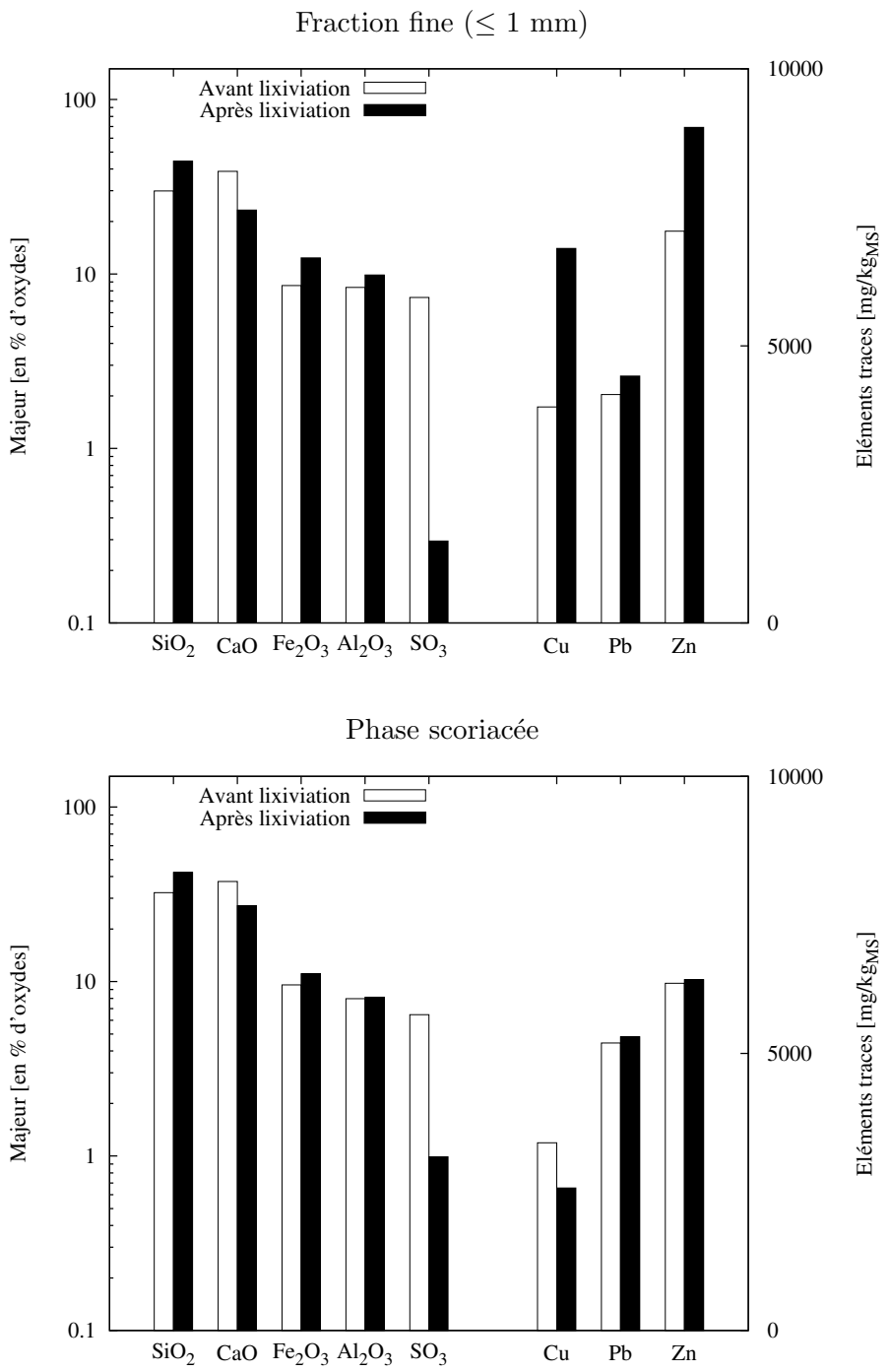


FIG. 4.11 – Analyse chimique semi-quantitative par $\mu$XRF de la fraction fine $\leq$ 1 mm et de la phase scoriacée avant et après lixiviation en Soxhlet modifié.

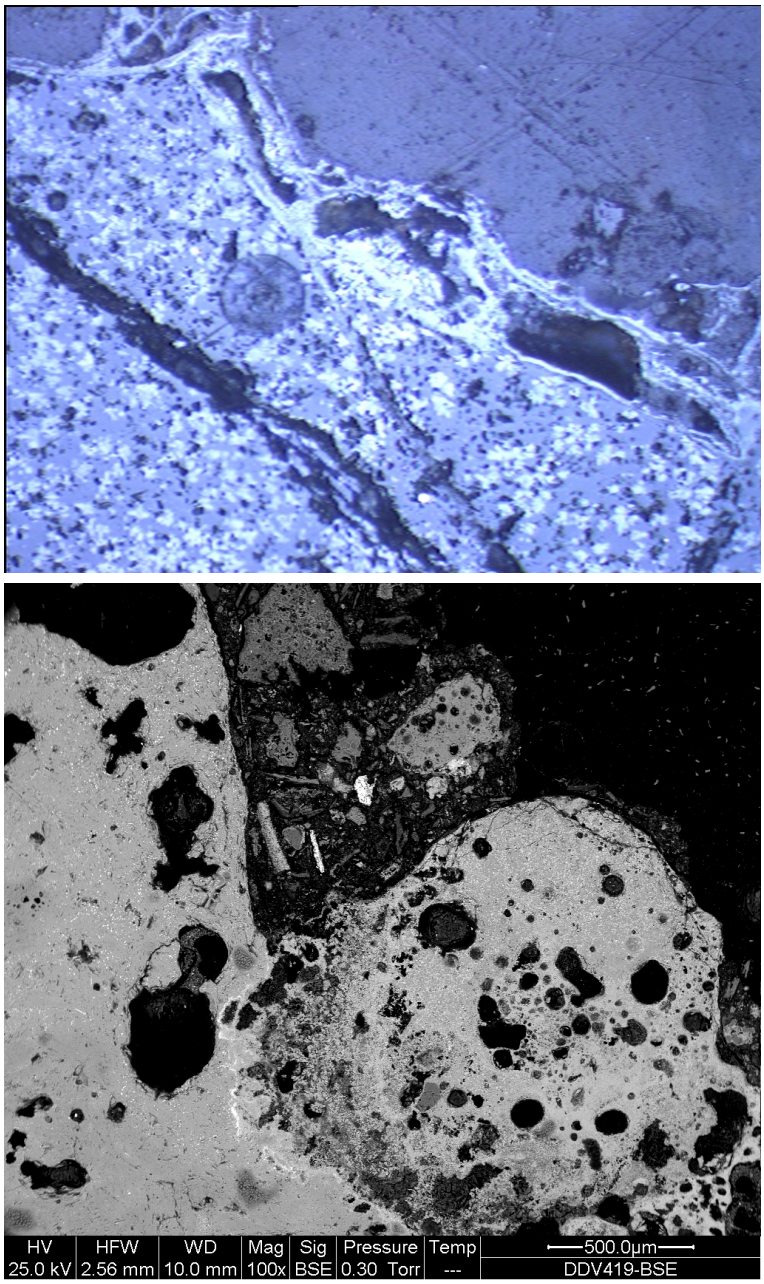


FIG. 4.12 – Photographie de cristallisation d'hydroxydes de fer ou d'aluminium observée en bordure de grain au microscope métalographique (a) et figure de dissolution de verre observé au MEB (b), avant lixiviation.

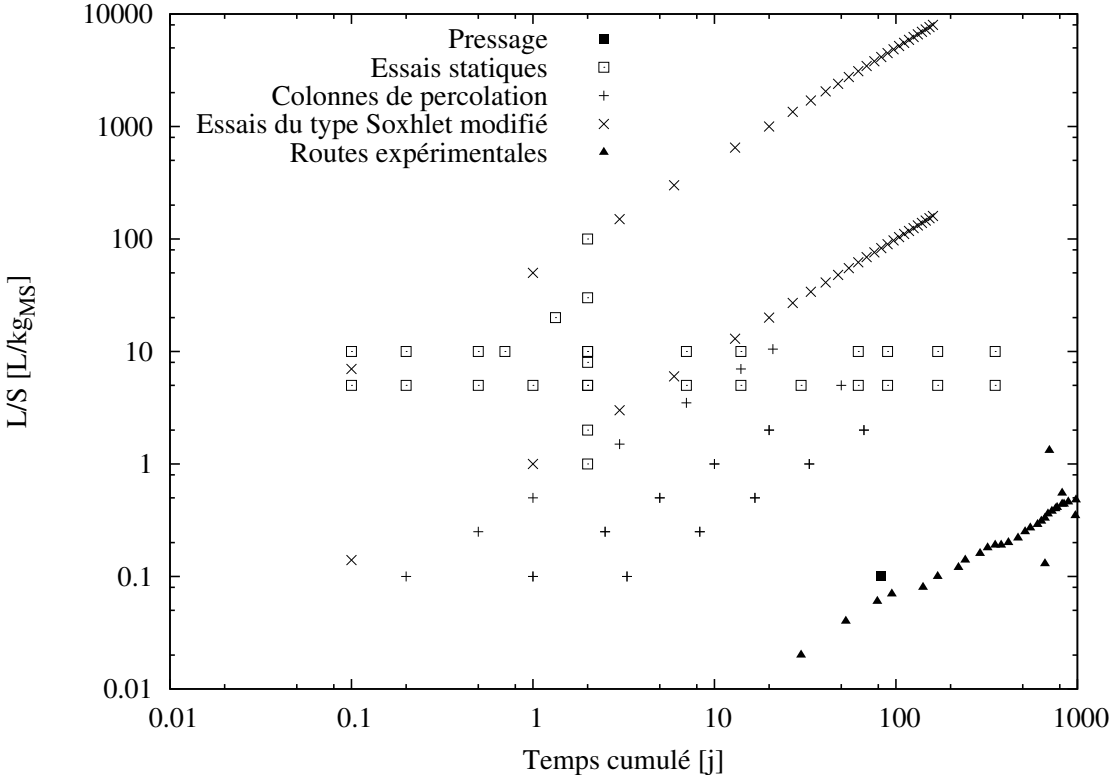


FIG. 4.13 – Comparaison d'essais de lixiviation et de sites routiers (Bruder-Hubscher et al., 2002; Delville, 2004; Hjelmar et al., 2007; Dabo et al., 2008a) au regard du temps d'altération (ou de contact MIOM/solution) et du rapport liquide sur solide L/S (ou de rapport solution sur surface réactive indirectement).

## 4.3 Conclusion

En ce qui concerne les essais de lixiviation statique, cette étude n'apporte pas de nouveauté par rapport à l'étude de Dijkstra et al. (2006). La sensibilité de la mobilisation élémentaire au facteur temps est contrairement au facteurs pH et L/S relativement faible, sauf en ce qui concerne les sulfates et leur contre-ion métalique Ba. La modélisation de ces essais de lixiviation statique par une approche thermodynamique devrait donner des résultats tout à fait satisfaisants, du fait de la proximité des équilibres thermodynamiques des minéraux considérés. Le pH joue par contre un rôle déterminant sur la mobilité de tous les éléments non labiles. Les étapes de séchage et broyage pourraient en concéquence être remise en question pour l'élaboration de nouvelles réglementations puisqu'elles influent sur le pH via la carbonatation ; leur impact sur les concentrations en métaux est très important (différence de plusieurs ordres de grandeur).

Concernant l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié, cette étude semble indiquer une relative stabilité des métaux dans les MIOM et une mobilité assez faible, après une phase de dilution de l'eau interstitielle de quelques jours. La déstabilisation

des sulfates est confirmée par l'allure des courbes de concentration comme par l'analyses des teneurs élémentaires. L'altération par ce système semble toucher majoritairement la phase scoriacée. La carbonatation est à l'évidence limitée dans cet essai malgré l'ouverture sur l'atmosphère, ce probablement en raison des flux de lixiviats importants empêchant toute précipitation de calcite.

Comme le montre la figure 4.13, les différences, en particulier des conditions hydrodynamiques, entre une lixiviation dynamique en laboratoire de type Soxhlet modifié avec des débits de l'ordre de la dizaine de L/kg/j et les scénarios de valorisation réels avec des rapports L/S atteignant à peine 1 L/kg$_{MS}$ en 3 ans (Drouadaine et al., 1997; Delville, 2004; Lidelöw and Lagerkvist, 2007; Lind et al., 2008) rendent une extrapolation des résultats de laboratoire hasardeuse. En effet, avec de telles différences de temps de séjour de la phase liquide entre les deux systèmes, il est difficile de considérer le même type d'altération notamment pour des réactions à cinétique lente comme la dissolution des verres. Aussi, n'est-il pas étonnant de trouver des mécanismes d'altération du type entraînement de particules avec les débits élevés rencontrés dans les dispositifs du type Soxhlet, et des néoformations d'oxy-hydroxydes ou de dissolutions de phases vitreuses dans le cas de scénarios réels (maturation ou valorisation en technique routière), où la phase liquide séjourne longtemps en contact des MIOM tout en conservant probablement longtemps son caractère agressif (en particulier la basicité vis à vis des verres en situation de maturation).

# 5 Étude d'une route expérimentale de 10 ans

*Pour tous les fair'taire, y a vraiment qu'une façon,*
*Les envoyer faire un p'tit tour au charbon.*
*Sur l'piano d'massacre, d'la réalité, ils touch'raient du doigt la purée.*
**Lucien Ginzburg**

## Sommaire


**5.1 Description du site** . . . . . **81**
**5.2 Percolats routiers** . . . . . **84**
5.2.1 Hydraulique du système . . . . . 84
5.2.2 Qualité des eaux . . . . . 86
**5.3 Évolution des MIOM in situ** . . . . . **92**
**5.4 Conclusion** . . . . . **94**


L'ÉLABORATION d'un modèle géochimique de MIOM et notamment sa validation ne prend tout son sens que si, en plus de concorder avec les données issues de caractérisation ou d'essais de lixiviation, les simulations peuvent également être appliquées à des sites réels caractérisés par des échelles de temps et d'espace différentes de celle du laboratoire. De plus, l'évaluation de l'impact environnemental en scénario de valorisation en technique routière nécessite un retour d'expérience significatif, notamment en terme de temps d'expérimentation.

A cette effet, ce chapitre 5 présente les données issues du suivi d'une chaussée (Hérouville) construite avec des MIOM et instrumentée pour récupérer les percolats routiers. Le suivi couvre une période de 10 ans, ce qui compte tenu de la durée de vie de tel ouvrage commence à devenir significatif. De plus, des investigations ont été menées sur des mâchefers prélevés dans la sous-couche routière, afin d'évaluer d'éventuelles modifications après 10 ans d'utilisation par comparaison avec les MIOM caractérisés aux chapitres 3 et 4 (l'hypothèse sous-jacente étant que les MIOM produits au moment de la construction du site sont similaires à ceux produits aujourd'hui par la même IME).

## 5.1 Description du site

En 1997, à l'occasion de la construction d'un rond-point sur la commune d'Hérouville (95) dont la structure comprenait une couche de mâchefers traités au liant hydraulique commercialisés par la Société Paridu Letourneur (aujourd'hui filiale d'Eurovia) sous la marque "Scorcim C", cinq sections de route ont été instrumentées afin de récupérer les percolats routiers et évaluer ainsi l'impact environnemental de l'utilisation de trois formulations à base de mâchefers : du MIOM non traité commercialisé sous le nom Scorgrave et qui correspond au matériau étudié précédemment (chapitres 3 et 4), du Scorcim C qui est un Scorgrave traité au liant hydraulique (7% de liant et d'additifs) et du Scormousse qui est un scorgrave traité au liant hydrocarboné (4,5% de mousse de

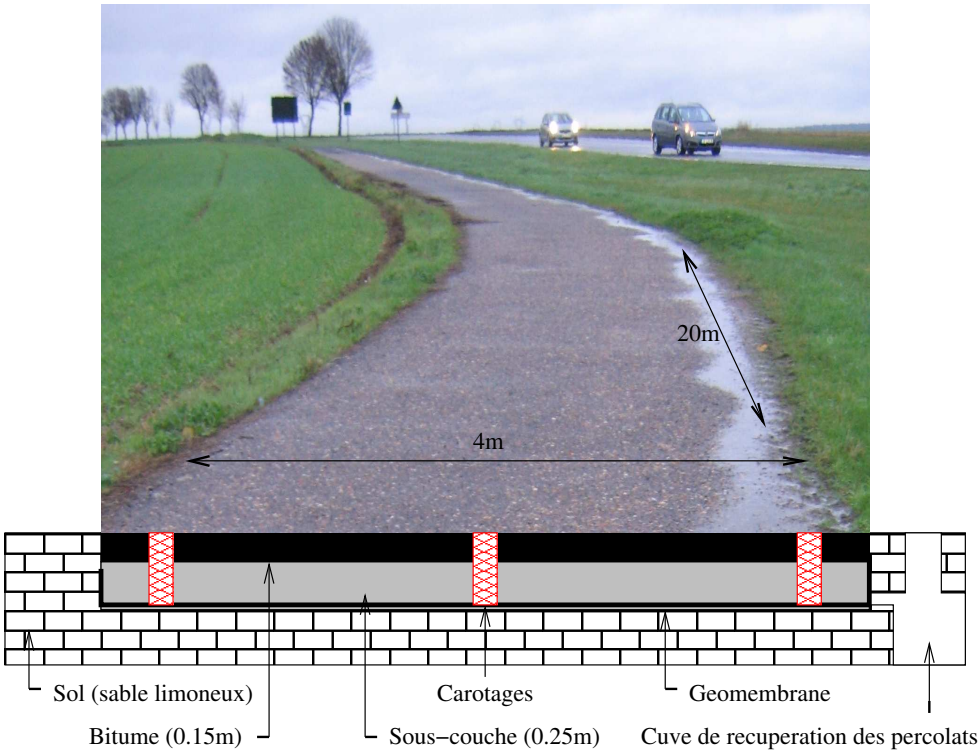


FIG. 5.1 – Photographie et schéma en coupe de la section de route instrumentée.

bitume et 1% d'additifs). Le suivi mensuel des trois premières années de l'ensemble des sections (1997-2000), réalisé par l'Inéris et Eurovia, a donné lieu à un certain nombre de publications lors de congrès ainsi que dans des revues techniques françaises (Drouadaine et al., 1999; Bartet et al., 2000; Bartet and Drouadaine, 2001; Badreddine et al., 2003; Drouadaine and Badreddine, 2003). En ce qui concerne la présente étude, seules deux des cinq sections ont été suivies sur une année (2007-2008), à savoir la section testée comprenant du Scorgrave et la section de référence comprenant une grave calcaire non traitée calibrée à 0-31,5 mm qui présente des similitudes de granulométrie, de surface spécifique et de domaine d'emploi que le Scorgrave.

Située sur une voie agricole, la route est une chaussée à très faible trafic puisque moins de 10 véhicules par jour ont été dénombrés (dont des engins agricoles poids lourds). Chaque section contient environ 40 tonnes de matériau pour un volume de 20 $m^3$ et une superficie de 80 $m^2$ (20x4 m). Comme on peut le voir sur la coupe de la figure 5.1, la couche de matériau (MIOM ou grave calcaire) est sous-jacente à une couverture bitumineuse de 15 cm comme spécifiée par le Laboratoire Régional de l'Ouest Parisien (Destombes et al., 2003). Le sol environnant est un limon sablonneux cultivé (orge en 2007, maïs en 2008).

Une géomembrane et un drain placés directement sous la couche de matériau permettent de diriger gravitairement l'ensemble des percolats vers une cuve étanche d'une capacité de 700 L dans laquelle sont réalisés les prélèvements pour analyse. Afin d'améliorer

le système de prélèvement en limitant les contacts avec l'atmosphère (carbonatation, oxydation des fluides), une dérivation vers une poche hermétique de 2L a été réalisée pour le suivi en 2007. De plus, un système de mesure de hauteur en continu a été mis en place afin de connaître le débit instantané et la réponse à une perturbation pluvieuse. Les résolutions quantitative et temporelle de cette mesure sont respectivement de l'ordre de 10 L et 15 minutes, ce qui est amplement suffisant pour cette application. Malheureusement, les systèmes de mesure de pH et conductivité en continu ont dis-fonctionné pendant de longues périodes (les sondes HACH11d et HACH14d n'étaient sans doute pas adaptées aux températures hivernales). Les données sont donc peu nombreuses mais apportent néanmoins des informations intéressantes comme nous allons le voir par la suite. La pluviométrie est collectée à la plus proche station MétéoFrance, celle de Pontoise située à 5 km.

En ce qui concerne le suivi de 2007-2008, le pH, la conductivité hydraulique et le potentiel d'oxydo-réduction des percolats bruts ont été mesurés sur place respectivement à l'aide de sondes de la marque HANNA. L'alcalinité totale a été déterminée après filtration à 0,45 $\mu$m via le test de Merck. Les analyses chimiques ont été réalisées par ICP-AES et chromatographie ionique sur des échantillons filtrés (acidifiés pour les cations) et conservés à 4 °C au laboratoire de chimie des eaux du Centre de Géosciences de Mines-Paristech.

En octobre 2007, cinq carrotages de 15 cm de diamètre ont été réalisés sur la section testée pour évaluer l'évolution des MIOM après dix ans de mise en service. Sur chaque carotte schématisée sur la figure 5.1, trois échantillons de MIOM ont été prélevés correspondant à trois profondeurs (haut, milieu et bas de sous-couche). Pour chaque échantillon frais, la mesure de l'humidité d'une part, et des essais de lixiviation statique (L/S = 5L/kg$_{MS}$) d'autre part ont été réalisés directement après le prélèvement. Contrairement à Flyhammer and Bendz (2006) qui ont effectué des essais de lixiviation statiques normalisés sur des échantillons secs et broyés, la démarche ici a été d'effectuer ces essais aussi rapidement que possible sur des échantillons frais afin d'atténuer les effets (notamment sur le pH) des opérations de broyage et séchage constatés et reportés dans le chapitre 4. Des analyses chimiques et en DRX ont été réalisées sur les échantillons secs et broyés, et des lames minces (sur la fraction granulométrique 1-10mm) ont été confectionnées pour les observations en microscopie optique et électronique.

Enfin, un carottage supplémentaire a été réalisé afin d'obtenir un ordre de grandeur pour la conductivité hydraulique de la sous-couche de MIOM via l'essai d'infiltration en puits décrit par Philip (1969).

Les résultats en terme de qualité chimique des percolats routiers comme des lixiviats issus des essais de lixiviation statiques sur les échantillons de MIOM prélevés dans la sous-couche sont interprétés notamment au regard des indices de saturation via CHESS (cf chaptitre 6) des minéraux proches de leur équilibre thermodynamique et donc susceptibles d'avoir une influence sur la mobilité des éléments.

Les deux parties suivantes discutent donc des deux aspects de cette étude, l'impact sur les fluides d'une part et l'évolution du solide d'autre part.

## 5.2 Percolats routiers

### 5.2.1 Hydraulique du système

La compréhension des régimes hydrodynamiques de la route est essentielle pour d'une part évaluer la quantité d'eau qui percole à travers la sous-couche routière et ainsi pouvoir calculer les flux sortant à partir des concentrations mesurées, d'autre part réaliser une modélisation hydraulique réaliste de la route. A cet effet, plusieurs jeux de données sont disponibles sur ce site :

- les chroniques de pluviométries quotidiennes et horaires mesurées par la station météorologique Météo-France de Pontoise (5 km) ;
- le volume vidangé de la cuve lors des prélèvements ;
- la mesure en continu de la hauteur d'eau dans la cuve de prélèvement mise en place pour le suivi de 2007-2008, convertible en volume et en débit de percolat instantané ;
- les maxima de concentration en éléments labiles peuvent être interprétés comme des traceurs hydrauliques, typiquement les chlorures ;
- la mesure en continu de la conductivité hydraulique, susceptible de renseigner sur les mélanges de fluides au sein de la sous-couche.

Si on considère la pluviométrie cumulée sur les trois premières années de suivi de 2068 mm, chaque section (80 $m^2$) a reçu 165 $m^3$ d'eau de pluie. Le volume total vidangé sur cette période pour chacune des sections de 17 $m^3$ fournit un taux d'infiltration de 10% (ratio débit de percolat sur volume des précipitations sur la chaussée). Néanmoins, la cuve de prélèvement de 700 L était pleine pour 18 des 30 vidanges effectuées, ce qui implique qu'un volume de percolat plus important aurait été mesuré en cas de vidanges plus fréquentes comme dans le cas du suivi 2007-2008 où on obtient par le même calcul un taux d'infiltration de 16% (cuve pleine pour 8 des 13 vidanges réalisées avant le carottage d'octobre 2007). Pour résoudre ce problème, il n'est pas possible d'éliminer simplement du traitement de données celles correspondant à une cuve pleine, car cette pratique conduirait à éliminer les évènements pluvieux de forte intensité ou de longue durée, principaux responsables de ce taux d'infiltration. La mesure de débit en continu (par la hauteur d'eau dans la cuve) fournit sur quelques évènement pluvieux ponctuels l'ordre de grandeur de 13% d'infiltration "instantanée". Cette valeur ne prend cependant en compte que la réponse rapide à une perturbation pluvieuse sans la longue phase de ressuyage du massif.

Compte tenu de cette absence de méthode de calcul adéquate pour l'évaluation du taux d'infiltration et malgré ces incertitudes, il a été considéré pour la suite de l'étude un débit de percolat moyen de l'ordre de 90 L/$m^2$/an, soit un taux d'infiltration à travers la route de 13%. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celles autour de 1 à 3% mesurées par Ragab et al. (2003) à travers les couvertures bitumineuses de chaussée, mais comme nous venons de le voir sans doute sous-évaluée. Une infiltration latérale semble être à l'origine de ces forts taux d'infiltration.

Notons que selon ces considérations, le rapport L/S calculé de cette manière atteint au bout de dix ans n'est que de 2 L/$kg_{MS}$, valeur nettement inférieure aux valeurs de L/S des essais de conformité ou de caractérisation en laboratoire (généralement 10 L/$kg_{MS}$).

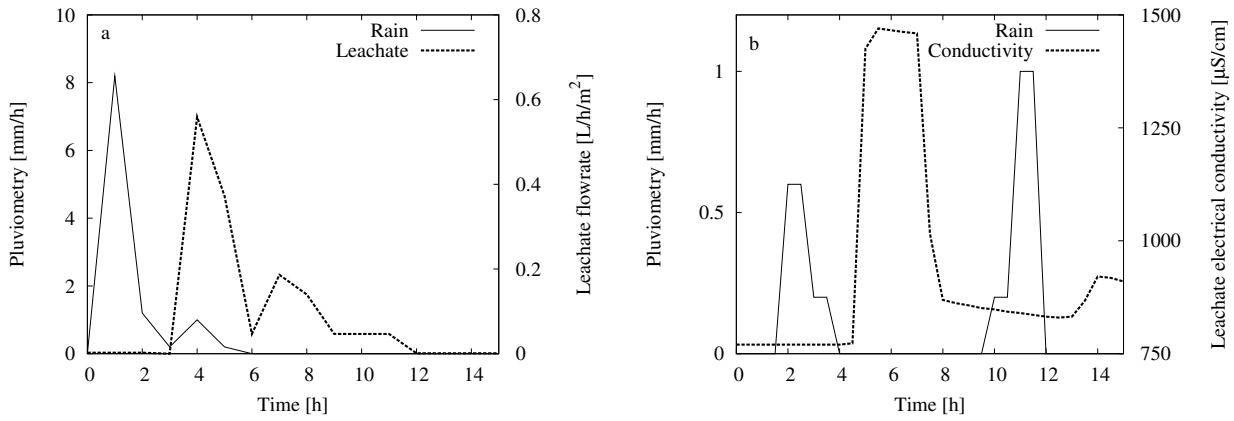


FIG. 5.2 – Réponse à une perturbation pluvieuse en terme de débit de percolat (a) et à deux perturbations pluvieuses en terme de conductivité électrique des percolats (b).

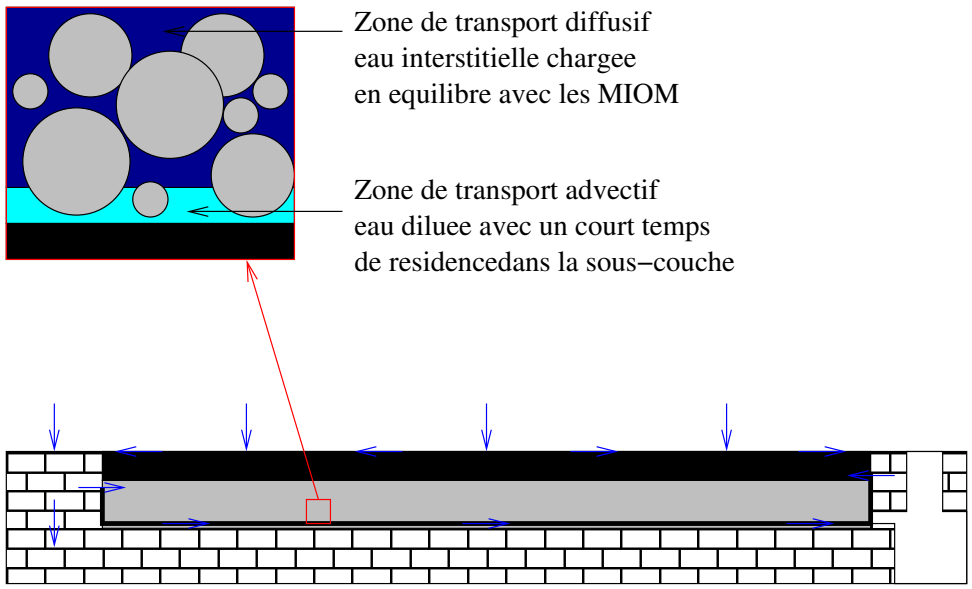


FIG. 5.3 – Schéma synthétique des écoulements modélisés au sein de la sous-couche routière par, au centre de la sous-couche, une zone de transport essentiellement diffusif caractérisée par des écoulements lents et une eau interstitielle chargée, à l'équilibre thermodynamique avec les MIOM, et, au contact de la géomembrane, une zone de transport essentiellement advectif caractérisée par des écoulements rapides d'eaux diluées du fait du court temps de résidence dans la sous-couche.

Concernant le régime hydrodynamique, le calcul du temps de passage (ratio entre volume de porosité évaluée à 16% via la densité et le débit de percolat moyen) est de l'ordre de 4 mois, ce qui correspond au maxima des chlorures après la mise en oeuvre (figure 5.4). Il en résulte que les résultats des premiers mois de mise en service sont probablement principalement régis par un écoulement gravitaire de l'eau interstitielle initialement contenu dans les MIOM.

La réponse quantitative en terme de volume de percolat à une perturbation pluvieuse se situe environ 3 à 4 heures après l'évènement pluvieux sans dispersion significative comme on peut le constater sur la figure 5.2. L'évolution de la conductivité électrique des percolats caractérisée par une hausse rapidement résorbée semble aller dans le sens d'un régime hydraulique régi par un réseau de passage préférentiel en bordure de chaussée modélisé par Apul et al. (2007). La réponse à deux perturbations pluvieuses consécutives est caractéristique d'un premier mélange entre des eaux de pluie diluées circulant rapidement dans les passages préférentiels avec des eaux interstitielles chargées car en équilibre avec les MIOM, puis d'un second mélange entre les mêmes eaux de pluie diluées avec des eaux interstitielles qui n'ont pas eu le temps de se mettre en équilibre avec les MIOM.

La modélisation hydraulique réalisée à partir de ces observations et représentée sur la figure 5.3 considère donc une sous-couche routière caractérisée par des écoulements lents et un transport essentiellement diffusif, et une zone de passage préférentiel située au contact des MIOM et de la géomembrane, et caractérisée par un écoulement rapide et un transport principalement advectif.

### 5.2.2 Qualité des eaux

La concentration de la plupart des éléments décroît de manière significative au cours des deux premières années, puis plus lentement pendant les années suivantes (figures 5.4 et 5.5). Les variations saisonnières sont expliquées par les variations de pluviométrie, qui influencent l'hydraulique du système et le temps de résidence des fluides au sein de la sous-couche, et les variations de température qui impactent sur les équilibres thermodynamiques et les cinétiques de dissolution-précipitation des minéraux. Le pH chute de 12 à 9 en 2 ans pour atteindre une valeur proche de la neutralité après 10 ans de mise en service. Comme nous le verrons dans le chapitre 6 dédié à la modélisation, cette chute de pH semble s'expliquer par les équilibres thermodynamiques successifs avec la portlandite, l'ettringite, les CSH puis la calcite. La valeur de 7,5 atteinte après 10 ans est inférieure à la valeur de 8,1 caractéristique de fluide en équilibre avec la calcite, ce qui est à nouveau cohérent avec l'hypothèse de passage préférentiel et de dilution d'une eau interstitielle chargée avec une eau de pluie diluée.

Les concentrations en ions labiles Na et Cl baissent à partir de concentrations maximales respectivement de 2500 et 4000 mg/L atteintes après 3 mois à des concentrations de l'ordre de 100 et 300 mg/L après 2 ans, en 1999. Des concentrations autour de 100 mg/L tant pour Na que pour Cl sont mesurées après 10 ans. Notons au passage que le rapport molaire Cl/Na initialement supérieur à 1 devient inférieur à 1 sur le moyen terme, ce qui indique pour Na une source labile (liée à la halite) responsable de l'essentiel des quantités lixiviées initialement, et une source liée à une dissolution plus lente d'une phase sodique

minérale ou amorphe.

Les concentrations en Ca et $SO_4$ baissent respectivement de valeurs de 1500 et 400 mg/L à des valeurs autour de 100 et 150 mg/L en 1999. Les concentrations de 150 et 300 mg/L après 10 ans témoignent d'une mobilité non négligeable sur le moyen terme, probablement lié à la déstabilisation de phase ettringitique puis du gypse décrite par Piantone et al. (2004).

L'aluminium et les métaux (Cu, Pb, Zn) suivent le schéma général avec une décroissance initialement forte puis une stabilisation à des valeurs faibles sur le moyen terme. Les maxima de concentration mesurés pour Al, Cu, Pb et Zn respectivement de 9, 22 et 6 mg/L correspondent à des percolats assez agressifs vis à vis de l'environnement. Après 10 ans cependant, les moyennes respectives de 0,07, 0,2 et 0,007 mg/L, témoignent d'une nette passivation des processus de mobilisation sur le moyen terme.

Lorsqu'on compare dans le

Les concentrations des percolats de la route testée (sous-couche de MIOM) ne sont que légèrement supérieures à celles de la route de référence (sous-couche de grave calcaire) et du même ordre de grandeur (tableau 5.1). L'impact à moyen terme de cette utilisation des MIOM en technique routière semble donc du point de vu des concentrations élémentaires des percolats routiers après 10 ans relativement limité, sauf en ce qui concerne les sulfates et le cuivre. L'ensemble des processus supposés être responsables de la rétention et de la mobilité des éléments seront détaillés dans le chapitre 6 dédié à la modélisation.

Comme pour les essais de lixiviation statique, les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par les domaines de stabilité de différents minéraux, illustrés par la figure 5.6. Les mêmes conclusions que pour le cas des essais de lixiviation statique peuvent être tirées de ces outils d'interprétation, à savoir que la simulation des concentrations en Al, $SO_4$ et Pb devrait être satisfaisante en milieu basique (début d'expérimentation) notamment en considérant l'ettringite et les hydroxydes de Pb, et majorante pour $SO_4$ et Pb en milieu neutre.

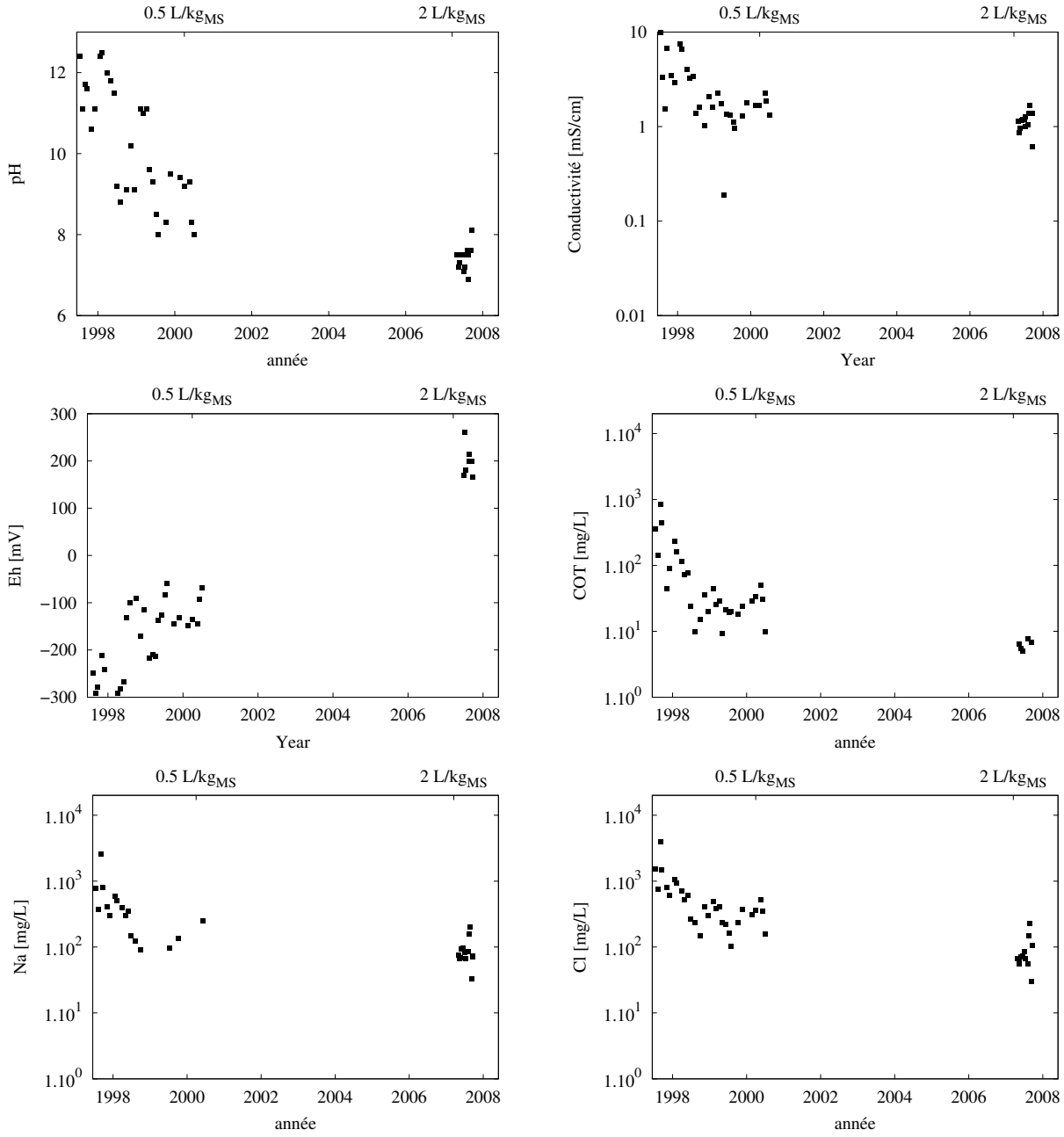


FIG. 5.4 – Évolution de la qualité des percolats routiers issus de la chaussée test (sous-couche de MIOM) : pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, COT, Na et Cl.

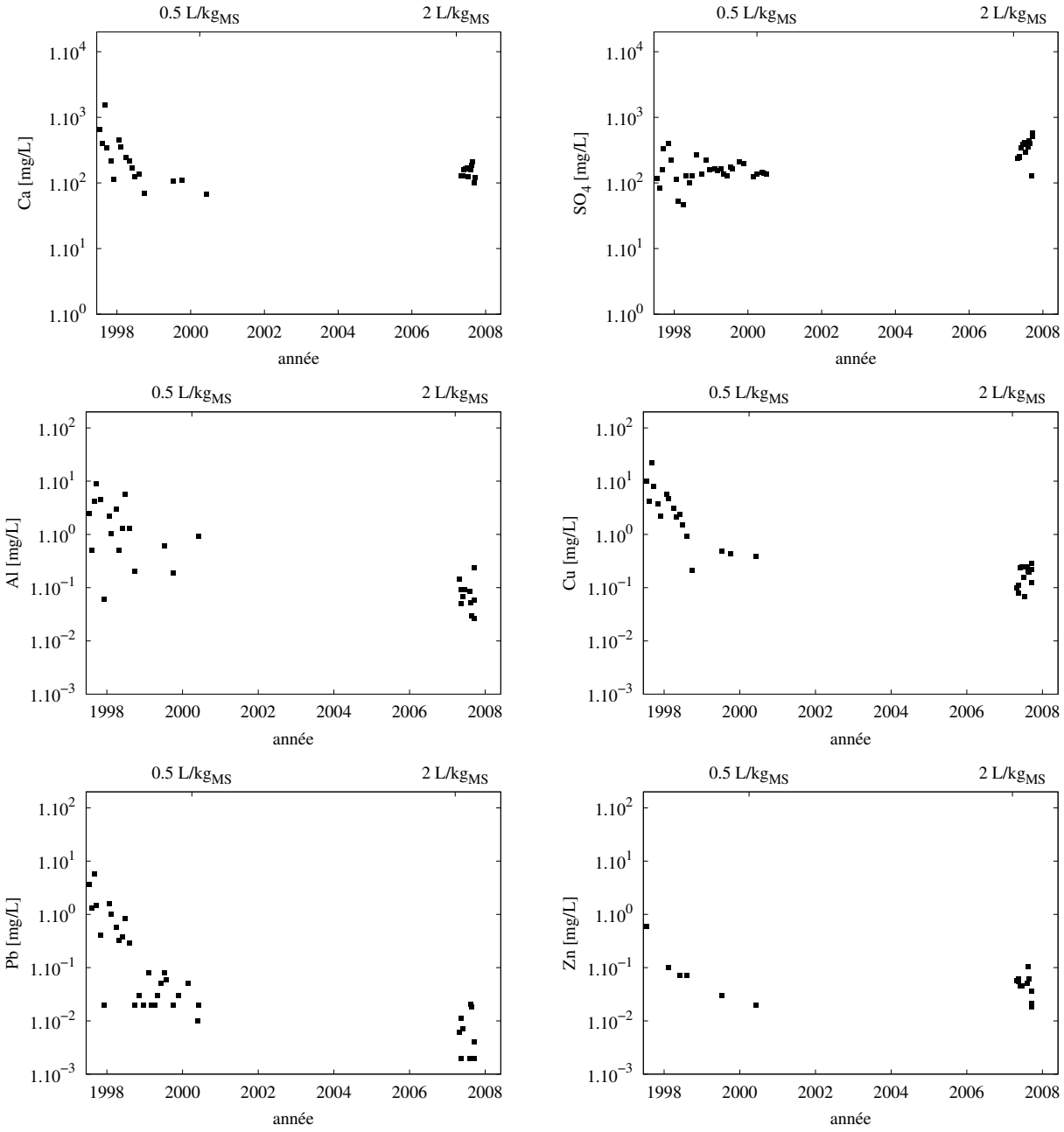


FIG. 5.5 – Évolution de la qualité des percolats routiers issus de la chaussée test (sous-couche de MIOM) : Ca, $SO_4$, Al, Cu, Pb et Zn.

TAB. 5.1 – Moyenne (minimum-maximum) des concentrations des percolats routiers issus de la section testée (sous-couche en MIOM) et de la section de référence (sous-couche en grave calcaire) mesurées après 10 ans de mise en service (10 échantillons).

| | Route testée (MIOM) | Route de référence (grave calcaire) |
|---|---|---|
| pH | 7, 3 (6,9 - 7,6) | 7,6 (7,0 - 8,0) |
| Conductivité (en mS/cm) | 1,2 (0,6 - 1,7) | 0,6(0,4 - 0,8) |
| Alkalinity (en $mg_{HCO3}$/L) | 114 (98 - 134) | 282 (110 - 622) |
| | | |
| Majeur (en mg/L) | | |
| Ca | 149 (101 - 207) | 85 (56 - 127) |
| Cl | 89 (30 - 225) | 13 (4 - 57) |
| K | 29 (16 - 50) | 6,7 (3,0 - 12) |
| Na | 95 (33 - 199) | 5,0 (3,5 - 7,5) |
| $SO_4$ | 329 (129 - 511) | 25 (10 - 35) |
| | | |
| Metals (in $\mu$g/L) | | |
| Al | 70 (27 - 146) | 21 (5,4 - 48) |
| Cr | 6,8 ($1^a$ - 20) | $1^a$ ($1^a$ - 1,7) |
| Cu | 177 (84 - 250) | 11 ($1^a$ - 27) |
| Fe | 16 ($2^a$ - 32) | 17 (3,3 - 32) |
| Pb | 7,3 ($1^a$ - 21) | 4,4 ($1^a$ - 15) |
| Zn | 54 (21 - 104) | 23 (15 - 57) |

*a* : $\leq LD$.

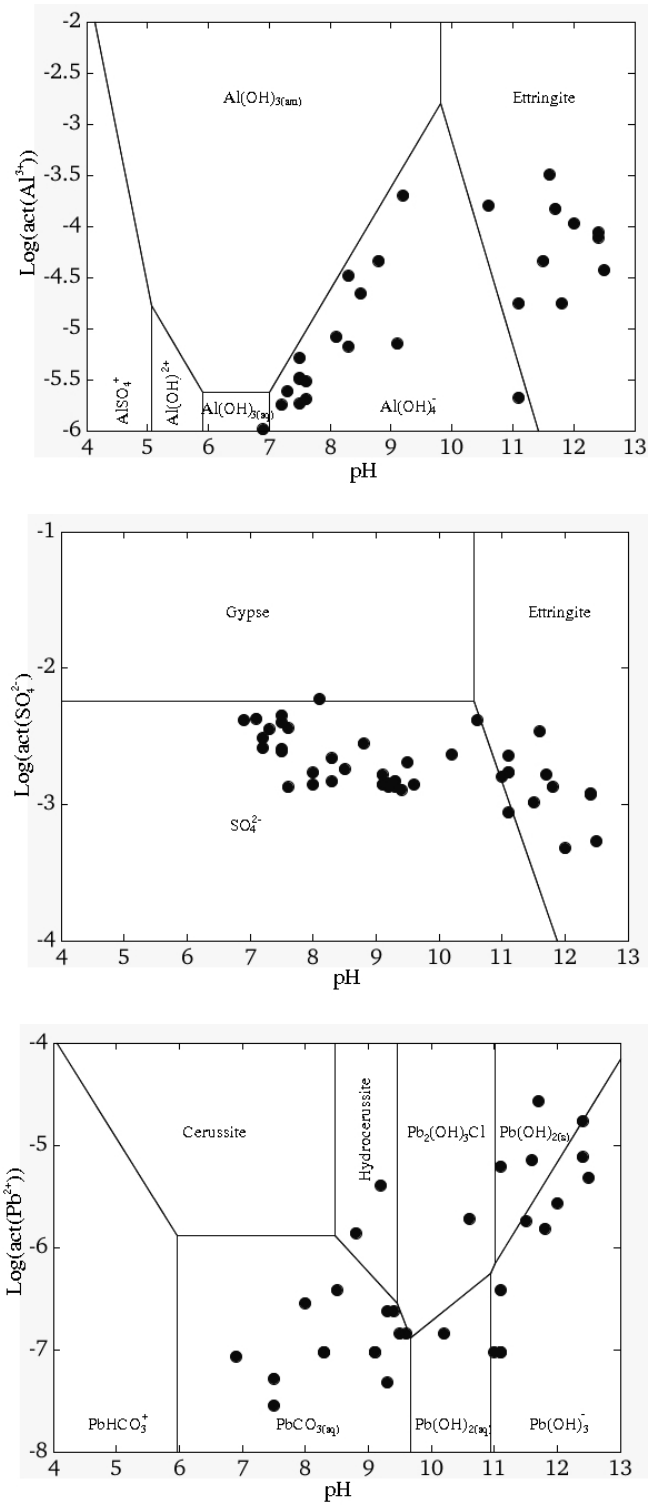


FIG. 5.6 – Domaine de stabilité en fonction du pH des espèces aqueuses et minéraux influents sur la mobilité de Al, $SO_4$ et Pb ; les résultats expérimentaux des percolats routiers sont représentés sur ces diagrammes de solubilité (CHESS).

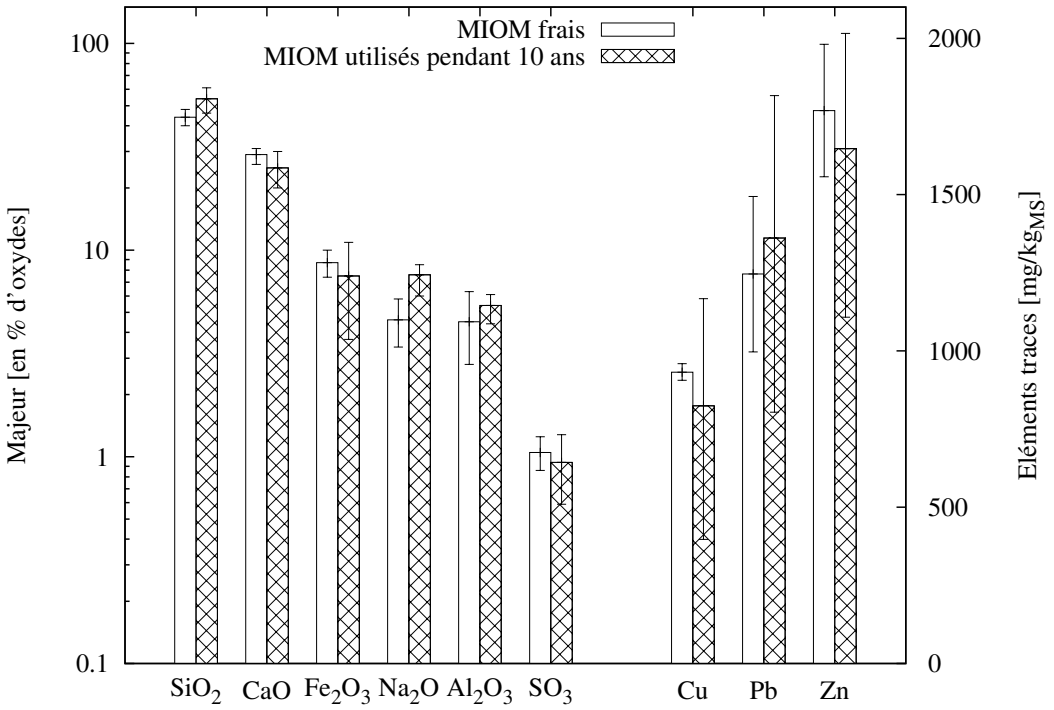


FIG. 5.7 – Comparaison des teneurs élémentaires des MIOM produits par la même usine en 2006 avec celles des MIOM prélevés après 10 ans de mise en service (moyenne sur 5 échantillons, écart type).

## 5.3 Évolution des MIOM in situ

Après 10 ans de fonctionnement, aucune fracture ou marque d'usure n'a été constatée sur la couverture bitumineuse. Ceci suppose une stabilité mécanique de l'ouvrage, à pondérer par la faiblesse du trafic.

Les valeurs d'humidité croissantes avec la profondeur supposent un régime d'écoulement non-saturé au sein de la chaussée et justifient l'hypothèse d'un passage préférentiel en bas de la sous-couche routière le long de la géomembrane. La fourchette de 5 à 20$\%_{mass}$ fournit les valeurs d'humidité résiduelles et à saturation pour la modélisation.

Tant en ce qui concerne la texture (macro et microscopique) et les faciès (figure 5.9 et annexe C.4) que les compositions élémentaire (figure 5.7) et minéralogique (figure 5.8), aucune différence significative n'a été constatée entre ces MIOM valorisés en technique routière depuis 10 ans et les mâchefers frais ayant fait l'objet de l'étude minéralogique du chapitre 3. On peut donc conclure à une stabilité physico-chimique des mâchefers dans ces conditions d'utilisation.

Comme on peut le voir sur la figure 5.10, le pH de l'eau interstitielle au sein de la

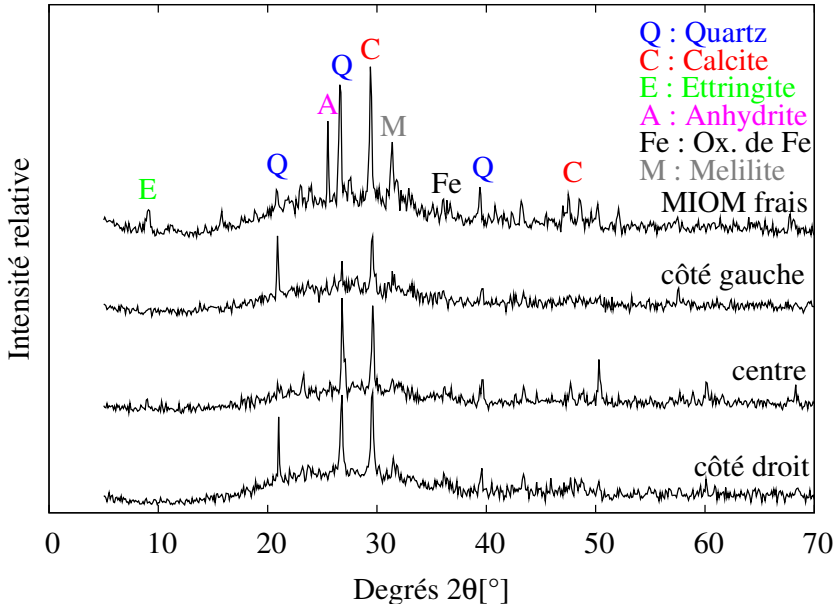


FIG. 5.8 – Comparaison des diffractogrammes des MIOM produits par la même usine en 2006 avec ceux des MIOM prélevés après 10 ans de mise en service au centre et en bordure de chaussée (milieu de carotte) ; les principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer) sont notés sur la figure (diffractogrammes réalisés au centre de R&D d'EUROVIA).

sous-couche de MIOM est toujours étonnamment élevé comme le montrent les résultats des essais de lixiviation statiques réalisés avec les MIOM prélevés dans la route. Ceci indique donc un niveau de carbonatation peu avancée. La différence entre ces niveaux de pH supérieurs à 11 au sein de la chaussée et les niveaux de pH des percolats routiers proches de la neutralité démontre une nouvelle fois l'hypothèse de passage préférentiel et de mélange entre un fluide interstitiel chargé et une eau de pluie diluée à l'origine des percolats.

L'hypothèse de passage préférentiel le long de la membrane est à nouveau justifiée lorsqu'on calcule, sur la base d'une hypothèse de dilution, les concentrations en Cl, variant de 600 mg/L juste sous le bitume au centre de la chaussée à 200 mg/L en bas de sous-couche routière et en bordure de chaussée.

Les concentrations en Ca et $SO_4$ issues des essais de lixiviation (respectivement 75 - 120 mg/L et 75 - 190 mg/L) ne varient pas de manière significative selon les différents lieux de prélèvement. Ces concentrations du même ordre de grandeur que celles des percolats laissent présumer un contrôle thermodynamique responsable de la mobilité de ces éléments.

La corrélation entre les concentrations en Fe et en Pb dans ces essais de lixiviation confirme l'hypothèse de processus de sorption du Pb sur des colloïdes de Fe, observé par Chaspoul et al. (2008) lors d'essais en laboratoire.

Les concentrations élémentaires mesurées ici sont inférieures à celles mesurées lors d'essais similaires réalisés avec les MIOM étudiés précédemment et produits en 2006 par la même usine, excepté les concentrations en Al et $SO_4$.

## 5.4 Conclusion

Du point de vue de l'impact environnemental, cette étude suggère un impact relativement faible de l'utilisation des MIOM en technique routière sur le moyen terme. Malgré des percolats routiers agressifs vis à vis de l'environnement la première année (alcalins et chargés), les concentrations baissent très nettement pour atteindre des valeurs proches de celles rencontrées sur la route de référence construite avec du matériau conventionnel , sauf en ce qui concerne les sulfates dont les concentrations demeurent du même ordre de grandeur que celle mesurées en début d'expérimentation. De plus, il semble que la couverture bitumineuse joue un rôle prépondérant en protégeant la sous-couche routière à travers laquelle ne transitent probablement que de faibles volumes d'eau de pluie. Les incertitudes sur la mesure de volume ne permettent cependant pas l'évaluation des quantités de matière lixiviées au cours de ces dix années d'expérimentation. D'autre part, le fait que les analyses ont été effectuées sur des percolats filtrés à 0,45 $\mu$m engendre la non prise en compte dans les mesures de transport de colloïdes ou de particules supérieures à cette taille susceptibles de transporter des éléments potentiellement nocifs pour l'environnement. Enfin, les aspects molécules organiques et écotoxicité n'ont pas été pris en compte dans cette étude d'impact environnementale. La poursuite d'autres études apparaît donc nécessaire dans l'optique de rendre cette filière de valorisation des MIOM pérenne.

En ce qui concerne l'évolution du matériau, aucun indice d'endommagement de la couche bitumineuse n'a été constaté, ce qui indique l'absence de problèmes de tenue mécanique dûs notamment aux phénomènes de gonflement décrits par Sinis and Gonzales (2006). Les phénomènes de prise ou d'induration observés par Delville (2004) en plateforme de maturation ne semble pas avoir eu lieu dans la sous-couche routière, (sans doute en raison d'une carbonatation peu avancée). Les différences notables de qualité des percolats routiers et des eaux interstitielles confirment à nouveau l'hypotèse de passages préférentiels (probablement engendrés par le système de collecte). La comparaison des teneurs élémentaires des MIOM valorisés pendant 10 ans au sein de cette sous-couche routière avec celles des MIOM frais étudiés aux chapitre 3 et 4 et produits en 2006 par la même usine confirme le faible taux de mobilité que laisse supposer l'analyse des concentrations élémentaires dans les percolats routiers. En l'absence de modification majeure de texture, les modifications minéralogiques observées résident essentiellement dans la disparition de l'ettringite.

Du point de vue de la construction du modèle opérationnel, ces résultats montrent la nécessité de prendre en compte les passages préférentiels dans la construction du modèle de route pour décrire la stabilité minéralogique des MIOM au sein de la sous-couche routière et la dilution des eaux interstitielles par des eaux de pluie diluées générant des percolats relativement peu chargés. Comme dans le cas des essais de lixiviation statique présentés au chapitre 4, la proximité des équilibres thermodynamiques laisse supposer

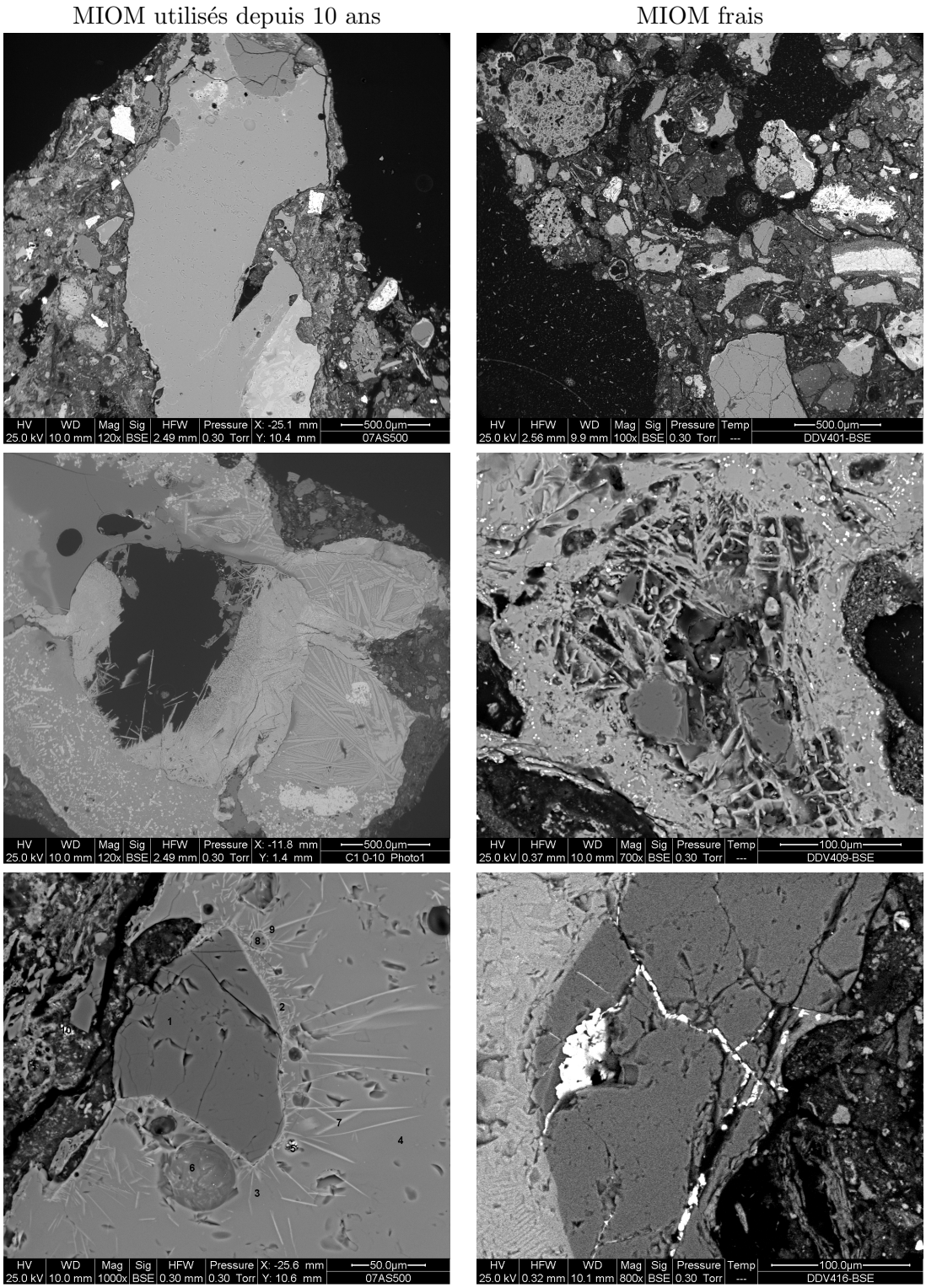


Fig. 5.9 – Images MEB réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière après 10 années de mise en service comparées à des images MEB des MIOM étudiés précédemment et produits dans la même usine en 2006.

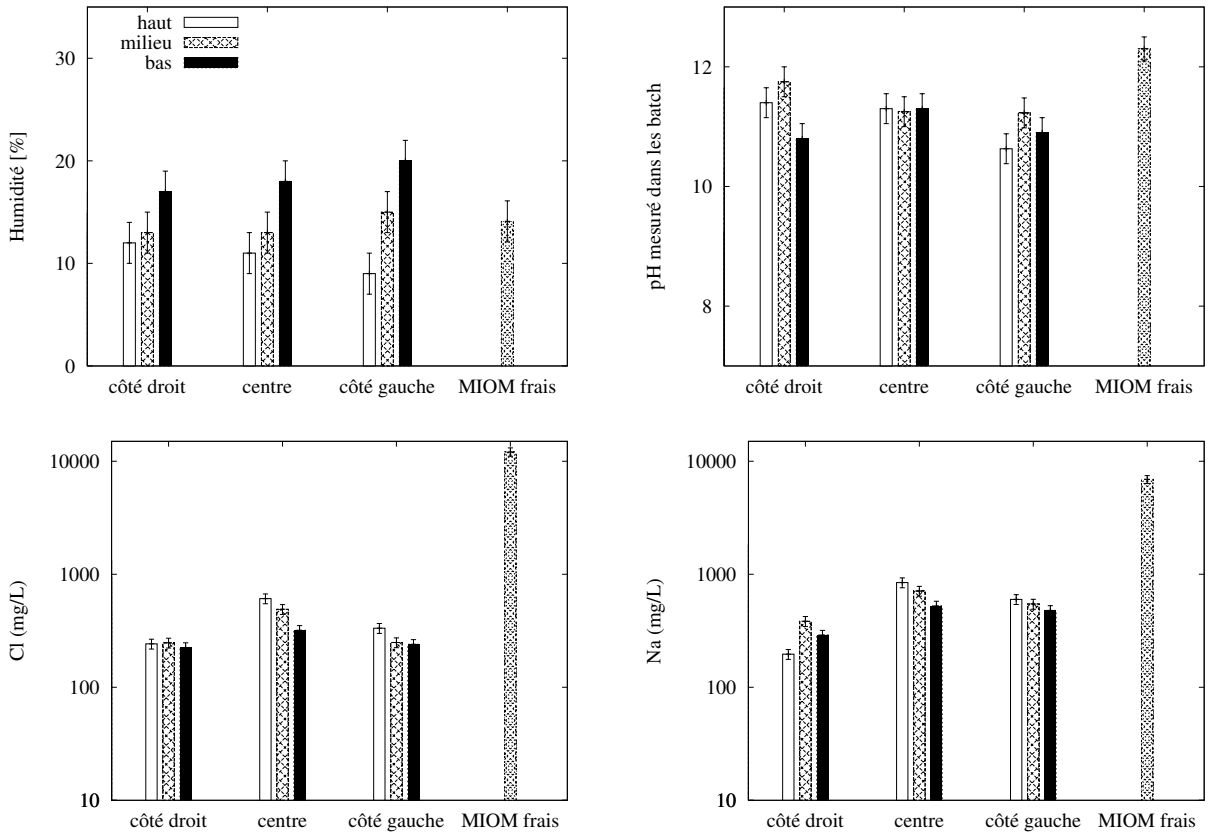


FIG. 5.10 – Qualité des MIOM prélevés dans la sous-couche routière après 10 ans de mise en service comparés aux MIOM frais produits en 2006 par la même usine en terme d'humidité (a), de niveaux de pH pour les essais de lixiviation statiques (b), de concentration en Cl (c) et Na (d) dans l'eau interstitielle (calculés à partir des essais de lixiviation statique selon l'hypothèse de dilution de l'eau porale).

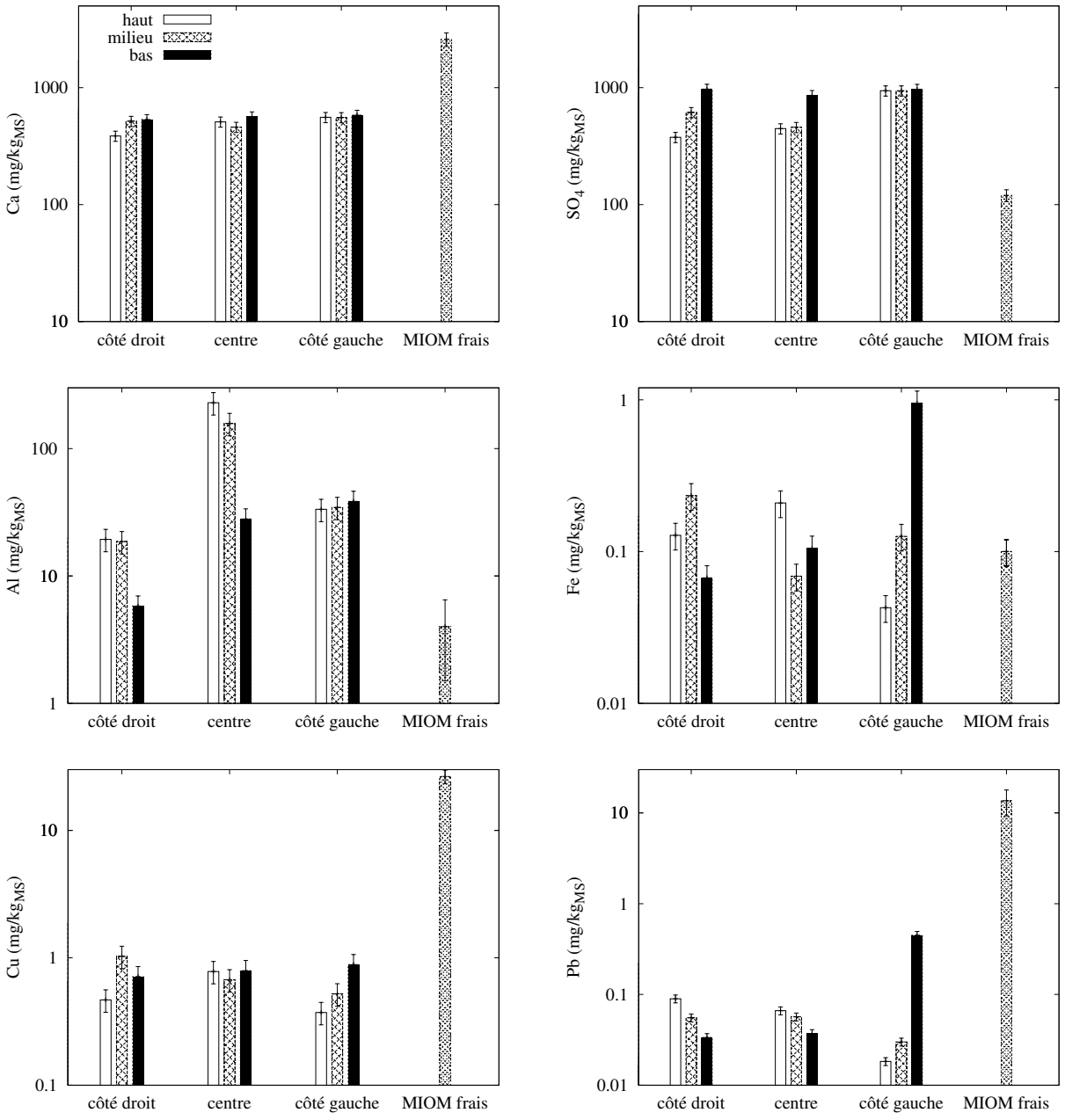


FIG. 5.11 – Résultats des essais de lixiviation statique réalisés sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière après 10 ans de mise en service et les MIOM produits en 2006 par la même usine en terme de quantités lixiviées de Ca, $SO_4$, Al, Fe, Cu et Pb.

qu'une modélisation purement thermodynamique est susceptible de décrire correctement les premiers temps de cette expérimentation, mais plus difficilement le moyen ou long terme, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

# 6 Modélisation couplée géochimie-transport

*Le délire d'interprétation ne commence qu'où l'homme,*
*mal préparé, prend peur dans cette forêt d'indices.*
**André Breton**

**Sommaire**


**6.1 Modélisation conceptuelle . . . . . 99**
**6.2 Simulation des expérimentations en laboratoire . . . . . 103**
6.2.1 Adaptation du modèle géochimique pour la simulation des essais de lixiviation statique . . . . . 103
6.2.2 Prise en compte d'une hydrodynamique simple pour simuler l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié . . . . . 109
**6.3 Extrapolation du modèle aux sites réels d'Hérouville (France) et de Dåva (Suède) . . . . . 115**
**6.4 Conclusion . . . . . 125**


Au coeur de cette étude se situe l'étape de modélisation géochimique. Le modèle présenté ici est fortement basé sur l'acquisition de données lors des étapes de caractérisation et d'expérimentations présentées dans les chapitres précédents. A l'inverse, cette démarche de modélisation a pour vocation, outre l'aspect opérationnel d'élaboration d'un modèle adaptable pour différentes configurations et éventuellement prédictif, de valider les mécanismes supposés par l'expérimentation, d'en quantifier leur importance relative et de tester d'autres hypothèses qui pourront être vérifiées par une démarche expérimentale.

Ce chapitre se décompose en trois parties, la première étant consacrée à la construction du modèle, la seconde aux simulations des essais de lixiviation en laboratoire, et la dernière à l'application de ce même modèle à deux sites routiers, celui d'Hérouville décrit au chapitre 5 et celui de de Dåva près de Umeå (Suède), suivi par Luleå University of Technology et qui a fait l'objet de la thèse de Lidelöw (2008) et de l'article de Lidelöw and Lagerkvist (2007).

## 6.1 Modélisation conceptuelle

Les différentes informations obtenues en pétrographie et détaillées au chapitre 3 vont ici être compilées pour construire un modèle géochimique conceptuel de MIOM, modèle qui va servir de base pour l'ensemble des expérimentations (laboratoire et sites réels).

Dans un premier temps, les principales phases minérales et amorphes identifiées vont être utilisées pour élaborer un modèle global en distribuant le plus quantitativement possible les éléments majoritaires dans ces différentes phases. En formulation mathématique, cela reviendrait à résoudre une équation matricielle de la forme Y = A.X, où ($Y_i$) est un vecteur représentant la composition chimique globale du MIOM (en mg d'élément i par

kg de MIOM sec), ($X_j$) le vecteur représentant le modèle géochimique recherché (proportion massique des différentes phases minérales en kg de minéraux j par kg de MIOM sec) et ($A_{ij}$) une matrice constituée des vecteurs colonnes représentant les compositions élémentaires des phases minérales (ou vitreuses) sélectionnées pour le modèle (en mg d'élément i par kg de minéral j). Pour i∈[1,n] (n nombre d'éléments),

$$Y_i = \sum_j (A_{ij}.X_j) \tag{6.1}$$

Le choix des phases minérales est une étape clef réalisée à partir des données de caractérisation (chapitre 3), du calcul des indices de saturation correspondant aux différentes expérimentations (chapitre 4 et 5) ou encore des informations tirées de la littérature (Meima and Comans, 1997; Baranger et al., 2002; Lassin et al., 2003; CREED et al., 2003). Une des solutions de l'équation 6.1 fournit un premier modèle de la composition minéralogique du MIOM qu'il convient d'affiner d'une part en distribuant les éléments traces dans les différentes phases minérales et d'autre part en prenant en compte les informations obtenues à partir de simulations préliminaires.

La quantité de verre relique a été fixée à 20% à partir des observations macroscopiques et sa composition est issue du site internet de www.verreonline.fr. La composition moyenne des verres mesurée en SIMS (chapitre 3) a été utilisée pour modéliser les verres primaires. Les compositions chimiques prises en compte ici pour les minéraux inclus dans les verres primaires (mélilites, clinopyroxènes et feldspath/feldspathoïdes) sont celles fournies par Delville (2004). On considère que le fer est réparti de manière égale entre le fer natif, l'hématite et la magnétite. Conformément aux observations décrites chapitre 3, le cuivre est introduit sous forme native et oxydée et le chrome sous forme de chromite. Les stocks initiaux en Pb et Zn sont modélisés ici par leurs oxydes respectifs bien qu'ils pourraient être introduits directement dans la phase scoriacée soit sorbés sur des hydroxydes de Fe ou d'Al, soit sous forme de calcite enrichie en écho aux observations de Freyssinet et al. (1998). Les quantités de portlandite, halite et sylvite peuvent être déduites des essais de lixiviation statique. Halite et sylvite sont généralement dissoutes dans les eaux interstitelles.

La distinction entre "phase vitreuse" et "phase scoriacée" pourrait être modélisée en introduisant une cinétique de réaction dépendante de la surface des verres primaires pour les minéraux contenus dans une matrice vitreuse (mélilites, pseudo-wollastonites, clinopyroxènes, feldspaths/feldspathoïdes, spinelles...), tandis que l'hypothèse que le fluide s'écoule librement au sein de la phase scoriacée se traduirait par l'utilisation de données intrinsèques aux minéraux considérés (calcite, portlandite, ettringite, halite...) et leur équilibre thermodynamique avec les solutions. Le schéma 6.1 fournit de manière plus visuelle les informations sur ce modèle conceptuel. En pratique, comme nous allons le voir, ce modèle préliminaire va être simplifié et adapté pour modéliser et simuler au mieux l'ensemble des expérimentations.

TAB. 6.1 – Modèle géochimique de MIOM préliminaire basé sur l'étape de caractérisation minéralogique, les expérimentations en laboratoire et la résolution du système matriciel.

| Phases minérales | Teneurs (en $\%_{mass}$) |
|---|---|
| Verre relique calcosodique (www.verreonline.fr) ($Si0.91Na_{0.35}Ca_{0.01}O_2$) | 20 |
| Verre primaire (mesures SIMS) ($Si_{0.56}Na_{0.07}Ca_{0.38}Ti_{0.01}Zn_{0.01}Fe_{0.16}Al_{0.11}Mg_{0.04}K_{0.01}O_2$) | 10 |
| Calcite ($CaCO_3$) | 10 |
| Mélilites (Delville, 2004) ($(Na_{0.32}Ca_{1.70})(Al_{0.69}Mg_{0.36})(Si_{1.80}Fe_{0.14})O_7$) | 10 |
| Pseudo-wollastonite ($CaSiO_3$) | 10 |
| Fe(s) + Hématite ($Fe_2O_3$)+ Magnétite ($Fe_3O_4$) | 8 |
| Quartz ($SiO_2$) | 6 |
| Clinopyroxènes (Delville, 2004) ($(Na_{0.09}Ca_{0.91})(Fe_{0.29}Al_{0.13}Mg_{0.68})Si_{1.94}O_6$) | 5 |
| Feldspaths/felspathoïdes (Delville, 2004) ($(Mg_{0.10}K_{0.16}Na_{1.05}Ca_{0.50})(Fe_{0.03}Al_{1.89}Si_{2.18})O_8$) | 5 |
| Ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$) | 4,5 |
| Céramiques (formule de l'illite) ($KAl_2(AlSi_3O_10)(OH)_2$) | 3 |
| Apatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) | 1,4 |
| Portlandite ($Ca(OH)_2$) | 1 |
| Halite ($NaCl$) | 0,31 |
| Sylvite ($KCl$) | 0,12 |
| Barite ($BaSO_4$) | 0,08 |
| Cuivre natif et oxydé ($Cu_s/CuO$) | 0,1 |
| Chromite ($FeCr_2O_4$) | 0,03 |
| Oxyde de plomb ($PbO$) | 0,17 |
| Oxyde de zinc ($ZnO$) | 0,16 |

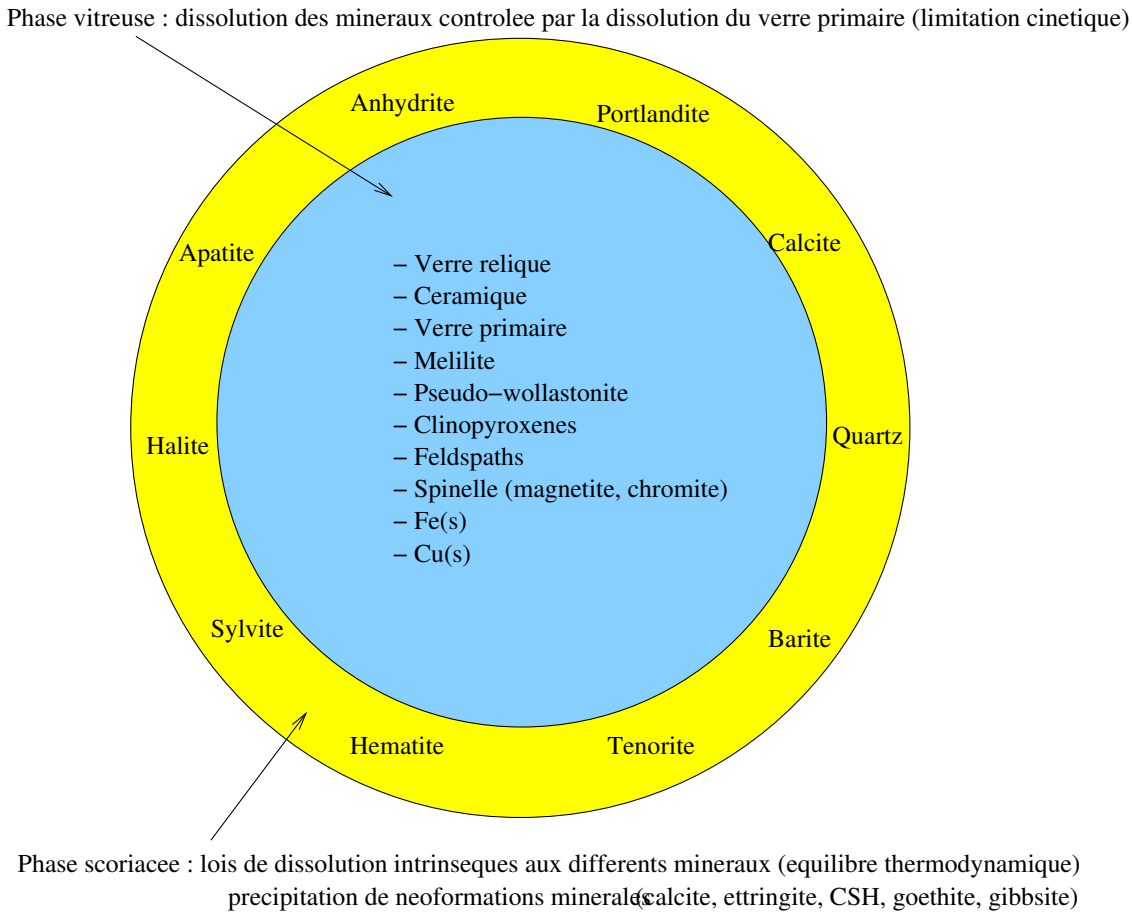


FIG. 6.1 – Modèle conceptuel préliminaire d'un grain de MIOM maturé.

## 6.2 Simulation des expérimentations en laboratoire

### 6.2.1 Adaptation du modèle géochimique pour la simulation des essais de lixiviation statique

Du fait de leur simplicité (pas d'hydrodynamique), les essais de lixiviation statique sont très utiles pour adapter le modèle géochimique préliminaire décrit précédemment dans le tableau 6.1 et la figure 6.1 et le calibrer en vue de le coupler à l'hydrodynamique simple des essais de lixiviation dynamique ou celle plus compliquée rencontrée dans le cas de sites réels. Le facteur temps n'est pas déterminant pour ce type d'essais (chapitre 4), ce qui implique que les minéraux du tableau 6.1 dont la dissolution est cinétiquement limitée (c'est à dire les verres et minéraux inclus, le quartz et la céramique) ne seront pas ici pris en compte ; seule la phase scoriacée est considérée ici comme active et donc modélisée. S'inspirant fortement du modèle préliminaire mais adapté pour caler au mieux l'ensemble des expérimentations, le modèle présenté dans le tableau 6.2 représente 15% de la masse sèche totale, ce qui, compte tenu de la faible densité de la phase scoriacée, semble plutôt réaliste. Les silicates de calcium hydratés (CSH) ajoutés au modèle n'ont pas été observés dans cette étude mais souvent mentionnés dans la littérature (Speiser et al., 2000), ils ont comme nous le verrons par la suite une influence capitale, notamment sur l'évolution du pH. Les simulations des essais de lixiviation statique ont été réalisées en utilisant le code de calcul géochimique CHESS développé au Centre de Géosciences, avec comme hypothèse forte l'équilibre thermodynamique à 25 °C. Les constantes thermodynamiques sont issues de la base de donnée MINTEQ 3.12 (Allison et al., 1991) classiquement utilisée pour les problèmes de chimie des eaux de surface (De Windt et al., 2005), base à laquelle sont ajoutés des minéraux complémentaires reportés dans le tableau 6.3, dont en particulier les phases cimentaires (sulfo-aluminates et CSH).

Les phénomènes de sorption observés au chapitre 3 ont également été pris en compte à partir des données d'une goethite modèle décrite dans le tableau 6.4.

Enfin, un modèle simpliste de complexation de Cu avec la matière organique soluble (notée $DOC^{2-}$, masse molaire de 700 g/mol représentatif d'acide fulvique) a été réalisé de la manière suivante :

$$DOC^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons DOC - Cu_{aq}, \quad log(K) = 18. \tag{6.2}$$

La figure 6.2 compare pour chaque lixiviation statique les résultats expérimentaux et les résultats de simulation pour les essais de lixiviation réalisés sur du matériau brut (séries sur l'influence du rapport L/S et du temps de contact décrite aux paragraphes 4.1.1 et 4.1.2). En ce qui concerne les ions facilement mobilisables (Na et Cl), les résultats de simulation sont évidemment très proches des résultats expérimentaux, puisque les quantités de halite et sylvite prises en compte dans la modélisation ont été calculées à partir de ces essais de lixiviation statique. Le pH et la quantité de Ca lixiviée s'explique pour ces essais très bien par la dissolution de la portlandite, dont la quantité a également été calculée sur la base de ces résultats expérimentaux. Tout en restant

TAB. 6.2 – Modèle géochimique utilisé pour les simulations.

| Phases minérales | Teneurs en g/kg$_{MS}$ |
|---|---|
| Calcite | 86 |
| Ettringite | 43 |
| Gypse | 0,4 |
| CSH1.1 | 22 |
| Portlandite | 7,3 |
| Halite | 2,6 |
| Sylvite | 0,8 |
| Barite | 0,4 |
| Litharge | 0,4 |
| Tenorite | 0,4 |
| Zincite | 0,4 |
| Matière organique dissoute (notée DOC) | 0.02 |
| Chalcédoine ($SiO_2$) | m.s. |
| CSH0.8 | m.s. |
| CSH1.8 | m.s. |
| Monosulfoaluminate ($Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}$) | m.s. |
| $Al(OH)_{3(am)}$ | m.s. |
| Witherite ($BaCO_3$) | m.s. |
| $Cu(OH)_2$ | m.s. |
| $CuCO_3$ | m.s. |
| Malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$) | m.s. |
| Anglesite ($PbSO_4$) | m.s. |
| Cerussite ($PbCO_3$) | m.s. |
| Hydrocerussite ($Pb(CO_3)_2(OH)_2$) | m.s. |
| $Pb(OH)_{2(s)}$ | m.s. |
| $Pb_2(OH)_3Cl$ | m.s. |
| Hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) | m.s. |

m.s. : minéraux secondaires considérés dans la modélisation ; les minéraux primaires constituent également des phases secondaires potentielles.

Tab. 6.3 – Constante de formation des minéraux ajoutés à la base thermodynamique MINTEQ (3.12).

| Réactions | LogK (25 °C) | Source |
|---|---|---|
| Monosulfoaluminate ($Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12}$) | -73,0 | Damidot and Glasser (1993) |
| Ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} : 26H_2O$) | -56,9 | Perkins and Palmer (1999) |
| Sel de Friedel ($Ca_4Al_2Cl_2(OH)_{12} : 4H_2O$) | -73,0 | Bothe and Brown (2004) |
| CSH0.8 | -11,1 | Stronach and Glasser (1997) |
| CSH1.1 | -16,7 | Stronach and Glasser (1997) |
| CSH1.7 | -32,6 | Stronach and Glasser (1997) |
| Sylvite (KCl) | -0,9 | Wolery (1992) |
| Hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_{2(s)}$) | -11,0 | HATCHES (1991) |
| Hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) | -9,7 | Wolery (1992) |

*Composantes de bases :* $Al^{3+}$, $Ba^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$, $CrO_4^{2-}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $H^+$, $H_2O$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Na^+$, $Pb^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $H_4SiO_{4(aq)}$, $Zn^{2+}$

Tab. 6.4 – Modèle de sorption des cations sur une goethite modèle.

| Sites | Densité ($\mu$mol/m$^2$) | Source |
|---|---|---|
| $s_1OH$ | $9.10^{-8}$ | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH$ | $3{,}75.10^{-6}$ | Dzombak and Morel (1990) |
| **Réaction** | **LogK (25$^0$C)** | **Source** |
| $s_1OH + H^+ \rightleftharpoons s_1OH_2^+$ | +7,3 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_1OH \rightleftharpoons s_1O^- + H^+$ | -8,9 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH + H^+ \rightleftharpoons s_2OH_2^+$ | +7,3 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH \rightleftharpoons s_2O^- + H^+$ | -8,9 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_1OH + Ba^{2+} \rightleftharpoons s_1OHBa^{2+}$ | +5,5 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_1OH + Ca^{2+} \rightleftharpoons s_1OHCa^{2+}$ | +5,0 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH + Ca^{2+} \rightleftharpoons s_2OCa^+ + H^+$ | -5,9 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_1OH + Cu^{2+} \rightleftharpoons s_1OCu^+ + H^+$ | +2,9 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_1OH + Pb^{2+} \rightleftharpoons s_1OPb^+ + H^+$ | +4,7 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH + Pb^{2+} \rightleftharpoons s_2OPb^+ + H^+$ | -1,8 | Balistrieri and Murray (1982) |
| $s_1OH + Zn^{2+} \rightleftharpoons s_1OZn^+ + H^+$ | +1,0 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH + Zn^{2+} \rightleftharpoons s_2OZn^+ + H^+$ | -2,0 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH + SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons s_2SO_4^- + H_2O$ | +7,8 | Dzombak and Morel (1990) |
| $s_2OH + SO_4^{2-} \rightleftharpoons s_2OHSO_4^{2-}$ | +0,8 | Dzombak and Morel (1990) |

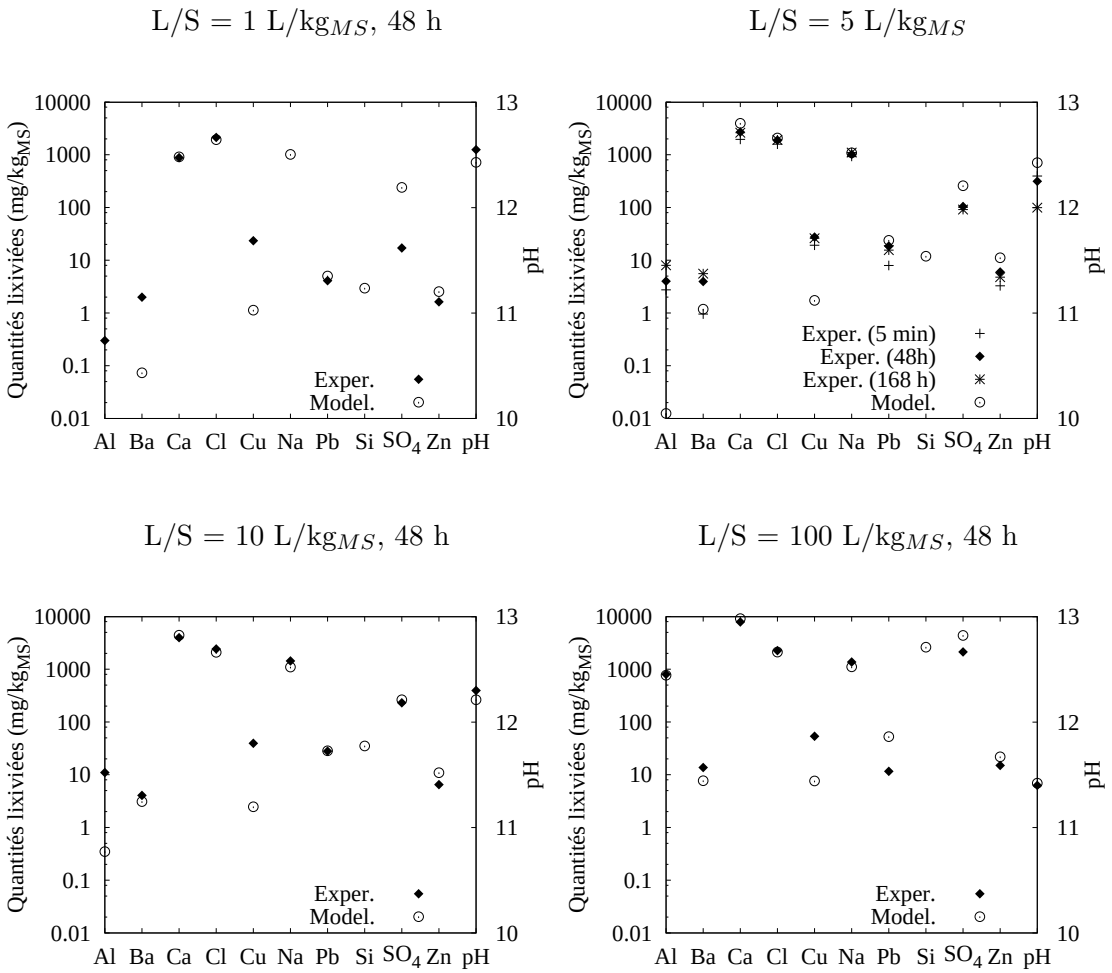


FIG. 6.2 – Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats de modélisation pour les essais de lixiviation statiques (séries sur l'influence de L/S et du temps).

du même ordre de grandeur, les concentrations en sulfates sont par contre surestimées par le modèle, notamment pour les faibles valeurs de L/S. Cette surestimation implique pour le Ba (contre-ion vis à vis de la barite) une sous-estimation. En ce qui concerne Al, le modèle sous-estime nettement les concentrations en solution, sauf pour le rapport L/S de 100. Malgré le lien évident aux sulfates (phase ettringitique), l'hypothèse la plus probable est qu'une fraction importante de l'Al mesuré provient de colloïdes comme l'indique Baun and Christensen (2004), Al qui n'entre pas en jeux dans les produits de solubilité d'équilibre. Le Cu est systématiquement sous-estimé d'un ordre de grandeur, probablement dû au fait que pas assez de matière organique n'a été prise en compte dans ce modèle. Par anticipation sur les modélisations de l'essai de lixiviation dynamique et du site expérimental d'Hérouville où la mobilité de Cu simulée est plus proche des mesures, on peut déduire de cette sous-estimation que la matière organique est plus mobile dans ces essais de lixiviation statique, probablement en raison de l'agita-

tion. Les concentrations en métaux Pb et Zn pour ces essais se modélisent très bien via les équilibres thermodynamiques de l'hydroxyde de Pb et la zincite. Du fait de la proximité des résultats expérimentaux pour des essais de 5 minutes, 48 h ou une semaine, la figure 6.2b montre à nouveau la possibilité de s'affranchir de considérations d'ordre cinétiques pour la modélisation d'essais de lixiviation statique.

Les essais de lixiviation statique sur matériau sec sur l'influence du pH (paragraphe 4.1.3) ont été modélisés avec ce modèle adapté en considérant que la totalité de la portlandite est carbonatée. Les résultats de simulation sont à nouveau proches des résultats expérimentaux (figure 6.3) en particulier pour les pH élevés. La séquence de minéraux tampons CSH1.1 > CSH0.8 > ettringite > calcite évoquée au chapitre 2 et détaillée plus loin (équations 6.5 à 6.7 et figure 6.10) semble tout à fait adéquate pour décrire l'évolution du pH, de Ca et de $SO_4$, notamment pour les pH supérieures à 8. A nouveau, les concentrations en Cu sont sous-estimées par le modèle. A pH plus acide, l'équilibre avec la tenorite compense cette sous-estimation. L'hypothèse des équilibres thermodynamiques engendre ici une surestimation des concentrations en métaux Pb et Zn ; cette surestimation est fortement suggérée par le diagramme de domaine de stabilité des minéraux de Pb décrit précédemment (figure 4.5), notamment pour ces niveaux de pH moins alcalin.

Globalement, ce modèle décrit raisonnablement l'ensemble des essais de lixiviation statique en respectant les ordres de grandeurs tant pour les majeurs que pour les traces. Cependant, le modèle de complexation du Cu par la matière organique calibré à partir des concentrations des percolats routiers mérite d'être affiné pour ces essais de lixiviation statique. De même, une amélioration est possible concernant les concentrations en Pb et Zn à pH<11 probablement par la prise en compte d'autres types de mécanismes comme des solutions solides (Piantone et al., 2004), une limitation d'ordre cinétique sur la dissolution des oxydes et métaux natifs ou encore pour Pb une interaction avec Al supposée par Yvon et al. (2007).

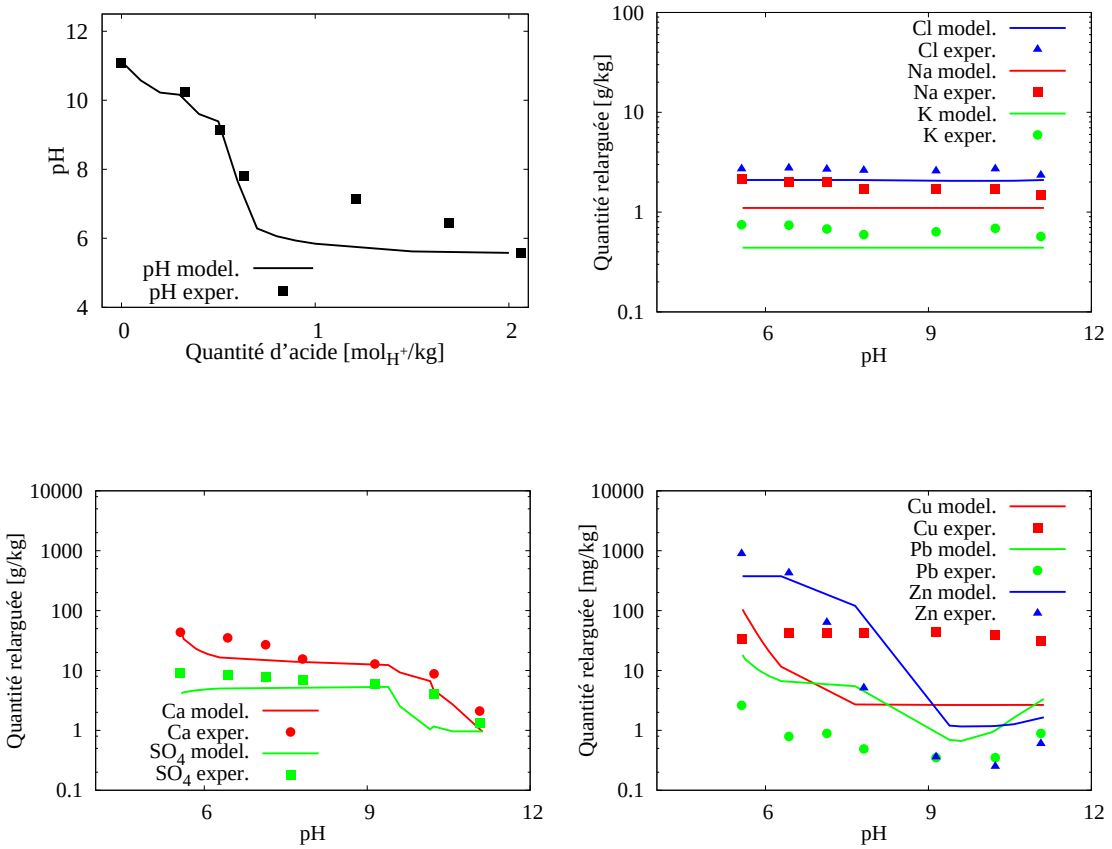


FIG. 6.3 – Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats de modélisation pour les essais de lixiviation statiques sur l'influence du pH (MIOM sec, 10L/kg$_{MS}$, 48h).

### 6.2.2 Prise en compte d'une hydrodynamique simple pour simuler l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié

L'essai de lixiviation par soxhlet modifié a été modélisé, en première approximation, en régime hydrodynamique permanent et saturé en eau, via le code de calcul de transport réactif multicomposant en milieu poreux HYTEC (Van der Lee et al., 2003) basé sur l'équation de transport D.4 du chapitre 2 rappellée ici :

$$\begin{aligned} \omega\frac{dC_i}{dt} &= \nabla[UC_i \quad + \quad D_i.\nabla(C_i)] \quad + \quad R \\ accumulation &= advection + diffusion/dispersion + reaction, \end{aligned} \tag{6.3}$$

où $\omega$ représente la porosité, $C_i$ la concentration en ion $i$, $U$ la vitesse de Darcy, $D_i$ le coefficient de diffusion (ici fixé à $10^{-9}$m$^2$/s pour toutes les espèces) et R le terme correspondant aux réactions aqueuses et géochimiques (précipitation, dissolution, sorption...). En raison de solution initialement chargées, la correction sur les activités est basée sur le modèle de B-dot, adapté pour les solutions concentrées (Bethke, 1996). Le maillage utilisé correpond à la géométrie de l'extracteur (voir figure 4.6) et est constitué de mailles carrées de 5 mm, raffinées à 2,5 mm dans la zone correspondant au MIOM (figure 6.4). La symétrie axiale permet de réaliser une modélisation 3D tout en conservant un temps de calcul raisonnable de l'ordre de la demi-journée.

Le modèle géochimique est celui présenté dans le tableau 6.2 et conformément aux données issues de la partie 4 une porosité de 45% et une conductivité hydraulique de $5.10^{-5}$ m/s ont été prises en compte dans le modèle. Compte tenu de l'absence de compaction dans cet essai, la valeur du coefficient de diffusion intragranulaire est supposée, pour toutes les espèces, égale à celle de l'eau dans l'eau à savoir $10^{-9}$ m$^2$/s. La diffusion gazeuse et en particulier de $CO_2$ a été modélisé par un apport de $CO_2$ constant égal à 0,3 mmol/h/dm$^3$ (valeur adaptée pour simuler l'évolution du pH).

L'évolution du pH dans l'extracteur au cours du temps est décrite figure 6.5 et reprise pour les éluats sur la figure 6.7a. Sur la figure 6.5, la diminution de la zone en rouge correspondant aux niveaux de pH élevés est représentative de la dissolution de la portlandite comme le montre la figure 6.6. La dissolution des minéraux se fait préférentiellement de la bordure de l'échantillon vers le centre. Du fait de l'écoulement important, on n'observe pas de formation de calcite (sauf légèrement au coeur du matériau). L'ettringite n'est déstabilisée qu'en fin d'expérimentation en entraînant la formation de gypse et d'hydroxydes d'aluminimum. L'aspect brutal de cette transition ettringite-gypse lorsque le pH atteint la valeur de 10 (stabilité de l'ettringite) est due à l'approche thermodynamique mise en oeuvre dans cette modélisation. Des simulations préliminaires ont mis en évidence l'importance relativement faible de la taille des mailles comparées aux cas de déchets monolithes ou de matrice cimentaire, du fait de phénomènes de diffusion relativement plus importants. Cette étude de sensibilité a fait l'objet d'une présentation orale à l'International workshop on Modelling Reactive Transport in Porous Media (MoMaS, Strasbourg, janvier 2008, article en ligne sur http ://www-imfs.u-strasbg.fr/colloques/mrtpm2008/papers/deWindt_Dabo_Badreddine.pdf).

La concordance des résultats de simulation aux résultats expérimentaux peut être constatée sur la figure 6.7. Comme précédemment, les quantités de Cl lixiviées sont bien

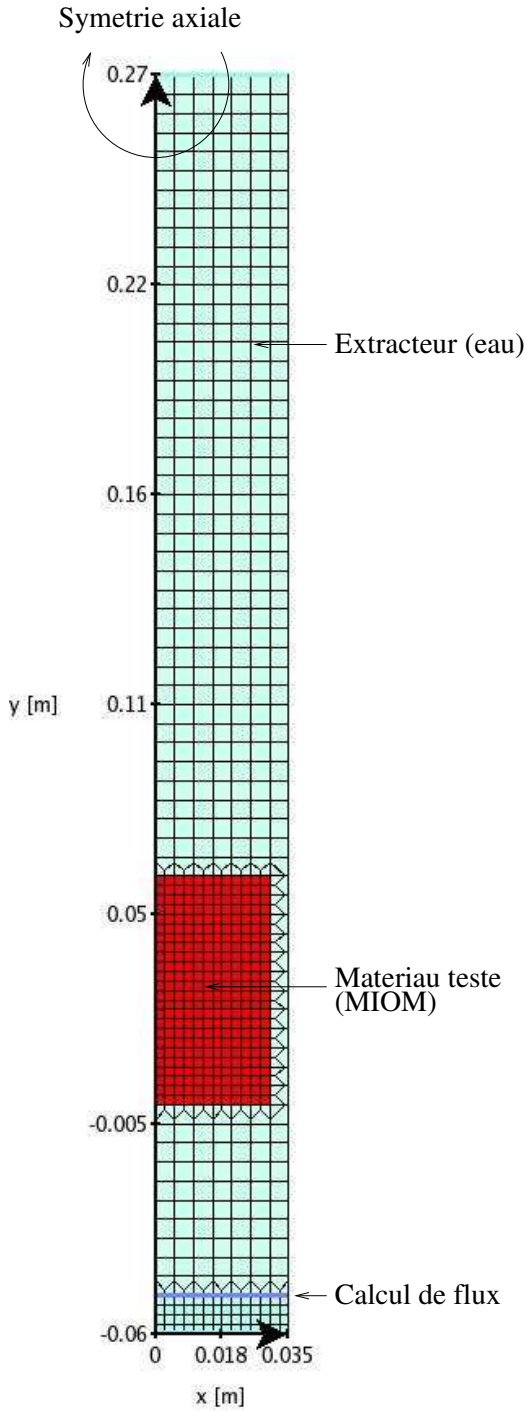


FIG. 6.4 – Maillage utilisé pour modéliser l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié.

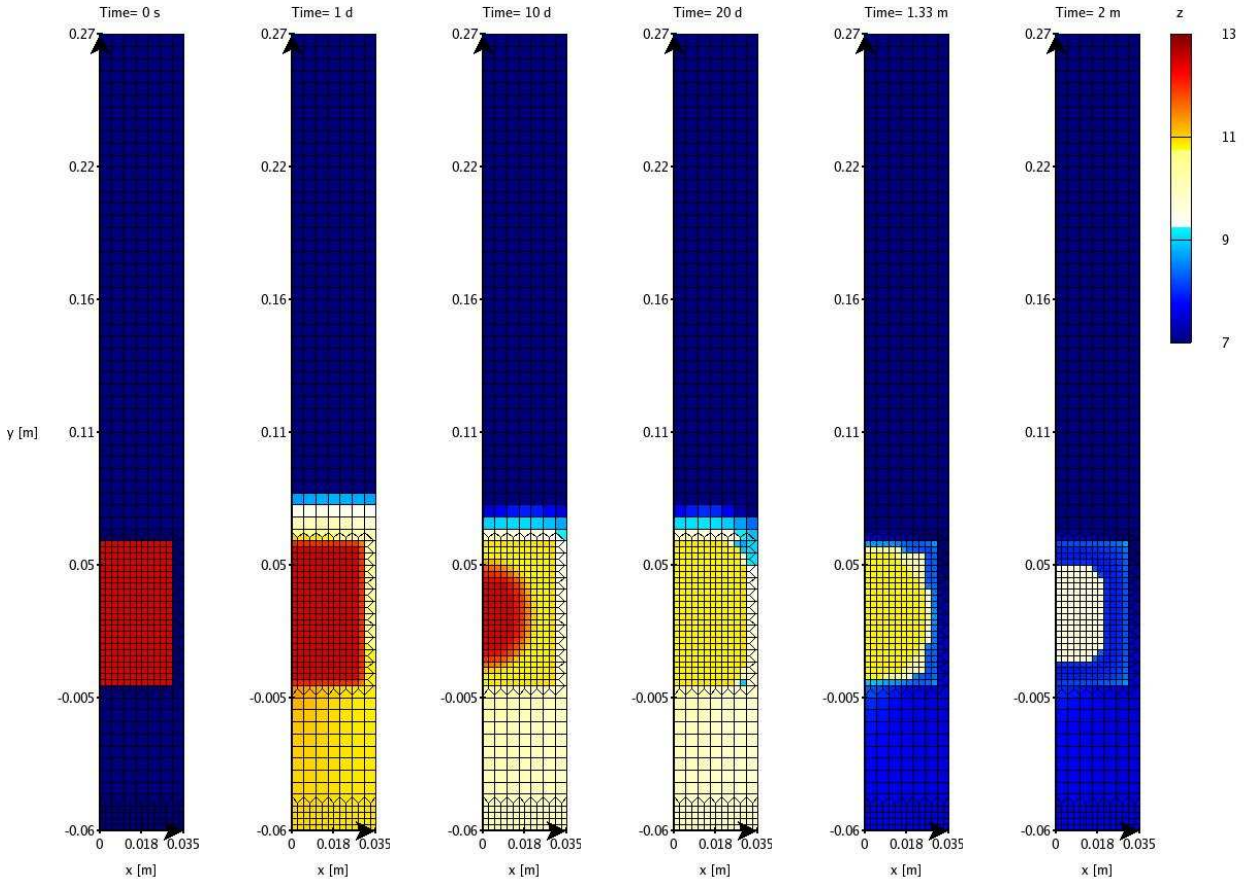


Fig. 6.5 – Évolution du pH simulé (via HYTEC) dans l'extracteur durant les deux mois d'expérimentation.

simulées par la dissolution instantanée de halite et de sylvite. En revanche, une source en Na spécifique de la fin d'expérimentation (après le départ de la fraction labile) et non prise en compte dans ces simulations provoque un écart sensible entre les résultats simulés et expérimentaux. Afin de prendre en compte cette source, un modèle de cinétique de dissolution des verres primaire a été introduit dans des simulations préliminaires. Basé sur l'équation D.3, ce modèle considère une constante de dissolution intrinsèque constante et une dépendance au pH issues de l'étude des verres basaltiques de Gislason and Oelkers (2003), ainsi qu'une surface spécifique de 0,5m$^2$/g adaptée pour simuler correctement les concentrations en Na. Les simulations préliminaires conduisant à la dissolution d'une fraction importante de verre (plus de 50%) n'ont pas été jugées réalistes et la prise en compte des cinétiques de dissolution a été éliminée des simulations. Les concentrations en Ca et $SO_4$ sont initialement sous-estimées (probablement pas assez de gypse pris en compte dans le modèle). Comme dans le cas des simulation des essais de lixiviation statiques à pH<11, les concentrations en Pb sont nettement surestimées, y compris lorsque les phénomènes de sorption sont pris en compte. A nouveau, une voix d'amélioration du modèle serait probablement la prise en compte de solution solide avec des carbonates décrite par Piantone et al. (2004) ou d'une limitation cinétique de la dissolution de la litharge.

Les ordres de grandeurs et tendances générales, caractérisées par une mobilité élémentaire initialement intense puis une stabilisation après quelques jours d'expérimentation, sont globalement respectés pour ces simulations, où l'hydrodynamique est modélisée de manière relativement simple. Ceci valide a priori le modèle pour l'ensemble des essais de lixiviation statique comme dynamique menés à l'échelle du laboratoire. Il convient donc maintenant de poursuivre cette validation à l'aide de données issues de sites réels.

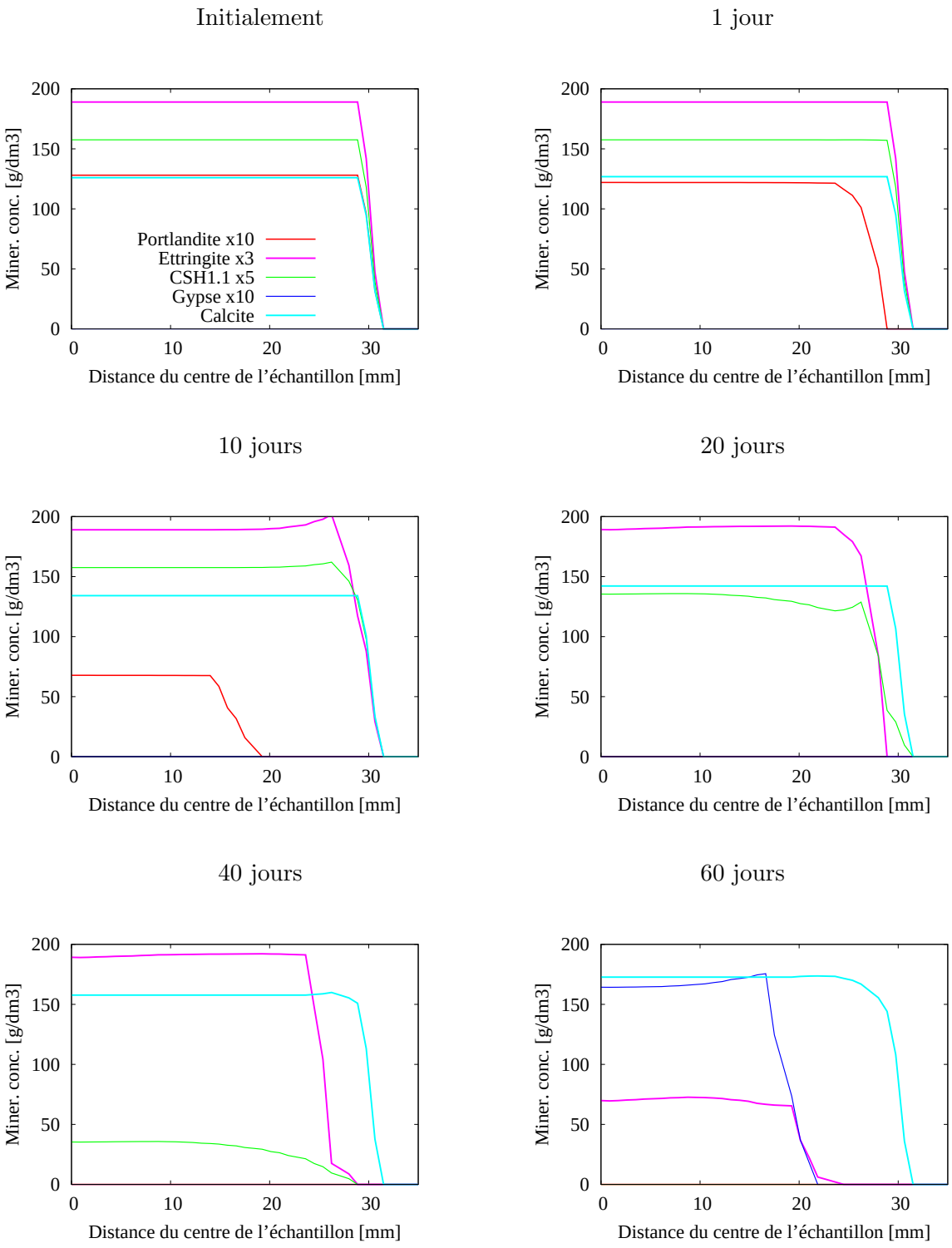


FIG. 6.6 – Évolution des principaux minéraux influençant le pH et le mobilisation élémentaire durant l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié (coupe horizontale au milieu de l'échantillon).

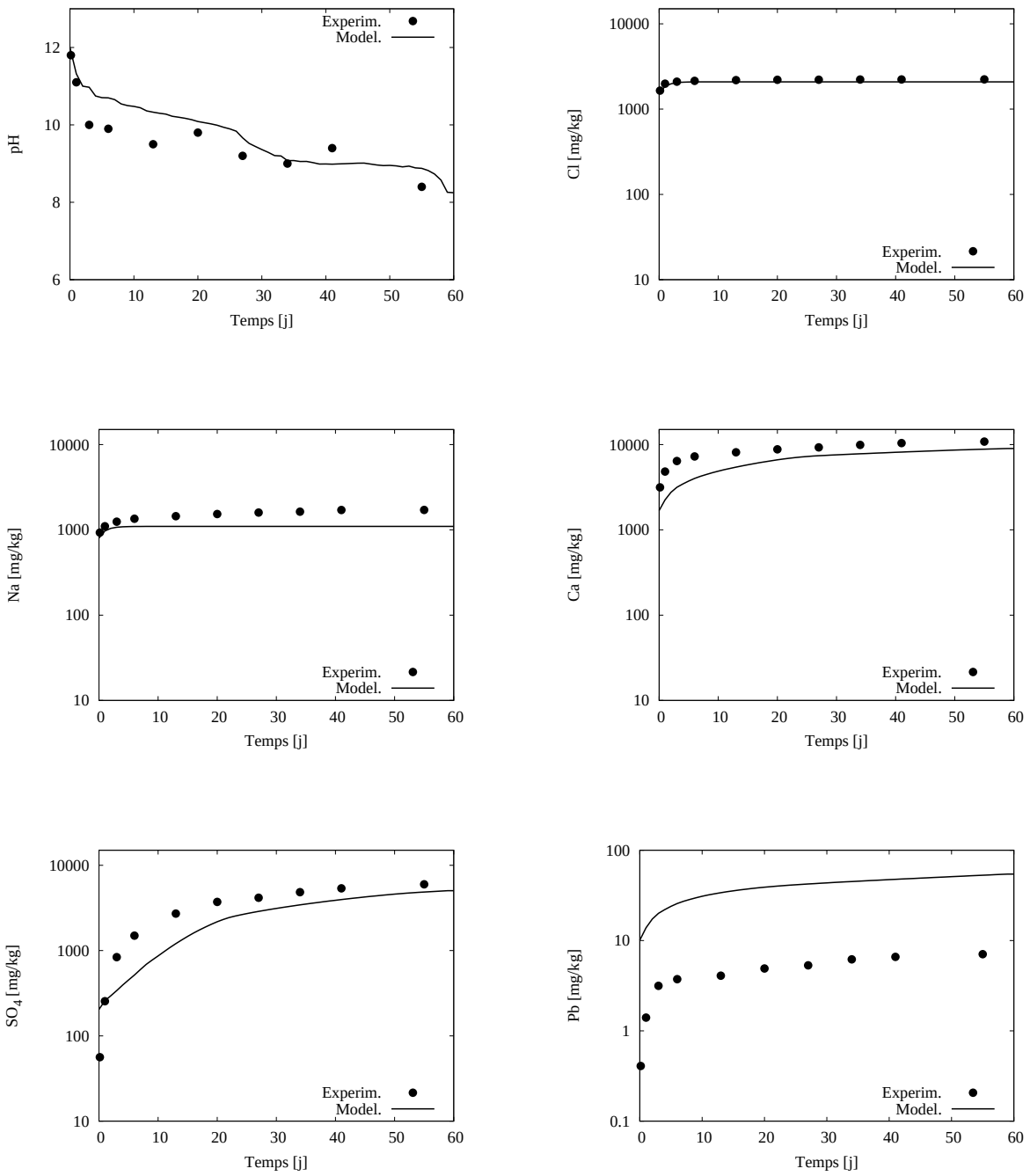


FIG. 6.7 – Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux pour l'essai de lixiviation dynamique de Soxhlet modifié en terme de pH et de quantités lixiviées cumulées.

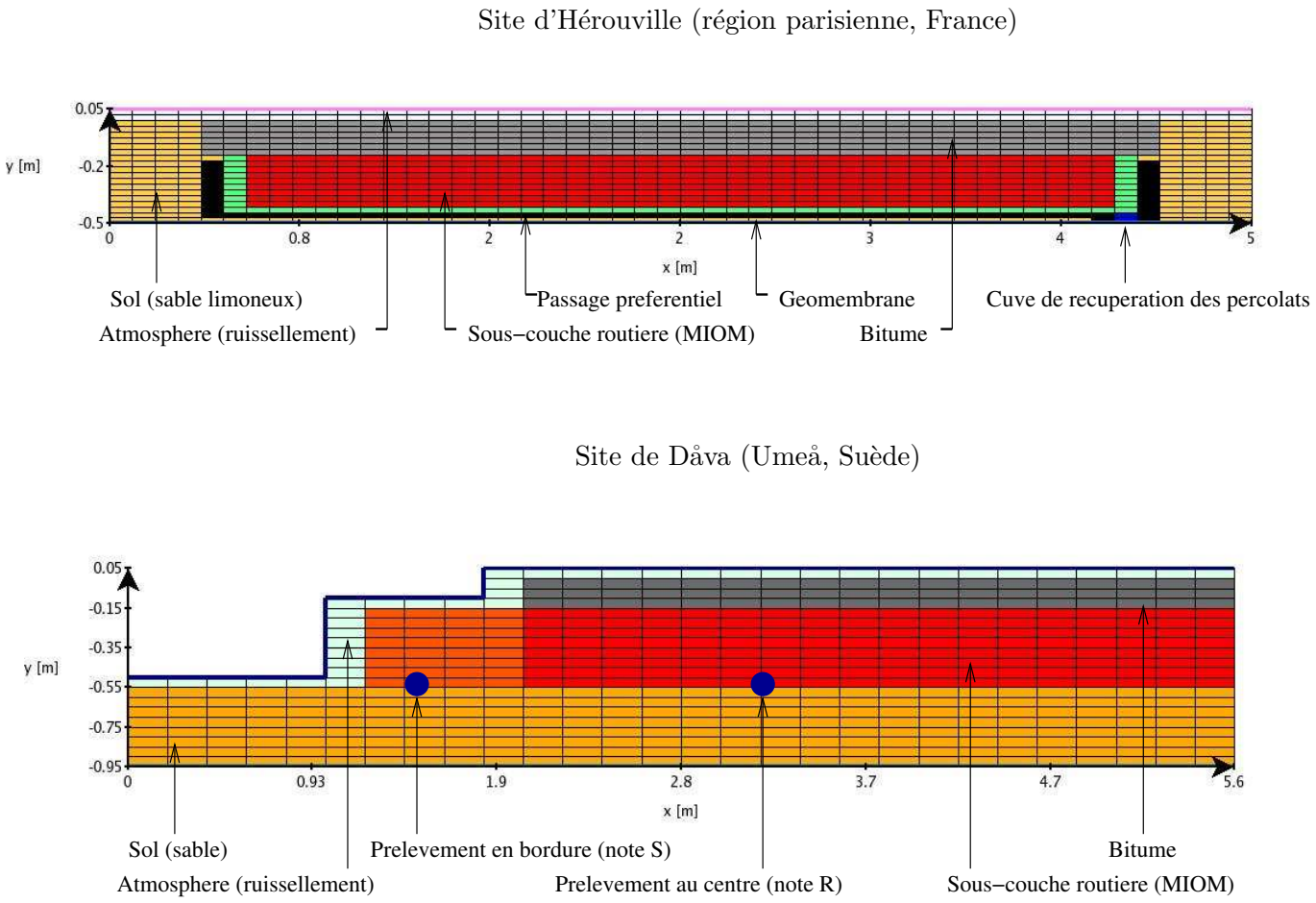


FIG. 6.8 – Maillages utilisés pour modéliser les routes expérimentales.

## 6.3 Extrapolation du modèle aux sites réels d'Hérouville (France) et de Dåva (Suède)

La présente partie est dédiée à la présentation des simulations comparées de deux routes construites avec des mâchefers : le site d'Hérouville dont l'étude est présentée au chapitre 5 et le site de Dåva qui a fait l'objet de la thèse de Lidelöw (2008) et de l'article de Lidelöw and Lagerkvist (2007). L'intérêt d'appliquer le même modèle à deux sites différents tant en terme de produits utilisés (MIOM élaborés en France ou en Suède), qu'en terme de configurations ou de climats est évidemment d'évaluer le caractère généralisable et donc opérationnel du modèle.

Les maillages utilisés pour la modélisation des deux sites sont repris sur la figure 6.8. En ce qui concerne la route d'Hérouville, le modèle considère une asymétrie liée au lieu de prélèvement et un passage préférentiel à l'interface de la géomembrane et de la sous-couche routière. Dans le cas de Dåva, la moitié de la route a été considérée dans ce modèle, puisque, selon des modélisations préliminaires le système de prélèvement ne

| | Porosité [%] | Conductivité hydraulique [m/s] | Coefficient de diffusion [$m^2/s$] |
|---|---|---|---|
| **Hérouville** | | | |
| Bitume | 1 | $2.10^{-7}$ | $1.10^{-13}$ |
| MIOM (centre de chaussée) | 16 | $5.10^{-6}$ | $1.10^{-10}$ |
| MIOM (passage préférentiel) | 32 | $1.10^{-3}$ | $1.10^{-9}$ |
| Sol | 30 | $1.10^{-5}$ | $1.10^{-9}$ |
| **Dåva** | | | |
| Bitume | 1 | $5.10^{-6}$ | $1.10^{-13}$ |
| MIOM | 30 | $1.10^{-5}$ | $1.10^{-9}$ |
| Sol | 30 | $1.10^{-5}$ | $1.10^{-9}$ |

Tab. 6.5 – Paramètres hydrodynamiques pour la modélisation des sites expérimentaux de Hérouville et Dåva.

semble pas engendrer d'asymétrie (système de drainage sur 1 m) ; la modélisation d'une section de route entière ne présente pas de différence avec la modélisation de la moitié de route. Après une phase initiale représentative d'un départ d'eau interstitielle par gravité (modélisée par des conductivités hydrauliques plus importantes), la modélisation considère un écoulement en régime permanent saturé en eau à partir d'une eau de pluie correspondant à 700 mm/an susceptible de ruisseler sur le bitume et de s'infiltrer dans la sous-couche routière via les entrées d'eau latérales (chapitre 4). Une modélisation hydraulique en régime non-saturé du site d'Hérouville a également été réalisée, considérant la pluviométrie quotidienne mesurée par Météo-France, mais s'est révélée trop coûteuse en terme de temps de calcul pour des résultats très similaires sur les chlorures aux résultats issus des modélisations en régime saturé. Ce raffinement est d'autant plus injustifié que la fréquence mensuelle des prélèvements ne permet pas d'identifier les modifications inhérentes à de petites échelles d'observation et de modélisation. Basés sur des mesures directes (chapitre 5) et sur des données issues de la littérature, et adaptés sur les concentrations en Cl mesurées dans les percolats, les paramètres hydrodynamiques pris en compte dans les simulations de chacun des sites sont tabulés dans le tableau 6.5. Le même modèle géochimique présenté dans les paragraphes précédents a été utilisé pour les simulations des deux sites, à l'exception de la portlandite qui, au vu des niveaux de pH, ne semble pas être présente dans le cas de Dåva (les MIOM mis en oeuvre étaient probablement dans une phase de maturation plus avancée). Les écoulements modélisés reportés en terme de vitesse de Darcy sur la figure 6.9 indiquent dans les deux cas des flux plus importants sur les bordures de route en raison du ruissellement sur les couvertures bitumineuses. En ce qui concerne le site d'Hérouville, l'écoulement est quasiment entièrement canalisé par la géomembrane, ce qui engendre des transferts à l'intérieur de la chaussée essentiellement diffusifs. En ce qui concerne le site de Dåva, l'écoulement est principalement drainé par le bordure de chaussée non couvert de bitume. Ces hydrodynamiques différentes pour les deux sites impliquent une évolution spatiale différente pour les traceurs hydrodynamiques que sont les Cl caractérisée par un profil de concentration en cloche due à la protection de la couche bitumineuse dans le cas d'Hérouville, et un panache se déplaçant vers le bas dans le cas de Dåva (figures 6.11 et 6.12). Les niveaux

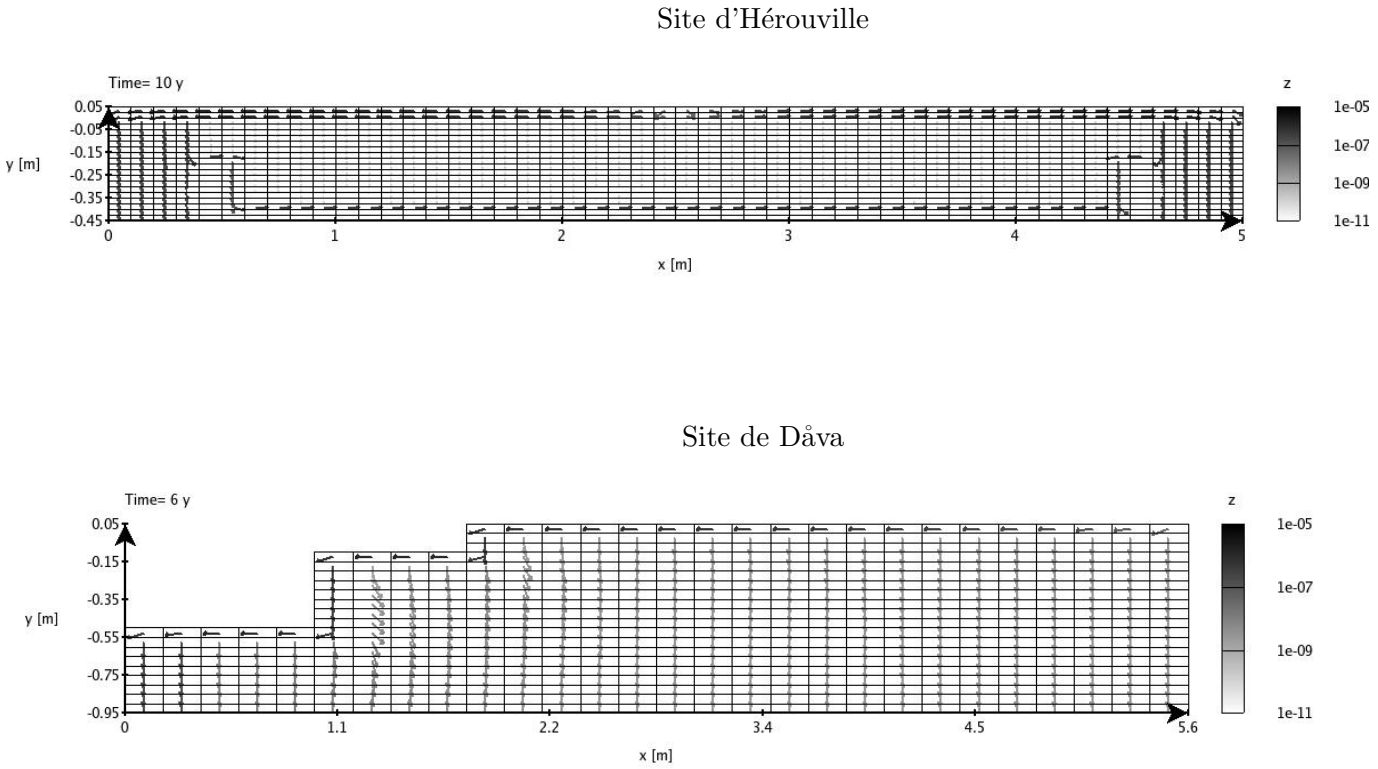


FIG. 6.9 – Écoulements simulés (champs de vitesse de Darcy en m/s) pour les deux chaussées expérimentales.

de concentration en Cl simulés au sein de la sous-couche après 10 ans pour Hérouville (de l'ordre de 500 mg/L) sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les carottes prélevées sur site (voir figure 5.10 du chapitre 5).

Selon les simulations (figure 6.13 a), la quantité de $CO_2$ nécessaire pour simuler la baisse de pH ne peut être uniquement apportée par le $CO_2$ dissout dans l'eau de pluie. Le modèle considère donc un apport en $CO_2$ in situ représentatif soit du $CO_2$ issu des transfert gazeux, soit d'une production d'origine biologique au sein de la sous-couche routière. Ce flux $CO_2$ adapté en fonction des configurations pour correspondre aux niveaux de pH mesurés est plus prononcé dans le passage préférentiel dans le cas d'Hérouville (de l'ordre de 5 mmol/dm$^3$/an au coeur de la chaussée et 180 mmol/dm$^3$/an dans le passage préférentiel) et en bordure de chaussée dans le cas de Dåva (3 mmol/dm$^3$/an au coeur de la chaussée et 30 mmol/dm$^3$/an sur les bordures de route). Une simulation CHESS préliminaire (avec apport de $CO_2$ et sans écoulement) indique que l'évolution du pH dans les percolats routiers est conditionnée initialement par la dissolution de la portlandite (seulement dans le cas d'Hérouville), puis successivement par les équilibres thermodynamiques avec les CSH, l'ettringite et la calcite (figure 6.10). Ces tampons successifs

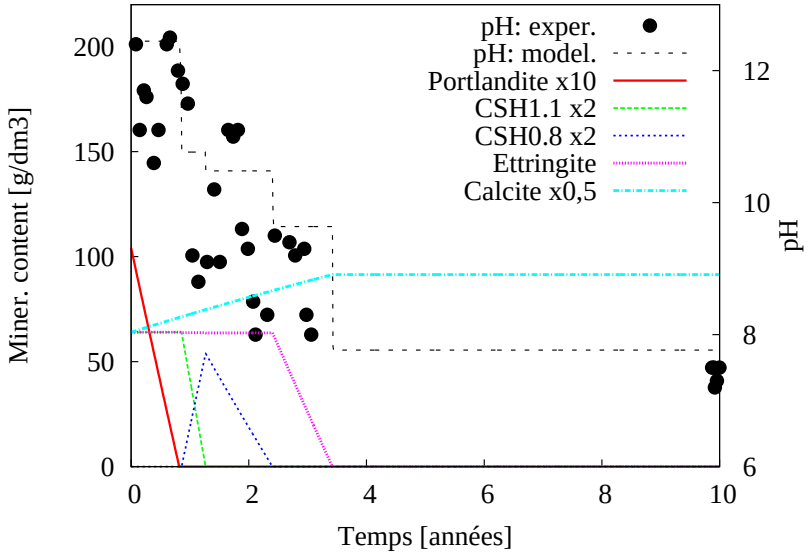


FIG. 6.10 – Simulation géochimique (via CHESS), avec apport de $CO_2$ et sans écoulement, du pH et des minéraux tampons associés (site expérimental d'Hérouville).

correspondent aux réactions suivantes déjà évoquées au chapitre 2 :

$$portlandite + H_2CO3 \rightleftharpoons calcite + 2H_2O \quad (6.4)$$

$$CSH1.1 + 0,3H_2CO3 \rightleftharpoons CSH0.8 + 0,3\ calcite + 0,6H_2O \quad (6.5)$$

$$CSH0.8 + 0,8H_2CO3 \rightleftharpoons 0,8\ calcite + chalcedoine + 1,6H_2O \quad (6.6)$$

$$ettringite + 3H_2CO3 \rightleftharpoons 3\ calcite + 3\ gypse + 2Al(OH)_{3(am)} + 32H_2O \quad (6.7)$$

Les simulations des concentrations dans les percolats routiers sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux, respectant les ordres de grandeur et les tendances générales (figures 6.13 et 6.14). La différence de concentration de Cl et Na entre les deux sites s'explique probablement par un apport au salage hivernale dans le cas de Dåva. Les limitations dues à une approche purement thermodynamique sont apparentes notamment sur l'évolution des concentrations en Ca, $SO_4$ et Si qui voient leurs concentrations simulées augmenter de manière très importantes lorsque les minéraux tampons (CSH pour Si et ettringite pour Ca et $SO_4$) sont sous l'effet du pH déstabilisé. Une approche cinétique aurait lissé les allures des courbes de concentrations simulées, mais, du point de vue de la modélisation, aurait apporté des degrés de liberté supplémentaires difficilement accessibles expérimentalement. La construction d'un modèle opérationnel adaptable à différentes configurations implique en effet des simplifications et l'emploi du minimum de "boutons de réglage" (le principal étant ici l'apport en $CO_2$). La sous-estimation initiale des concentrations en Al simulées par rapport aux données expérimentales pour les

deux sites est à nouveau interprétée par la présence d'Al colloïdale ou complexé non prise en compte dans les simulations. On notera que le site de Dåva présente des concentrations en Al dix fois plus importantes que le site d'Hérouville. Le modèle de complexation de Cu par de la matière organique dissoute décrit par l'équation 6.2 apparaît adapté pour décrire l'évolution des concentrations en Cu pour les deux sites. On notera que, conformément aux données expérimentales, quatre fois plus de DOC sont nécessaires pour modiliser le site d'Hérouville. La séquence $Pb(OH)_{2(s)} > Pb_2(OH)_3Cl >$ cérussite semble efficace pour modéliser les concentrations en Pb des trois premières années de suivi du site de Hérouville malgré des pH<11 pour les percolats. Après trois ans, les simulations surestiment les concentrations en Pb. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces divergences : la première consiste à supposer que la quasi-totalité du Pb mobile a été lixiviée, le Pb restant étant sous une forme difficilement mobilisable (par exemple, sous forme de litharge dont la dissolution est cinétiquement limitée) ; la seconde hypothèse suppose des eaux intersticielles au coeur de chaussée toujours hyperalcalines après trois ans et donc une solubilité de Pb contrôlée uniquement par $Pb(OH)_{2(s)}$ et non par la séquence décrite ci-dessus. Dans le cas de Dåva, où les MIOM semblent plus matures, ce modèle n'est pas susceptible de décrire ces niveaux de concentration 10 à 100 fois plus faibles que dans le cas d'Hérouville.

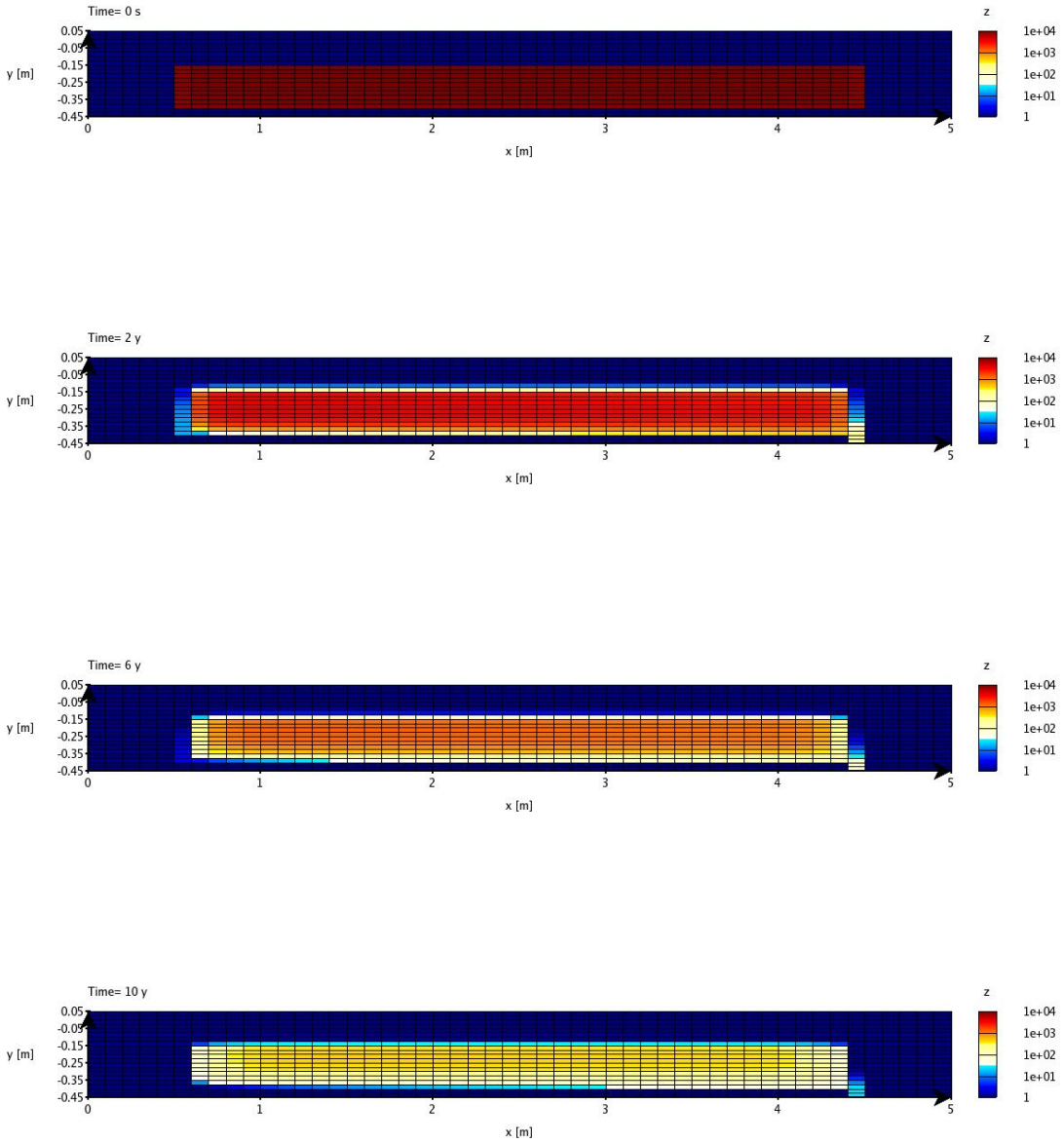


FIG. 6.11 – Simulation (via HYTEC) de l'évolution des Cl (en mg/L) dans la sous-couche routière d'Hérouville pendant 10 ans.

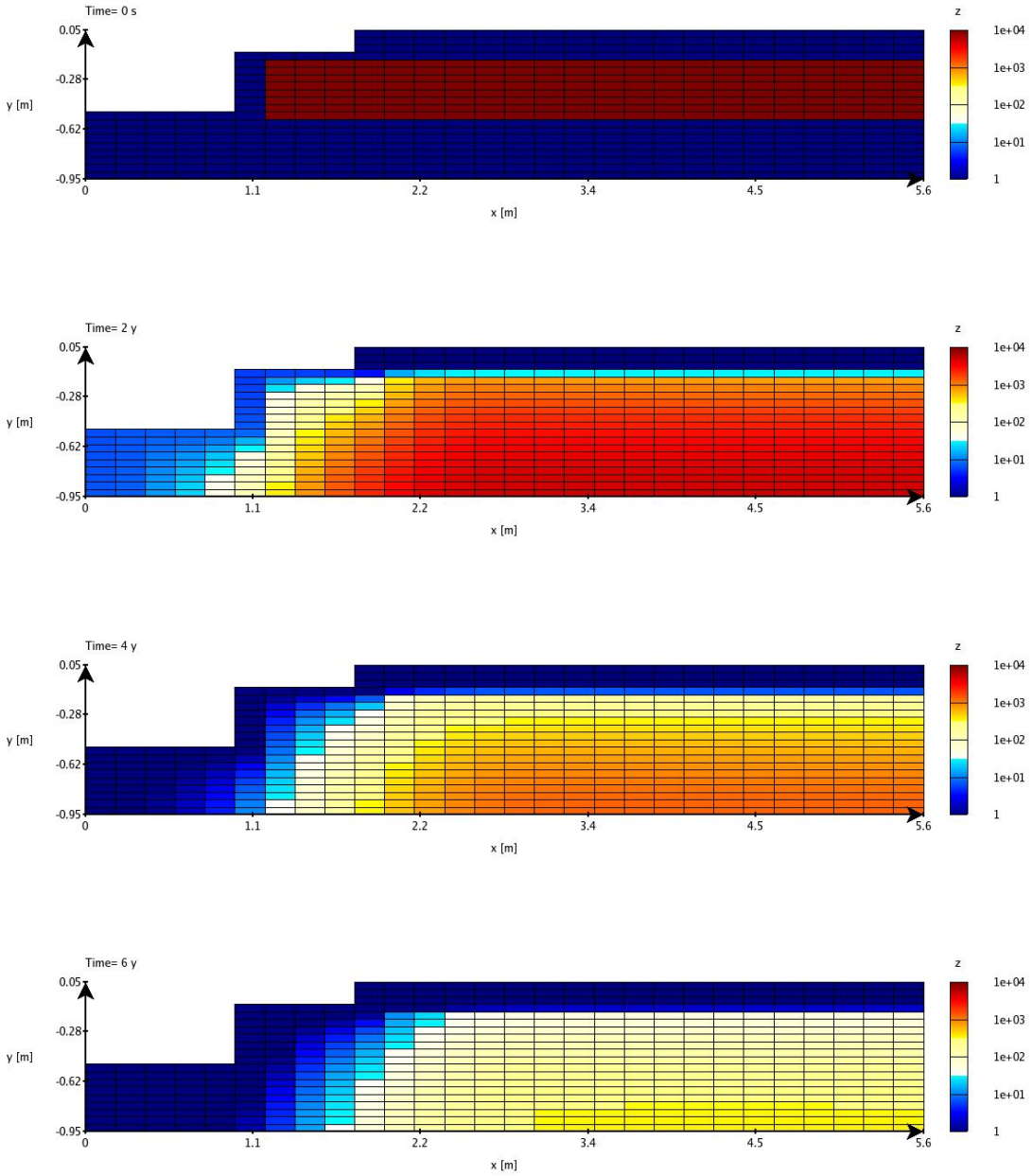


FIG. 6.12 – Simulation (via HYTEC) de l'évolution des Cl (en mg/L) dans la sous-couche routière de Dåva pendant 6 ans.

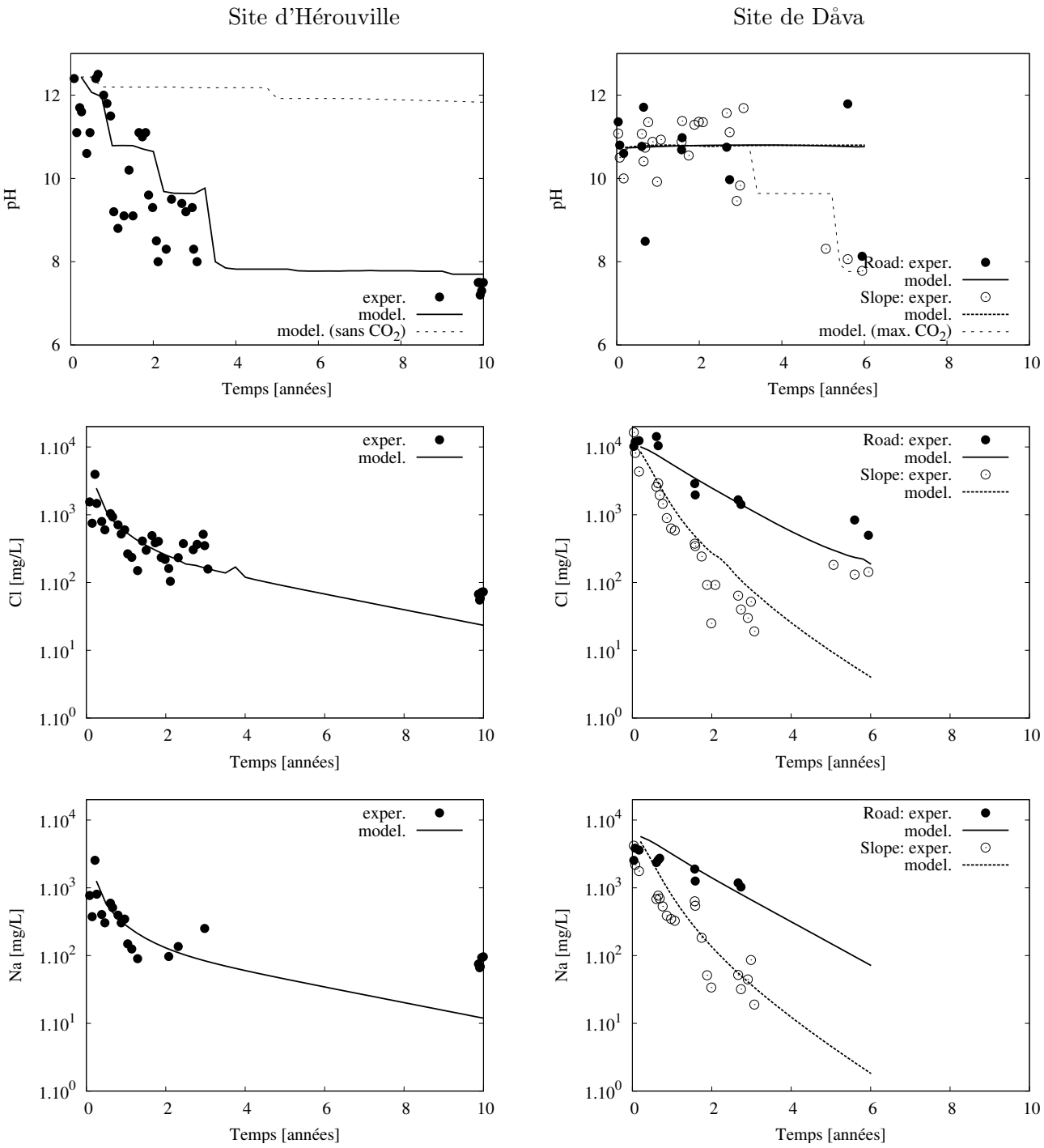


FIG. 6.13 – Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux en terme de qualité des percolats (pH, Cl et Na).

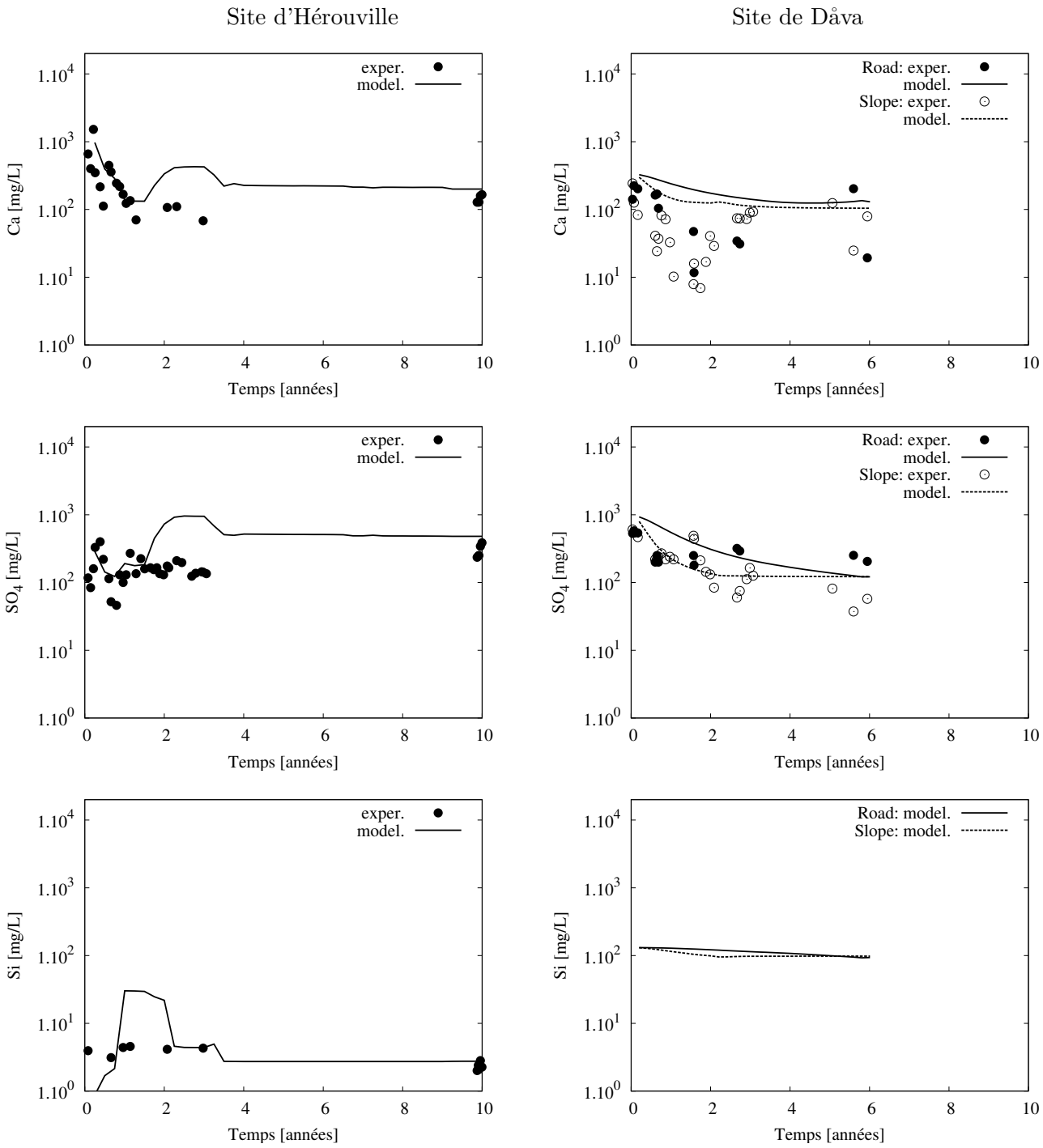


FIG. 6.14 – Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux en terme de qualité des percolats (Ca, $SO_4$ et Si).

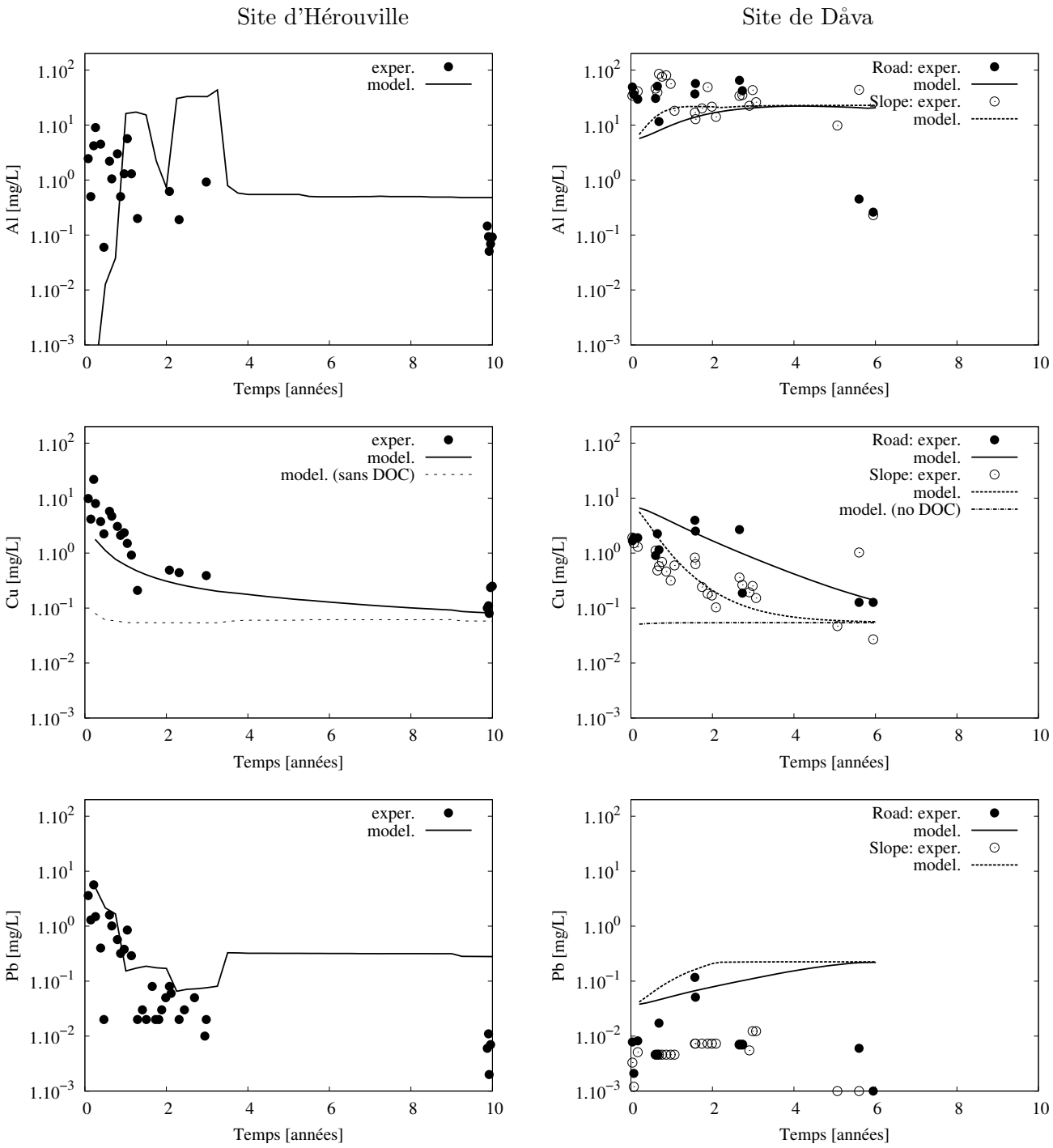


FIG. 6.15 – Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux en terme de qualité des percolats (Al, Cu et Pb).

## 6.4 Conclusion

Dans cette étude, le même modèle géochimique basé sur la prise en compte de processus identifiés a été utilisé pour simuler des expérimentations très différentes en terme de géométrie (essais statique et dynamique) ou d'échelle spatiale et temporelle. Ce modèle peut être en ce sens qualifié d'opérationnel, puisqu'il fournit des résultats de simulation globalement en accord avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, comme le montre la divergence entre les résultats expérimentaux et simulés concernant notamment le Pb, certains processus semblent n'avoir pas été correctement identifiés ou modélisés. Dans l'optique de faire de ce modèle un outil d'aide à la décision susceptible de quantifier l'impact environnemental d'un scénario de valorisation des MIOM, la simulation correcte des concentrations en métaux polluants comme le Pb apparaît déterminante.

L'amélioration de ce modèle par la prise en compte de plus de phénomènes (régime hydraulique non-saturé, limitations cinétiques...) nécessite de nouvelles données expérimentales, sans quoi ce modèle mécanistique risque de devenir empirique et difficilement adaptable aux différentes configurations de scénarii de valorisation.

D'autre part, la géométrie du système influe de manière significative sur les résultats de simulation (typiquement, les passages préférentiels). En pratique, il est rare d'avoir une description aussi fine que dans cette étude des scénarii de valorisation considérés. Enfin, la quantification de l'apport en $CO_2$ déterminante pour simuler correctement les expérimentations et scénarii de valorisation n'est pas une donnée expérimentale aisée à acquérir, et peut en ce sens être considérée comme un frein à l'utilisation de ce type de modèle comme outil de décision ou d'évaluation.

Une poursuite logique de ces travaux de modélisation serait de compléter la validation (et sa conception) de ce modèle par son application à d'autres études expérimentales en site réel. Ce modèle "terme source" pourrait ensuite être intégré au sein de modèles plus globaux prenant en compte l'hydrogéologie et l'ensemble des sites de valorisation à une échelle régionale. La simulation d'un certain nombre de "cas-test" susceptibles d'intervenir durant les scénarii de valorisation (fissuration...).

# 7 Conclusions et perspectives

La pérennité des filières de valorisation des mâchefers, en particulier l'emploi en technique routière, nécessite la maîtrise de leur comportement mécanique et environnemental pendant la durée de vie des ouvrages. Les codes de calcul couplé géochimie-transport constituent potentiellement des outils performants pour modéliser et évaluer l'impact environnemental dans différentes configurations. Les études expérimentales restent néanmoins indispensables pour l'identification des paramètres influant sur la mobilité élémentaire, l'élaboration d'un modèle basé sur des mécanismes réalistes et sa validation par comparaison des résultats simulés avec les données expérimentales.

Cette thèse s'est inscrite dans la démarche de coupler les approches expérimentale et de modélisation, dans le but de développer un modèle opérationnel susceptible de relier les différentes échelles de temps et d'espace, et de constituer, d'une part, un outil d'investigation des mécanismes et processus clefs et leur interdépendance (couplage), et d'autre part, un outil d'évaluation de l'impact environnemental d'un scénario de valorisation, voire de prédiction. Les informations obtenues et perspectives proposées lors des différentes étapes de cette thèse sont détaillées ci-après.

### Caractérisation cristallochimique des verres primaires et de la phase scoriacée : utilisation de techniques analytiques complémentaires, SIMS et XAS

L'objectif de l'étape de caractérisation réside dans l'apport d'informations, d'une part, sur la minéralogie du matériau et les schémas d'altération, afin de discriminer les minéraux en fonction de leur stabilité, d'autre part, sur la localisation des stocks de métaux lourds et le type de spéciation de ces derniers, dans le but d'identifier les principaux mécanismes de rétention et de mobilisation.

Un ensemble de techniques de caractérisation physico-chimique, d'observation microscopique, d'analyse et de cartographie élémentaires ont été appliquées sur les mêmes échantillons en vue de l'acquisition de données complémentaires. Concernant les techniques de caractérisation cristallochimique, certaines, comme la diffraction des rayons X (DRX), les microscopies optiques et électronique (MEB-EDS) sont classiquement utilisées en minéralogie appliquée et ont déjà été utilisées pour caractériser des MIOM. Leur utilité respective n'est cependant pas contestée puisqu'elles permettent d'accéder à quantités d'informations en préliminaire d'une étude approfondie. D'autres technologies comme la microspectrométrie de microfluorescence X ($\mu$XRF), la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) ou la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) n'ont, à notre connaissance, pas ou peu été utilisées sur ce matériau, et sont donc susceptibles d'apporter un regard nouveau sur les MIOM.

Les observations en microscopies optiques et électronique ont permis de discriminer clairement deux types de phases : les phases vitreuses et la phase scoriacée. La fraction vitreuse des MIOM est massivement représentée dans les MIOM et l'utilisation des mi-

croanalyses SIMS pour l'acquisition de données quantitatives sur les teneurs en éléments traces constitue, par rapport aux études antérieures, l'aspect novateur de cette étude des verres primaires (formés pendant le processus d'incinération), classifiés ici selon leur minéralogie entre opaque et mélilitique. Du point de vue environnemental, leur enrichissement en Al et Zn par rapport à l'échantillon moyen prouve, du fait de leur importance pondérale, que les verres primaires constituent un des stock principaux en Al et Zn. Ces métaux se trouvent ainsi vraisemblablement stabilisés dans les MIOM, puisque la dissolution des verres reste, à l'échelle de la durée de vie d'un ouvrage routier (ou issu d'autres filières de valorisation), raisonnablement lente.

A contrario, la description de la phase scoriacée relève d'un caractère plus inédit, même si elle n'a pas constitué l'essentiel de la présente étude. En effet, malgré son omniprésence autour des grains, cette phase est assez peu décrite dans la littérature. Le degré d'hétérogénéité de cette phase, formée de microparticules dans une matrice de carbonates, aurait nécessité pour une approche complète un traitement statistique (avec des moyens analytique du type QUEMSCAN ou MLA). Directement en contact avec les eaux de lixiviation ou de percolation, cette phase apparaît réactive et instable en lixiviation, et est probablement le lieu préférentiel de transformations minéralogiques pendant la maturation ou la valorisation des MIOM. L'approche par cartographies élémentaires SIMS conjuguée avec la modélisation EXAFS de la seconde sphère de coordination prouve sans équivoque la prédominance de mécanismes de sorption du Pb sur les oxy-hydroxydes de Fe secondaires (Dabo et al., 2008b). La précipitation de ces hydroxydes en couches à l'interface des grains et de la phase scoriacée constitue une néoformation pré-carbonatation importante d'un point de vue mécanistique puisqu'impliquée dans un phénomène de rétention de métaux. Malgré tout, il n'a pas été possible de réaliser un modèle de cette association Fe-Pb susceptible de décrire les concentrations en Pb. Une poursuite possible serait d'appliquer cette méthodologie à des mâchefers prélevés en scénario de valorisation (à Hérouville par exemple), ce qui n'a pas été réalisé ici en raison de la lourdeur (en terme de temps notamment) de cette démarche.

Enfin, l'étape de caractérisation réalisée ici est essentielle du point de vue de l'homogénéité de l'étude, puisqu'ainsi le même matériau a été caractérisé, lixivié au laboratoire et utilisé en technique routière (en faisant l'hypothèse que les MIOM produits par l'IME au moment de la construction du site sont identiques à ceux produits aujourd'hui).

### Essais à l'échelle du laboratoire : lixiviation statique et dynamique (Soxhlet modifié)

Les essais de lixiviation en laboratoire sont extrêmement utilisés par les industriels, les législations et les scientifiques pour évaluer ou caractériser différents matériaux solides. Ils permettent en effet d'obtenir rapidement et en conditions maîtrisées des informations qualitatives et quantitatives sur les quantités lixiviables et, du point de vue scientifique, sur les mécanismes en couplant une approche de caractérisation géochimique ou de modélisation. Par rapport aux essais de lixiviation statique, les essais de lixiviation dynamique, et en particulier l'essai de Soxhlet modifié, visent notamment à améliorer la représentativité des essais de laboratoire en prenant en compte des phénomènes liés à

l'hydrodynamique.

Malgré le caractère de cette démarche récurrent dans la littérature scientifique, des essais de lixiviation statique paramétriques (c'est à dire visant à évaluer l'influence d'un facteur sur la mobilité) ont été utilisés pour cette étude sur les MIOM, ce dans le même souci d'homogénéité décri précédemment (obtenir des informations consistantes sur le même matériau). L'influence des facteurs temps, rapport entre les liquides et les quantités de solide (L/S) et pH a donc été classiquement étudiée. Pour une durée inférieure à une semaine, le facteur temps a une influence faible, ce qui, du point de vue mécanistique indique une faible limitation des transferts de matière solide-liquide d'ordre cinétique (réactionnelle ou diffusionnelle). Les facteurs L/S et plus encore le pH ont par contre une importance déterminante sur la mobilité des éléments. Ces essais permettent, via l'estimation des indices de saturation calculés à l'aide du code de calcul géochimique CHESS, d'identifier les minéraux proches de leur équilibre thermodynamique influant sur les mobilisations élémentaires et devant être pris en compte dans l'étape de modélisation (limitation cinétique négligée). Ces minéraux n'ont pas été forcément formellement identifiés, comme c'est le cas de la portlandite, mais la multiplication des essais de lixiviation conduisant à la proximité de l'équilibre thermodynamique justifie le fait de les prendre en compte dans les modèles. Un résultat inattendu (et même fortuit) de ces essais concerne l'influence des étapes de broyage et de séchage avant lixiviation, qui induisent, dans le cas des MIOM, une baisse de pH (carbonatation) engendrant des différences de plusieurs ordres de grandeur sur les concenrations de certains métaux (en particulier Pb).

Moins fréquente dans la littérature mais utilisée par l'Inéris sur d'autres matériaux, la lixiviation dynamique en Soxhlet modifié vise à accélérer le vieillissement du MIOM (débits de solution lixiviante importants) tout en se rapprochant des conditions du site avec l'ouverture sur l'atmosphère et un cycle d'ennoyage/ressuyage. Du fait de la convolution des processus (hydrodynamique, apport de $CO_2$ atmosphérique, dissolution de la verrerie ...) et de la difficulté à quantifier leur influence relative, ce système semble plus délicat à interpréter que d'autres plus classiques comme les colonnes de percolation. Le transport advectif semble être le processus dominant dans ce type d'essai, le flux de solution lixiviante entrainant les fines particules et les grains les moins cohérents de la phase scoriacée. Néanmoins, cet essai reste intéressant dans le sens où il constitue une expérimentation supplémentaire pour la validation du modèle géochimique.

### Étude expérimentale de la valorisation des MIOM en sous-couche routière : retour d'expérience sur 10 ans

Les échelles de temps et d'espace qui caractérisent les scénarios de valorisation sont complètement différentes de celles qui caractérisent les expérimentations en laboratoire. Aussi, il est nécessaire de valider les modèles géochimiques basés sur des processus observés en laboratoire par des expérimentations en grandeur nature. Ainsi, la chaussée construite sur une couche de base de 25 cm de MIOM du site d'Hérouville instrumenté (suivie pendant les trois premières années par Eurovia et l'Inéris) a été à nouveau suivie 10 ans après sa mise en service. D'une part, les percolats routiers ont été analysés et comparés aux percolats issus d'une chaussée de référence (grave calcaire). D'autre part,

des carottages ont été effectués afin d'évaluer l'évolution des MIOM en condition de valorisation. Ce suivi d'un site réel après 10 ans de la phase liquide et de la phase solide constitue une nouveauté en matière d'étude expérimentale sur les MIOM (Dabo et al., 2008a).

L'hydrodynamique au sein de la chaussée est caractérisée par un temps de réponse à perturbation pluvieuse très court (de l'ordre de quelques heures) et peu de dispersion. Au vu du temps de passage (de l'ordre de quelques mois), on peut supposer un réseau de passage préférentiel, puisqu'il semble improbable qu'un tel système ait un écoulement du type piston au sens génie chimique du terme. Les percolats routiers sont caractérisés par un caractère alcalin et chargé la première année, qui s'atténuent rapidement dans le temps. Les concentrations en sulfates restent cependant constantes de l'ordre de 200 mg/L même après 10 années de mise en service. A quelques exceptions près, la composition chimique des percolats routiers issus de la chaussée test est après 10 ans du même ordre de grandeur que celle des percolats routiers issus de la chaussée de référence constituée d'une sous-couche de granulats calcaires.

L'évolution des MIOM utilisés en sous-couche routière n'est pas caractérisée par des changements majeurs aux niveaux de texture (pas de prise en masse, ni d'expansion alumineuse) ou de minéralogie globale évaluée en DRX. D'après les essais de lixivitation statiques effectués sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière, les niveaux de pH de l'eau interstitielle restent très élevés ($\geq$11) ce qui indique, d'une part un niveau de carbonatation peu avancé, d'autre part, un mélange au sein du système de fluide chargé (comme l'indique ce pH et les concentrations de l'eau interstitielle) et d'une eau de pluie diluée pour atteindre les niveaux de pH neutres dans les percolats. De plus, le profil de concentration des chlorures indique des effets de bord (concentration plus faible sur les bords) et le rôle protecteur de la couverture bitumineuse. Du point de vue de l'apport à l'étape de modélisation, cette étude nous montre l'influence importante d'une hydrodynamique probablement caractérisée par des passages préférentiels en bordure de chaussée et par un transport élémentaire essentiellement diffusif dans le coeur de sous-couche routière.

Cette étude reste incomplète du point de vue de l'impact environnemental de l'utilisation des MIOM en technique routière. Tout d'abord, il faut garder à l'esprit que le choix de représenter les résultats en terme de concentration ne permet pas de réaliser les bilans de matière et de quantifier les quantités totales lixiviées, directement lié à l'impact environnemental. L'approche de type "flux" nécessaire à cette quantification n'a pas été réalisée en raison des incertitudes sur les volumes. Ces incertitudes, également rencontrées pour le site de Dåva présenté dans le chapitre 6, proviennent notamment de la difficulté d'instrumenter in situ un tel site (imperméabilisation, système de collecte des percolats, mesure des débits...). La présente thèse s'est focalisée sur la mobilité de certains polluants inorganiques, notamment du fait de la disponibilité des moyens analytiques, des performances des outils de modélisation (ou des modèles) et des spécialités respectives des différents collaborateurs, qu'il convient à nouveau ici de remercier pour leur contribution. Ainsi, la mobilisation éventuelle de certains métaux (Cr, V), des molécules organiques (ou biologiques) potentiellement polluantes ou de la fraction particulaire mobile (colloïdes de taille supérieure à 0,45$\mu$m) ont été exclus de cette étude, bien qu'ils pour-

raient avoir un impact environnemental non-négligeable. Des études écotoxicologiques des MIOM ou plus globales traitant de l'"Analyse du Cycle de Vie" du produit sont également envisageables, afin de pérenniser les filières de valorisation des mâchefers. La qualité des eaux souterraines situées à l'aval du bassin hydrogéologique sur lequel des mâchefers sont utilisés, ou l'étude des sols et sous-sols environnants (chimique, microbiologique, botanique...) apporterait sans doute des informations pertinentes concernant l'impact des utilisations.

### Modélisation couplée géochimie-transport : simulation de différentes configurations avec le même modèle géochimique de base

La démarche de modélisation entreprise dans cette thèse est fortement liée à l'acquisition de résultats expérimentaux, puisque la construction du modèle géochimique de base est fondée principalement sur les mécanismes observés aux étapes de caractérisation et d'expérimentation tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle de la route. En retour, l'incrimination de certains processus géochimiques dans les expérimentations (typiquement la dissolution de la verrerie pour l'essai par Soxhlet modifié, l'apport de $CO_2$ ou l'importance de l'hydrodynamique de la sous-couche routière) est démontrée, ou du moins fortement suggérée, par les résultats de simulation, et cette étape de modélisation est susceptible d'inspirer d'autres expérimentations. Concernant la spéciation et les mécanismes, l'apport de données issues de la bibliographie reste essentielle dans l'élaboration notamment en ce qui concerne les modèles prenant en compte les cinétiques intrinsèques de minéraux, ceux de complexation du cuivre par la matière organique ou encore de dissolution des verres primaires.

Le code de calcul couplé géochimie-transport HYTEC ainsi que le module de calcul de spéciation CHESS associé, tous deux développés à l'École des Mines, ont été mis à contribution pour établir ce modèle opérationnel, opérationnel dans le sens adaptable sans autre modification que des modifications d'ordre "géométriques" à différentes configurations. Ainsi, les simulations des expérimentations à l'échelle du laboratoire et du site présentés dans cette étude, comme de celle du site expérimental de Dåva, ont conduit à des résultats raisonnablement acceptables au vu des données expérimentales. En effet, le caractère multicomposant de ce genre de code permet de simuler le pH et les concentrations associés aux expérimentations sur plusieurs ordres de grandeur, avec une erreur relative généralement proche de la marge d'erreur expérimentale (approchée par la dispersion des résultats expérimentaux).

L'importance des minéraux cimentaires est ici, malgré leur faible pondération dans les mâchefers, mise en évidence en particulier sur les niveaux de pH (et donc la mobilité de beaucoup d'éléments) induits par la transition d'équilibre thermodynamique suivante : portlandite > CSH > ettringite > gypse+calcite. Cette séquence nécessite cependant un apport important en $CO_2$ (le $CO_2$ dissout dans l'eau de pluie n'étant pas suffisant pour simuler la chute de pH dans les sites expérimentaux), apport en $CO_2$ qui constitue le premier degré de liberté du modèle. La séquence $Pb(OH)_{2(s)} > Pb_2(OH)_3Cl >$ cérussite apparaît moins efficace pour modéliser les concentrations en Pb (même avec la prise en compte les processus de complexation de surface), notamment en ce qui concerne le site

suédois de Dåva. Cette approche du contrôle par la solubilité de phases secondaires est donc difficilement applicable pour Pb et le modèle de terme source du Pb demanderait à être approché différemment (cinétique lente de dissolution des oxydes de plomb ou mécanismes de rétention différents). La lixiviation de Cu est vraisemblablement due initialement à des processus de complexation avec de la matière organique dissoute, puis à des équilibres thermodynamiques avec la tenorite. Ce modèle de complexation de Cu sur la matière organique constitue le second degré de liberté du modèle géochimique global.

Selon les simulations, la configuration hydrodynamique du système (liée à sa géométrie) joue un rôle prépondérant en ce qui concerne les simulations des sites expérimentaux. Dans les deux cas, les paramètres hydrodynamiques du modèle ont été adaptés de manière à simuler correctement les courbes de concentrations en Cl (traceurs hydrodynamiques). L'existence de ces degrés de liberté supplémentaires du modèle qui peuvent être considérés comme des "boutons de réglage" est assez pénalisant pour l'extrapolation de ce modèle à d'autres sites réels, sur lesquels aucune donnée n'est disponible, ou encore pour le caractère prédictif du modèle (avenir de sites en place ou projet de construction). Il est fort probable en effet que l'interface entre sous-couche routière et le sol encaissant influence significativement l'hydrodynamique et donc la mobilisation de polluants inorganiques. C'est également pour éviter la multiplication des degrés de liberté que les simulations n'ont été réalisées qu'en condition hydriquement saturée selon des considérations purement thermodynamiques, bien qu'HYTEC puisse prendre en compte la non-saturation hydrique d'une part, ainsi que les cinétiques de réaction (voire la microbiologie). Bien que non prédictif, ce modèle géochimique associé aux codes de calcul demeure opérationnel au sens où il représente un formidable outil d'interprétation des études expérimentales et d'investigation des mécanismes.

Focalisée sur l'élaboration d'un modèle opérationnel des MIOM, "terme source", basée sur l'observation des mécanismes de rétention et de mobilisation des éléments inorganiques, cette thèse a permis principalement d'apporter des éléments de réponse à la spéciation de Pb, de contribuer à l'élaboration d'un retour d'expérience à moyen terme pour l'utilisation des mâchefers en technique routière et de montrer l'intérêt d'une approche couplant modélisation géochimique et acquisition-validation expérimentale appliqués à l'étude des matériaux recyclés en scénario de valorisation (figure 7.1). La conception d'un réel outil prédictif nécessite de poursuivre l'étape de validation du modèle à l'aide d'une base de données expérimentales issues d'autres sites réels (tas de maturation, sous-couches routière, remblais...). Cette base de données fournirait une source d'informations essentielle pour prouver l'innocuité environnementale et sanitaire des filières de valorisation des MIOM.

Les MIOM constituent une faible part des matériaux recyclables en génie civil (déchets de construction et démolition, boues de dragage, résidus de procédés thermiques...), mais le développement de filière de valorisation des MIOM apparaît intéressant dans la mesure où cela permet d'économiser les coûts de mise en décharge et de réaliser un bénéfice sur leur vente. Du point de vue du "développement durable", l'utilisation de matériaux

recyclés en génie civil semble en effet une solution attrayante au regard de la gestion des déchets, de la limitation de l'extraction et du transport de matériaux naturels, et du développement d'un secteur d'activité. Dans ce contexte, cette approche couplant caractérisation, expérimentations et modélisation reste tout à fait applicable pour l'étude d'autres matériaux en scénario de valorisation. Personnellement, je reste cependant très attaché à la notion de réduction des déchets à la source et souhaite sincèrement que le développement de filières de recyclage efficaces soit également accompagné de réelles politiques pour limiter la production de déchets, seules solutions réellement durables.

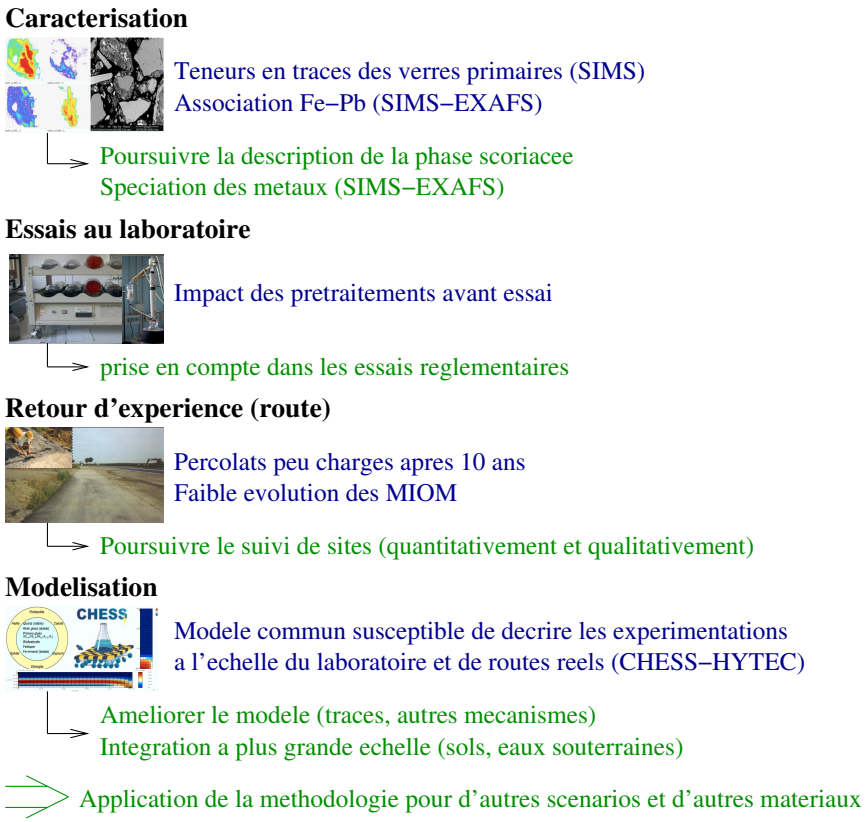


FIG. 7.1 – Principaux apports de cette thèse (en bleu) et perspectives (en vert).

# Bibliographie

Aberg, A., Kumpiene, J., Ecke, H., 2006. Evaluation and prediction of emissions from a road built with bottom ash from municipal solid waste incineration MSWI. Science of the Total Environment 355, 1–12.

Adam, P., Dony, A., Vincot, Y., 1996. Valorisation des mâchefers d'incinération de déchets en technique routière : Évaluation de leur comportement en condition réelle d'utilisation. Déchets Sciences et Technique 4, 11–14.

ADEME, 2007. Les déchets en chiffres - Données et références. Tech. Rep. sur www.ademe.fr, Direction Déchets et Sols.

Alkermade, M., Eymaelb, M., Muldera, E., Wijs, W., 1994. How to prevent expansion of MSWI bottom ash in road constructions ? Studies in Environmental Science .

Allison, J. D., Brown, D. S., Novo-Gradac, K. J., 1991. MINTEQA2/PRODEF2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems : Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021. U.S. EPA, Athens, GA, 30605.

Amokrane, A., Blanchard, J. M., Billard, H., Chatelet-Snidarot, L., Delineau, T., Bourdier, C., 1998. Le devenir des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Partie 1 : Caractérisation des mâchefers. Déchets Sciences and Techniques 10, 15–27.

Aouad, G., Crovisier, J. L., Damidot, D., Meyer, J. M., Geoffroy, V., 2006a. Action bactérienne sur un mâchefer d'incinération d'ordure ménagère. Déchets - Revue Francophone d'Ecologie Industrielle 42, 12–16.

Aouad, G., Crovisier, J. L., Damidot, D., Stille, P., Hutchens, E., Mutterer, J., Meyer, J. M., Geoffroy, V. A., 2008. Interactions between municipal incinerator bottom ash and bacteria Pseudomonas aeruginosa. Science of the Total Environment 393, 385–393.

Aouad, G., Crovisier, J. L., Geoffroy, V. A., Meyer, J. M., Stille, P., 2006b. Microbially-mediated glass dissolution and sorption of metals by Pseudomonas aeruginosa cells and biofilm. Journal of Hazardous Materials B136, 889–895.

Appelo, C. A. J., Postma, D., 1996. Geochemistry, groundwater and pollution. A.A.Balkema.

Apul, D. S., Gardner, K. H., Eighmy, T. T., 2007. Modeling hydrology and reactive transport in roads : The effect of cracks, the edge, and contaminant properties. Waste Management 27, 1465–1475.

Apul, D. S., Gardner, K. H., Eighmy, T. T., Fällman, A. M., Comans, R. N. J., 2005. Simultaneous application of dissolution/precipitation and surface complexation/surface precipitation modelling to contaminant leaching. Environmental Sciences and Technology 39, 5736–5741.

Aricks, S., Van Gerven, T., Knaepkens, T., Hindrix, K., Evens, R., Vandecasteele, C., 2007. Influence of treatment techniques on Cu leaching and different organic fractions in MSWI bottom ash leachate. Waste Management 27, 1422–1427.

Arm, M., 2004. Variation in deformation properties of processed MSWI bottom ash : results from triaxial tests. Waste Management 24, 1035–1042.

Astrup, T., Rosenblad, C., Trapp, S., Christensen, T. H., 2005. Chronium Release from Waste Incineration Air-Pollution-Control Residues. Environmental Science and Technology 39, 3321–3329.

Baccini, P., Henseler, G., Figi, R., Belevi, H., 1987. Water and element balances of municipal solid waste landfills. Waste Management and Research 5 (4), 483–499.

Badreddine, R., Bartet, B., François, D., Pépin, G., 2003. Impact sur les sols des dioxines de MIOM utilisés en technique routière. Déchets - Revue francophone de l'écologie industrielle 29, 16–21.

Badreddine, R., Drouadaine, I., 2006. Évaluation du transfert des composés organiques des MIOM utilisés en sous-couche routière dans des ouvrages de construction récente. Déchets - Revue Francophone d'écologie industrielle 43, 21–26.

Badreddine, R., Humez, A., Mingelgrin, U., Benchara, A., Meducin, F., Prost, R., 2004. Retention of trace metals by solidified/stabilized wastes : Assessment of long-term metal release. Environmental Science and Technology 38, 1383–1398.

Badreddine, R., Lejeune, C., 2002. Comportement à long terme des déchets. Méthodes de lixiviation par soxhlet modifié. Tech. Rep. DRC-02-26128/DESP-R01a, Inéris (France).

Balistrieri, L., Murray, J., 1982. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. Geochimica and Cosmochimica Acta 46, 1253–1265.

Baranger, P., Azaroual, M., Freyssinet, P., Lanini, S., Piantone, P., 2002. Weathering of a MSW bottom ash heap : a modelling approach. Waste Management 22, 173–179.

Bargar, J., Brown Jr, G., Parks, G., 1997. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces : II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. Geochimica and Cosmochimica Acta 61, 2639–2652.

Bartet, B., 1994. Étude du dépot de mâchefers de "Baggerloch". Tech. Rep. MAN-BBa/LC/94.1692, Inéris (France).

Bartet, B., Drouadaine, I., 2001. Valorisation des MIOM en technique routière : suivi environnemental de produits routiers à base de MIOM sur chaussée. In : Actes du Colloque MIOM. BRGM, Orléans (France).

Bartet, B., Drouadaine, I., Jozon, C., 2000. Valorisation des MIOM en technique routière : Etude du comportement à moyen terme. RGRA 781, 45–47.

Baun, D., Christensen, T., 2004. Speciation of heavy metals in landfill leachate : a review. Waste Management & Research 22, 3–23.

Beau, C., Laganier, P., Faytre, L., Benharrous, J., Maussion, G., 1995. Granulats en Ile-de-France - Mieux prendre en compte la ressource en matériaux dans les documents d'urbanisme. Tech. rep., DRIRE - DREIF - IAURIF - UNICEM.

Belevi, H., Baccini, P., 1989. Long-term behavior of municipal solid waste landfills. Waste Management and Research 7 (1), 43–56.

Belevi, H., Stämpfli, D. M., Baccini, P., 1992. Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash in monofills. Waste Management and Research 10, 153–167.

Bendz, D., Flyhammer, P., Arm, M., Lyth, M., Sjôstrand, K., Westberg, G., 2006. Accumulated effect of leaching in a bottom ash test road in Sweden. In : WASCON. Belgrade, Serbia - Montenegro, pp. 791–802.

Bethke, C., 1996. Geochemical reaction modeling. Oxford Univ. Press (New York, USA).

Blaison, C., 1996. Spéciation de polluants potentiels dans des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Évaluation des possibilités de réemploi dans le génie civil. Master's thesis, Université de Nancy.

Blanchard, J. M., Comel, C., Navarro, A., Revin, P., Veron, J., Pillay, G., 1989. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. I.Principales propriétés. TSM 3, 127–132.

Bodénan, F., Lerouge, C., Piantone, P., 2003. Microcaractérisation de résidus de procédés thermiques RPT : Cas d'un mâchefers d'incinération d'ordures ménagères MIOM. Déchets Sciences et Techniques - Revue Francophone d'écologie industrielle Spécial MIOM, 53–57.

Bodénan, F., Piantone, P., Chatelet-Snidarot, L., 2001. Phases minérales de basse température et processus de maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. In : Actes du Colloque MIOM. BRGM, Orléans (France), pp. 139–145.

Bothe, J., Brown, P., 2004. PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23C. Cement Concrete Research 34, 1057–1063.

Bouchelaghem, A., Magnie, M. C., Mayeux, V., 1997. Valorisation des mâchefers stabilisés pour le confortement de carrières souterraines : étude du comportement à long terme. Déchets, Sciences et Technique 8, 31–37.

Bouvet, M., 2004. Transfert dans les sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine Ecole Natinale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires.

Brazillet, C., Badreddine, R., 2002. Caractérisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : Etude expérimentale de l'impact des dioxines sur l'environnement. Tech. Rep. DRC-02-25413/DESP-R02, Inéris (France).

Bruder-Hubscher, V., Lagarde, F., Leroy, M., Midy, M., Enguehard, F., 2000. Valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères Partie 2 : Etude sur le terrain (chaussée) et en laboratoires (lysimètre). Dechets - Sciences et techniques 18 (2).

Bruder-Hubscher, V., Lagarde, F., Leroy, M. J. F., Cougharnowr, C., Enguehard, F., 2002. Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash. Analytica Chimica Acta 451 (2), 285–295.

Brunner, P. H., Muiller, M. D., McDow, S. R., Moench, H., 1987. Total organic carbon emissions from municipal incinerators. Waste Management and Research 5, 355–365.

Bröns-Laot, G., 2002. Evaluation environnementale de la valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en remplissage de carrière. Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquée de Lyon (France).

Bäverman, C., Sapiej, A., Moreno, L., Neretnieks, I., 1997. Serial batch tests performed on municipal solid waste incineration bottom ash and electric arc furnace slag, in combination with computer modelling. Waste Management & Research 15, 55–71.

Calut, J., Dietmann, D., Belpomme, D., Castagnoli, C., Glemet, F., Irigaray, P., Loye, A., Sarazin, M., Simonot, M., Souvet, P., Toma, O., 2007. Expertise nationale concernant les alternatives à l'incinération et aux décharges : aspect environnementaux, sanitaires et socio-économiques. Tech. rep., Groupe d'Experts Scientifiques sur les Dangers de l'Incinération.

Caroli, E., 2007. Work Flow Géochimie : Chaîne d'étude pour une simulation multi-échelle des processus chimiques couplés à l'écoulement. Tech. Rep. DGEP/SCR/RD/PJ-MJR, TOTAL.

Chaspoul, F., Le Droguene, M., Barban, G., Rose, J., Gallice, P., 2008. A role for adsorption in lead leachability from MSWI bottom ASH. Waste Management 28, 1324–1330.

Chaurand, P., 2006. Apport de la cristallochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'acierie). Ph.D. thesis, Université de Paul CEZANNE (Aix-Marseille III - France).

Chen, C.-K., Lin, C., Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., 2006. The size distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the bottom ash of municipal solid waste incinerators. Chemosphere 65, 514–520.

Connett, P., 1998. Municipal waste incineration : A poor solution for the twenty first century. In : Annual International Conference Waste-To-Energy. Amsterdam.

Cornelis, G., Saikia, N., Van Gerven, T., Vandecasteele, C., 2006. Leaching of antimony and molybdenum from MSWI. In : WASCON. Belgrade, Serbia - Montenegro, pp. 205–215.

CREED, LCPC, BRGM, ITASCA, 2003. Evaluation de l'impact environnemental de l'utilisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en sous-couche routière. Tech. rep., ADEME, SVDU, AESN.

Dabo, D., Badreddine, R., Drouadaine, I., de Windt, L., 2008a. Evaluation of the environmental impact of mswi bottom ash reused in road construction : a ten-year field experimentation. In : WasteEng08 - 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation. Patras (Greece), June 3-5.

Dabo, D., Raimbault, L., Badreddine, R., Chaurand, P., Rose, J., de Windt, L., 2008b. Characterisation of Glassy and Heterogeneous Cementing Phases of Municipal Solid Waste of Incineration (MSWI) Bottom Ash. In : ICAM 2008 - Ninth International Congress for Applied Mineralogy. pp. 95–100.

Damidot, D., Glasser, F. P., 1993. Thermodynamic investigation of the $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ system at 25°C and the influence of $Na_2O$. Cement and Concrete Research 23, 221–238.

Davranche, M., Bollinger, J., Bril., H., 2003. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids : an example from the Mortagne du nord site (France). Applied Geochemistry 18, 383–394.

Dawson, A., Hill, R., 1998. Prediction and implication of water regimes in granular basis and sub-bases. In : Proceedings of International symposium on subdrainage in roadway pavements and subgrades. Granada, Spain, pp. 121–128.

De Windt, L., Badreddine, R., 2007. Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilized waste. Waste Management 27, 1638–1647.

De Windt, L., Badreddine, R., Lagneau, V., 2007. Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste : from dynamic leaching tests to disposal scenarios. Journal of Hazardous Materials 139, 529–536.

De Windt, L., van der Lee, J., Schmitt, J., 2005. Modélisation en géochimie des eaux - Concepts et applications en environnement. Techniques de l'Ingénieur AF6530, 1–18.

Delville, N., 2004. Etude minéralogique et physico-chimique des mâchefers d'incinération des ordures ménagères en vue d'une utilisation en technique routière. Ph.D. thesis, LCPC.

Delville, N., Montel, J. M., Boivin, P., Torrent, G., 2001. Phases reliques et phases de haute température : répartition des métaux lourds. In : Actes du Colloque MIOM. BRGM, Orléans (France), pp. 1–11.

Delville, N., Torrent, G., Rigaud, R., 2003. Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères mis en oeuvre en sous-couche routière. Déchets - Revue francophone d'écologie industrielle Spécial MIOM, 20–26.

Destombes, M., Aussedat, M., Bauduin, A., Vecoven, J., Cochet, P., Darrigrand, A., Drouadaine, I., Fourmont, P., Huvelin, B., Lacrose, J., Morgades, R., Perdereau, P.,

Perrin, G., Poutoux, J., Tavenot, J., 2003. Guide technique pour l'utilisation des matériaux régionaux d'Ile-De-France - Catalogue des structure des chaussées. Tech. rep., Laboratoire Régional de l'Ouest Parisien.

Diaz, M., Apul, D., Gustafsson, J. P., Hundal, L. S., 2006. A multisurface geochemical modeling approach to characterize sorption of trace metals in biosolids. In : WASCON. Belgrade, Serbia - Montenegro, pp. 177–180.

Dietmann, D., 2005. Déchets ménagers - Le jardin des impostures. L'Harmattan.

Dijkstra, J. J., van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J., 2002. Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash. Waste Management 22, 531–541.

Dijkstra, J. J., van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J., 2006. The leaching of major and trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash as a function of pH and time. Applied Geochemistry 21, 335–351.

Doucette, W. J., Andren, A. W., 1988. Aqueous solubility of selected biphenyl, furan, and dioxin congeners. Chemosphere 17, 243–252.

Drouadaine, I., Badreddine, R., 2003. Valorisation des MIOM en technique routière : Evaluation de leur impact sur l'environnement par la réalisation d'une chaussée expérimentale. Déchets - Revue francophone de l'écologie industrielle Spécial MIOM, 32–38.

Drouadaine, I., Jozon, C., Bartet, B., 1999. Étude comparative du comportement à moyen terme de mâchefers traités à l'occasion de leur mise en oeuvre dans un ouvrage routier. In : STAB&ENG99. pp. 280–285.

Drouadaine, I., Seigneurie, C., Jozon, C., 1997. Etude de l'impact environnemental de la valorisation des mâchefers d'incinération en technique routière. Techniques, Sciences et Méthodes 10, 48–54.

Dugenest, S., Combrisson, J., Casabianca, H., Grenier-Loustalot, M. F., 1999. Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash : Characterization and Kinetic Studies of Organic Matter. Environmental Science and Technology 33, 1110–1115.

Dzombak, D., Morel, F., 1990. Surface Complexation Modeling : Hydrous Ferric Oxide. Wiley (New York, USA).

Ettler, V., Legendre, O., Bodénan, F., Touray, J. C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Príbram, Czech Republic. The Canadian Mineralogist 39, 873–888.

Ettler, V., Piantone, P., Touray, J. C., 2003. Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag : experimental approach and long-term assessment. Mineralogical Magazine 67 (6), 1269–1283.

Eusden, J. D., Eighmy, T. T., Hockert, K., Holland, E., Marsella, K., 1999. Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. Applied Geochemistry 14, 1073–1091.

Eypert-Blaison, C., Yvon, J., Chote, F., Kohler, A., 2000. Spéciation des métaux dans les mâchefers et reconstitution des réactions. Revue de l'industrie minérale 6, 41–52.

Ferrari, S., Belevi, H., Baccini, P., 2002. Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues. Waste Management 22 (3), 303–314.

Flyhammer, P., Bendz, D., 2006. Leaching of different element from subbase layers of alternative aggregates in pavement constructions. Journal of Hazardous Materials B137, 603–611.

Fléhoc, C., Girard, J. P., Piantone, P., Bodénan, F., 2006. Stable isotope evidence for the atmosperic origin of $CO_2$ involved in carbonation of MSWI bottom ash. Applied Geochemistry 21, 2037–2048.

Forteza, R., Far, M., Seguí, C., Cerdá, V., 2004. Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base. Waste Management 24, 899–909.

Francois, D., 2004. Retour d'expérience en construction routière : évaluation du comportement environnemental et mécanique des MIOM dans des chassées sous trafic. In : Waste stabilization and environment. WastEng.

François, D., 2003. Comportement mécanique et environnemental de MIOM dans des chaussées sous traffic : Retours d'expérience. Déchets Sciences et Techniques - Revue Francophone d'écologie industrielle Spécial MIOM, 27–31.

François, D., Azizeau, J., Raimbault, G., 2003. Caractérisation hydrodynamique de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères utilisés en construction routière. Revue française de géotechnique 103, 25–32.

François, D., Legret, M., Demare, D., Fraquet, P., Berga, P., 2000. Comportement mécanique de deux chaussées anciennes réalisées avec des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées 227, 15–30.

Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel, B., Baudron, J. C., Hau, J. M., Guyonnet, D., Guillou-Frottier, L., Pillard, F., Jezequel, P., 1998. Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. Tech. Rep. 280, BRGM, France.

Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroural, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D., Baudron, J. C., 2002. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. Waste Management 22, 159–172.

Gardner, K. H., 1991. Characterization of leachates from municipal incinerator ash materials. Master's thesis, Clarkson University.

Gislason, S. R., Oelkers, E. H., 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution : II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta 67 (20), 3817–3832.

Guy, R. D., Chakrabarti, C. L., 1976. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters. Canadian Journal of Chemistry 56 (16), 2600–2611.

Guymond, G. L., 1994. Unsaturated Zone Hydrology. PTR Prentice Hall, US.

Guyonnet, D., Bodénan, F., Brons-Laot, G., Burnol, A., Crest, M., J., M., Moszkowicz, P., Piantone, P., Thomassin, J., 2006. Projet limule - comportement à la lixiviation de cendres d'UIOM étudié à plusieurs échelles. Tech. Rep. RP 54440-FR, BRGM.

Hartmann, F., Bader, H. P., R., S., 2004. Model simulations for describing water transport in a landfill with bottom ash from a municipal solid waste of incinerator : model validation and scenarios. Waste Management and Research 22, 324–333.

HATCHES, 1991. Hatches-r10, database for radio chemical modelling. Tech. rep., NEA.

Hjelmar, O., Holm, J., Crillesen, K., 2007. Utilisation of MSWI bottom ash as sub-base in road construction : First results from a large-scale test site. Journal of Hazardous Material A137, 471–480.

Humez, A. L., 1999. Etude de la mobilité d'éléments potentiellement toxiques présents dans des matériaux contaminés. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie de Paris 6 (France).

Jensen, D. L., Christensen, T. H., 1999. Colloidal and dissolved metals in leachates from danish landfills. Water Research 33 (9), 2139–2147.

Jeong, S. M., Osako, M., Kim, Y. J., 2005. Utilizing a database to interpret leaching characteristics of lead from bottom ash of municipal solid waste of incinerators. Waste Management 25, 694–701.

Johansson, I., van Bavel, B., 2003. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in incineration ashes. The Science of The Total Environment 311, 221–231.

Johnson, C. A., Brandenberger, S., Baccini, P., 1995. The acid neutralization capacity of municipal waste incinerator bottom ash. Environmental Science and Technology 29, 142–147.

Johnson, C. A., Kaeppeli, M., Brandenberger, S., Ulrich, A., Baumann, W., 1999. Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash Part II. The geochemistry of leachate from landfill Lostorf, Switzerland. Journal of Contaminant Hydrology 40, 239–259.

Johnson, C. A., Kersten, M., Ziegler, F., Moor, H. C., 1996. Leaching behaviour and solubility-controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. Waste Management 16 (1-3), 129–134.

Johnson, C. A., Schaap, M. G., Abbaspour, K. C., 2001. Model comparison of flow through a municipal solid waste incinerator ash landfill. Journal of Hydrology 243, 55–72.

Kaibouchi, S., Broc, J. S., Blanc, D., Germain, P., Moszkowicz, P., 2006. Carbonatation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : étude pilote et modélisation des effets thermiques. Déchets - Revue francophone d'écologie industrielle 41, 20–24.

Kersten, M., Schulz-Dobrick, B., Lichtensteiger, T., Johnson, C. A., 1998. Speciation of cr in leachates of a MSWI bottom ash landfill. Environmental Sciences and Technology 32, 1398–1403.

Kim, S. Y., Tanaka, N., Matsuto, T., 2002. Solubility and adsorption characteristics of Pb in leachate from MSW incinerator bottom ash. Waste Management Research 20, 373–381.

Kim, Y., Lee, D., 2002. Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter. Journal of Hazardous Materials 91, 113–127.

Klein, R., Baumann, T., Kahapka, E., Niessner, R., 2001. Temperature development in a modern municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash landfill with regard to sustainable waste management. Journal of Hazardous Materials 83, 265–280.

Kosson, D. S., van der Sloot, H. A., Eighmy, T. T., 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. Journal of Hazardous materials 47, 43–75.

Kylefors, K., Andreas, L., Lagerkvist, A., 2003. A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. Waste Management 23, 45–59.

Lagneau, V., 2003. R2d2 reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid. Tech. Rep. LHM/RD/03/05, Ecole des Mines de Paris (France).

Lassin, A., Bodénan, F., Piantone, P., P., B., Gallé, P., 2003. Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et percolation ascendante en colonne : Quel scénario ? Déchets - Revue francophone d'écologie industrielle Spécial MIOM, 46–52.

Ledieu, A., 2004. Altération par l'eau des verres borosilicatés : Expériences, modélisation et simulation de Monte Carlo. Ph.D. thesis, Ecole polytechnique.

Legret, M., François, D., A., J., Kerzreho, J. P., Vernus, E., Balay, J. M., Chateau, L., 2005. Étude carex : Retour d'expérience sur le comportement mécanique et environnemental d'ouvrages et de plots routiers instrumentés. Tech. Rep. 0372 C 0006, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées - France.

Lidelöw, S., 2008. Environmental assessment of construction with recycled materials. Ph.D. thesis, Luleå University of Technology (Suède).

Lidelöw, S., Lagerkvist, A., 2007. Evaluation of leachate emissions from crushed rock and municipal solid waste incineration bottom ash used in road construction. Waste Management 27, 1356–1365.

Lind, B. B., Norrman, J., Larsson, L. B., Ohlsson, S. A., Bristav, H., 2008. Geochemical anomalies from bottom ash in a road construction - comparison of the leaching potential between an ash road and the surroundings. Waste Management 28, 170–180.

Manceau, A., Calas, G., 1986. Nickel-bearing clay-minerals. 2. Intracrystalline distribution of nickel - an X-ray absorption study. Clay Mineralogy 21, 341–360.

María Rosende, Manuel Miró, V. C., 2008. The potential of downscaled dynamic column extraction for fast and reliable assessment of natural weathering effects of municipal solid waste incineration bottom ashes. Analytica Chimica Acta 619, 192–201.

McMahon, G., Cabri, L., 1998. The SIMS technique in ore mineralogy. In Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy. Mineralogical Association of Canada Short Course 27, 199–224.

McRae, N., 1995. Secondary-ion mass spectrometry and geology. Canadian Mineralogist 33, 219–236.

Meima, J., Comans, R., 1997. Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. Environmental Sciences and Technology 31, 1269–1276.

Meima, J. A., Comans, R. N. J., 1999. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. Applied Geochemistry 14, 159–171.

Morel, F., 1983. Principles of aquatic chemistry. John Wiley and Sons.

Oelkers, E. H., Gislason, S. R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution : I. An experimental study of the dissolution rates of basalic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. Geochimica et Cosmochimica Acta 65 (21), 3671–3681.

Office Wallon des Déchets, 2005. Étude statistique de la composition des ordures ménagères en Région Wallonne - Rapport final (campagne 2003 & 2004. Tech. rep., Ministère de la Région Wallone.

Pagotto, C., Béchet, B., Berthier, E., Descat, M., Lanini, S., Paris, B., Piantone, P., Raimbault, G., 2003. Impact environnemental de l'utilisation des miom en sous-couche routière. Déchets - Revue francophone d'écologie industrielle Spécial MIOM, 39–45.

Paris, I., Hubscher, V., Leroy, M., 1997. Étude du comportement de mâchefers de DIS uitlisés en technique routière. Comparaison avec des mâchefers d'OM. Techniques, Sciences et Méthodes 4, 27–34.

Paris, I., Valentis, G., Coudray, C., Wissocq, F., 1994. Étude sur la composition des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et l'origine des polluants qu'ils contiennent. In : Pollutec 94, Symposium international sur les traitements des déchets. p. 18p.

Parsons, M. B., Bird, D. K., Einaudi, M. T., Alpers, C. N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. Applied Geochemistry 16, 1567–1593.

Pavasars, I., 2000. Composition of organic matter in bottom ash from MSWI. Waste Materials in Construction 1, 241–246.

Pecqueur, G., C. C., Quénée, B., 2001. Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash. Waste Management 21, 229–233.

Pedro, G., Berrier, J., 1966. Sur l'altération expérimentale de la kaolinite et sa transformation en boehmite par lessivage à l'eau. Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris série D, 729–732.

Pepin, G., 1996. Caractérisation des déchets : Evolution de la solubilité des sulfates dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Tech. Rep. MAN-GPe/GPe/11CP27/97.251, Inéris (France).

Perkins, R., Palmer, C., 1999. Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3{\cdot}26H_2O$) at 5-75 C. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 1969–1980.

Pfrang-Stotz, G., Schneider, J., 1995. Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems conducted with respect to mineralogical and geochemical methods of examination. Waste Management and Research 13, 273–292.

Philip, J., 1969. Theory of infiltration. Advances in Hydrosciences 5, 215–296.

Piantone, P., Bodénan, F., Boudeau, B., Gay, J., Gayet, B., Grégoire, J., Grégoire, M., Karec, R., Morio, M., Roblin, D., Roger, S., Tréfou, M., 2002. Miom 2001. organisation. rapport de fin de colloque. Tech. Rep. BRGM/RP-514771-FR, BRGM.

Piantone, P., Bodénan, F., Bény, C., Gilles, C., Jézéquel, P., Legendre, O., Pillard, F., 1999. Mise au point d'un protocole de microcaractérisation de déchet issu de l'incinération. Tech. Rep. R40845, BRGM (France).

Piantone, P., Bodénan, F., Chatelet-Snidaro, L., 2004. Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash : implications for the modelling and trapping of heavy metals. Applied Geochemistry 19, 1891–1904.

Pihl, K., 1997. The application of incinerator bottom ash road in construction. Studies in Environmental Science 71, 541–550.

Pépin, G., Bartet, B., Nominé, M., 2001. Caractérisation et détermination de la matière organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. In : Actes du Colloque MIOM. BRGM, Orléans (France).

Radu Tirnoveanu, D., 2004. Etude des propriétés épuratoires des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et de leur mise en oeuvre. Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquée de Lyon (France).

Ragab, R., Rosier, P., Dixon, A., Bromley, J., Cooper, J. D., 2003. Experimental study of water fluxes in a residential area : 2. road infiltration, runoff and evaporation. Hydrological Processes 17, 2423–2437.

Rehr, J., Ankudinov, A., Ravel, B., 2006. User's guide, FEFF v8.40. Tech. rep., Department of Physics, University of Washington.

Remontet-Dugenest, S., 1997. Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : Caractérisation physico-chimique de la matière organique. étude cinétique et mécanistique. Ph.D. thesis, Université Claude Bernard de Lyon I.

Rendek, E., Ducom, G., Germain, P., 2007. Assessment of MSWI bottom ash organic carbon behavior : A biophysicochemical approach. Chemosphere 67, 1582–1587.

Sano, Y., Terada, K., Fukuoka, T., 2002. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon : lack of matrix dependency. Chemical Geology 184, 217–230.

Schreurs, J. P. G. M., Sloot, H. A. v. d., Hendriks, C., 2000. Verification of laboratory-field leaching behavior of coal fly ash and MSWI bottom ash as a road base material. Waste Management 20, 193–201.

Shaddad, A., 1999. Caractérisation et analyse du comportement à la lixiviation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM). Nature et rôle des fractions fines et ultra-fines. Ph.D. thesis, Université d'Orléans (France).

Shim, Y. S., Kim, Y. K., Kong, S. H., Rhee, S. W., Lee, W. K., 2003. The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash. Waste Management 23, 851–857.

Silvestre, P., Rampignon, J. P., 1995. Valorisation en structure routière du mâchefer d'incinération d'ordures ménagères de l'usine de lyon-sud. TSM 5, 427–430.

Sing, K., 1989. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. Colloids and surfaces 38, 113–124.

Sinis, F., Gonzales, M., 2006. Guide on techniques for recycling in pavement structures. Tech. Rep. SAM-06-DE29, SAMARIS.

Speiser, C., Baumann, T., Niessner, R., 2000. Morphological and chemical characterization of calcium-hydrate phases formed in alteration processes of deposited municipal solid waste incinerator bottom ash. Environmental Sciences and Technology 34, 5030–5037.

Steelink, C., 1985. Elemental characteristics of humic substances. Humic Substances in Soil, Sediment and Water , 457–476.

Sterpenich, J., Libournel, G., 2001. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrice. Chemical geology 174, 181–193.

Stewart, T. L., Kim, D.-S., 2004. Modeling of biomass-plug development and propagation in porous media. Biochemical Engineering Journal 17, 107–119.

Stronach, S. A., Glasser, F. P., 1997. Modeling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-$SiO_2$-$H_2O$ systems at 25 $^oC$ : $Na^+$, $K^+$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ and $CO_3^{2-}$. Advances in Cement Research 9, n°36, 167–181.

Stum, W., Morgan, J., 1981. Aquatic chemistry. An introduction emphazing chemical equilibria in natural waters, 2nd Edition. Wiley Intersciences.

SVDU, 1995. Guide méthodologique pour l'échantillonnage des mâchefers d'usine d'incinération d'ordures ménagères. Tech. rep., Syndicat national du traitement et de la valorisation ds déchets urbains et assimilés.

Sénat, 1998. Recyclage et valorisation des déchets. Tech. Rep. o98-415, Sénat (France).

Tiruta-Barna, L., Imyim, A., Barna, R., 2004. Long-term prediction of the leaching behavior of pollutants from solidified wastes. Advances in Environmental Research 8, 697–711.

Tiruta-Barna, L., Zoltan, R., Barna, R., 2005. Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part II : Modelling the release dynamics for different leaching conditions. Journal of Environmental Management 74 (2), 127–139.

van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical conceptsog Chess. Tech. Rep. LHM/RD/98/39, ENSMP.

Van der Lee, J., De Windt, L., 2001. Present state and future directions of modeling geochemistry in hydrogeological systems. Journal of Contaminant Hydrology 47, 265–282.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Comput. Geosc. 29, 265–275.

Van Gerven, T., Cooreman, H., Imbrechts, K., Hindrix, K., Vandecaasteele, C., 2006. Extraction of heavy metals from municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash with organic solutions. Journal of Hazardous Materials 140, 376–381.

Van Gerven, T., van Keer, E., Arickx, S., Jaspers, M., Wauters, G., Vandecasteele, C., 2005. Carbonatation of MSWI bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling. Waste Management 25, 291–300.

Van Zoemeren, A., Comans, R. N. J., 2004. Contribution of natural organic matter to copper leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash. Environmental Sciences and Technology 38, 3927–3932.

Wassom, J. S., Huff, J. E., Loprieno, N., 1977. A review of the genetic toxicology of chlorinated dibenzo-p-dioxins. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology 47, 141–160.

Wolery, T., 1992. EQ3/6. A software package for geochemical modelling of aqueous systems : package overview and installation guide (version 7.0). Tech. Rep. UCRL-MA-110662 PT I, Lawrence Livermore National Laboratory, USA.

Yvon, J., Antenucci, D., Jdid, E., Lorenzi, G., Dutre, V., Leclerq, D., Nielsen, P., 2007. Solified/stabilized municipal solid waste incineration fly ashes in cement based matrix : aluminium hydrolysis effect upon lead speciation in solids. Landfill Research Focus 10, 293–310.

Zevenbergen, C., Van Reeuwijk, L. P., Bradley, J. P., Bloemen, P., Comans, R. N. J., 1996. Mechanism and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash. Clays and clay minerals 44, n°4, 546–552.

Zevenbergen, C., Van Reeuwijk, L. P., Bradley, J. P., Comans, R. N. J., Schuiling, R. D., 1998. Weathering of MSWI bottom ash with emphasis on the glassy constituents. Journal of Geochemical Exploration 62, 293–298.

Zevenbergen, C., Vander Wood, T., Bradley, J. P., Van der Broeck, P. F. C. W., Orbons, A. J., Van Reeuwijk, L. P., 1994. Morphological and chemical properties od MSWI bottom ash with respect to the glassy constituent. Hazardous Waste and Hazardous Materials 11 (3), 371–383.

Zhuang, S., Herbell, J. D., Gaye-Haake, B., 2004. Biodegradable organic matter in municipal solid waste incineration bottom ash. Waste Management 24, 673–679.

# Table des figures

1.1 Démarche générale de la thèse : l'élaboration d'un modèle géochimique opérationnel s'appuie sur une étape de caractérisation de MIOM frais ou soumis à altération (en laboratoire ou en utilisation réel) ainsi que sur une étape de validation par comparaison des résultats expérimentaux et simulés. 3

2.1 La part des différents modes de traitement des OM en France (ADEME, 2007). . . . . 6

2.2 Principe de fonctionnement d'une UIOM : (1) Admission des OM ; (2) Fosse de stockage (homogénéisation) ; (3) Grue de déchargement ; (4) Trémie d'alimentation ; (5) Chambre de combustion ; (6) Chaudière (récupération d'énergie) ; (7) Production de MIOM ; (8) Traitements des fumées ; (9) Dépoussièrage ; (10) Production de REFIOM ; (11) Evacuation des gaz par des cheminées ; (12) Turbines à vapeur (source : www.france-incineration.org). . . . . 7

2.3 Bilan des flux de matières solides d'une IUOM (Bröns-Laot, 2002). . . . . 8

2.4 Schéma de principe de traitement des MIOM de la plate-forme de maturation de Saint-Ouen l'Aumône (95), source Eurovia. . . . . 9

2.5 Illustration des scénarios de valorisation des MIOM (BRGM). . . . . 11

2.6 Utilisation des MIOM en techniques routières (Destombes et al., 2003). . 12

2.7 Gonflements provoqués par l'oxydation de particule d'aluminium (Sinis and Gonzales, 2006). . . . . 13

2.8 Distribution de la matière organique dans les MIOM (Pavasars, 2000). . . 15

2.9 Diagramme schématisant l'évolution minéralogique des MIOM au cours de la maturation (Piantone et al., 2004). . . . . 21

3.1 Isothermes BET d'adsorption-désorption d'azote moléculaire pour des échantillons de MIOM broyé à 1 mm, de la phase scoriacée (définie au paragraphe 3.3.1) et de la fraction fine ($\leq$0,1 mm). . . . . 25

3.2 Analyse granulométrie du MIOM étudié comparée à celle issues de François et al. (2000) (en haut) et teneurs élémentaires de différentes fractions granulométriques mesurées par $\mu$-XRF (en bas). . . . . 30

3.3 Résolution spatiale (surface et profondeur) des microanalyses en $\mu$-XRF, MEB-EDS et SIMS. . . . . 32

3.4 Effet du séchage sur la coloration du MIOM (frais à gauche et seché à droite). . . . . 33

3.5 Différents éléments identifiés lors de l'observation macroscopique du MIOM. Les "verres primaires" ont plus particulièrement fait l'objet d'une caractérisation fine. . . . . 34

3.6 Diffractogrammes (mesures EMP) de l'échantillon global, de la phase scoriacée, de la fraction granulométrique fine ($\leq$0,08mm), moyenne (0,1-1mm) et grossière (1-10mm) ; les principaux pics sont annotés : Q (quartz), C (calcite), E (ettringite), A (anhydrite), Fe (oxydes de fer) et M (mélilite). 36

3.7 Observation des différents types de verre en microscopie optique (lumière transmise), à gauche en lumière polarisée et à droite en lumière polarisée analysée (échelle : 1430 $\times$ 1080 $\mu$m). . . . . 39

3.8 Grain centimétrique de verre primaire (a) avec une partie mélilitique observée en microscopie optique (b) et une partie opaque observée au microscope métallographique (c) et analysée au MEB-EDS (d). . . . . 40

3.9 Lame pétrographique représentative de la fraction granulométrique des graviers (fraction 6 - 12,5 mm) sur laquelle la phase scoriacée est sélectionnée en rouge (à droite). . . . . 43

3.10 Mise en évidence du caractère hétérogène de la phase scoriacée en microscopie optique (à gauche) et en microscopie électronique à balayage (à droite). . . . . 44

3.11 Images MEB de la phase scoriacée dans la porosité (a, b, c) et en bordure de grains (d, e et f). . . . . 45

3.12 Cartographie élémentaire de la phase scoriacée au contact d'un verre primaire réalisée sur une lame mince en $\mu$XRF (zone indiquée en bleu) et composition RGB à partir des cartographies de Ca (rouge), Si (vert) et Fe (bleu). . . . . 46

3.13 Morceaux de verre primaire inclus en résine (section polie) et images optiques sur lesquelles sont reportées en jaune les lieux des cartographies élémentaires réalisées en SIMS (figures 3.14 à 3.18). . . . . 48

3.14 Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire opaque, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im7 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif. . . . . 49

3.15 Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire opaque, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im8 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif. . . . . 50

3.16 Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire mélilitique, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im16 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif. . . . . 51

3.17 Cartographie élémentaire d'oxydes de fer au contact entre un verre primaire mélilitique, en bas, et la phase scoriacée, en haut (zone im17 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif. . . . . 52

3.18 Cartographie élémentaire d'oxydes de fer dans la phase scoriacée, en haut (zone im19 sélectionnée sur la figure 3.13) ; la succession d'encroûtements est décrite sur le schéma interprétatif. . . . . 53

3.19 Comparaison des spectres EXAFS mesurés au seuil Pb-LIII et des spectres simulés à partir d'un environnement atomique de Pb caractérisé par 1,3 atomes d'O, 0,38 et 0,45 atomes de Fe respectivement à une distance de 2,35, 3,51 et 3,70 Å. . . . . 54

4.1 Photographie des essais de lixiviation statiques. . . . . 58

4.2 Influence de la quantité de solution lixiviante sur le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la mobilité des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn (batch de 48h, différents L/S = 0,15 - 1 - 5 - 10 - 100 L/kg$_{MS}$). . . . . 61

4.3 Influence du temps de lixiviation sur le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la mobilité des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn (batch réalisé à (L/S = 5L/kg$_{MS}$ et différents temps de lixiviation t = 0 - 0,08 - 0,25 - 0,5 - 1 - 48 - 168 h). 64

4.4 Capacité tampon des MIOM et influence du pH de solution lixiviante sur la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la mobilité des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn (batchs réalisés sur MIOM sec à (L/S = 10 L/kg$_{MS}$ et temps de lixiviation t = 48 h). . . . . 67

4.5 Domaine de stabilité en fonction du pH des espèces aqueuses et minéraux influents sur la mobilité de Al, $SO_4$ et Pb ; les résultats expérimentaux de l'ensemble des essais de lixiviation statique sont représentés sur ces diagrammes de solubilité (CHESS). . . . . 68

4.6 Photographie et schéma des dispositifs de lixiviation dynamique, fermé à gauche et ouvert sur l'atmosphère à droite (dispositif dit de Soxhlet modifié Badreddine and Lejeune (2002) ; les notations correspondent à l'extracteur (E), lieu de la lixiviation, au bouilleur (B) pour la collecte et la concentration des éluats, à un premier échangeur de chaleur (C1) régulant le débit de la solution lixiviante et à un second (C2) régulant la température. . . . . 70

4.7 Évolution en fonction du temps des paramètres globaux de la solution lixiviante, pH, conductivité électrique et potentiel d'oxydoréduction pour les deux essais de lixiviation dynamiques (ouvert et fermé), et de la quantité mobilisée cumulée des ions solubles Na, K , Cl, des ions Ca et $SO_4$ et des métaux Ba, Cu, Pb, Zn pour l'essai de Soxhlet modifié (ouvert) sur les 60 premiers jours. . . . . 74

4.8 Analyse chimique globale du MIOM avant et après lixiviation en Soxhlet modifié (mesure ICP). . . . . 75

4.9 Mise en évidence de la disparition de la phase scoriacée (peinte en rouge après observation en microscopie optique) par comparaison de lame mince avant lixiviation des fractions 0,1-0,5mm (a) et 0,5-1mm (b) et après lixiviation de la fraction 0,1-1mm (c). . . . . 75

4.10 Diffractogrammes de l'échantillon global avant et après lixiviation (mesure EMP). . . . . 76

4.11 Analyse chimique semi-quantitative par $\mu$XRF de la fraction fine $\leq$ 1 mm et de la phase scoriacée avant et après lixiviation en Soxhlet modifié. . . . 77

4.12 Photographie de cristallisation d'hydroxydes de fer ou d'aluminium observée en bordure de grain au microscope métalographique (a) et figure de dissolution de verre observé au MEB (b), avant lixiviation. . . . . 78

4.13 Comparaison d'essais de lixiviation et de sites routiers (Bruder-Hubscher et al., 2002; Delville, 2004; Hjelmar et al., 2007; Dabo et al., 2008a) au regard du temps d'altération (ou de contact MIOM/solution) et du rapport liquide sur solide L/S (ou de rapport solution sur surface réactive indirectement). . . . . 79

5.1 Photographie et schéma en coupe de la section de route instrumentée. . . 82

5.2 Réponse à une perturbation pluvieuse en terme de débit de percolat (a) et à deux perturbations pluvieuses en terme de conductivité électrique des percolats (b). . . . . 85

5.3 Schéma synthétique des écoulements modélisés au sein de la sous-couche routière par, au centre de la sous-couche, une zone de transport essentiellement diffusif caractérisée par des écoulements lents et une eau interstitielle chargée, à l'équilibre thermodynamique avec les MIOM, et, au contact de la géomembrane, une zone de transport essentiellement advectif caractérisée par des écoulements rapides d'eaux diluées du fait du court temps de résidence dans la sous-couche. . . . . 85

5.4 Évolution de la qualité des percolats routiers issus de la chaussée test (sous-couche de MIOM) : pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, COT, Na et Cl. . . . . 88

5.5 Évolution de la qualité des percolats routiers issus de la chaussée test (sous-couche de MIOM) : Ca, $SO_4$, Al, Cu, Pb et Zn. . . . . 89

5.6 Domaine de stabilité en fonction du pH des espèces aqueuses et minéraux influents sur la mobilité de Al, $SO_4$ et Pb ; les résultats expérimentaux des percolats routiers sont représentés sur ces diagrammes de solubilité (CHESS). . . . . 91

5.7 Comparaison des teneurs élémentaires des MIOM produits par la même usine en 2006 avec celles des MIOM prélevés après 10 ans de mise en service (moyenne sur 5 échantillons, écart type). . . . . 92

5.8 Comparaison des diffractogrammes des MIOM produits par la même usine en 2006 avec ceux des MIOM prélevés après 10 ans de mise en service au centre et en bordure de chaussée (milieu de carotte) ; les principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer) sont notés sur la figure (diffractogrammes réalisés au centre de R&D d'EUROVIA). . . . . 93

5.9 Images MEB réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière après 10 années de mise en service comparées à des images MEB des MIOM étudiés précédemment et produits dans la même usine en 2006. . . 95

5.10 Qualité des MIOM prélevés dans la sous-couche routière après 10 ans de mise en service comparés aux MIOM frais produits en 2006 par la même usine en terme d'humidité (a), de niveaux de pH pour les essais de lixiviation statiques (b), de concentration en Cl (c) et Na (d) dans l'eau interstitielle (calculés à partir des essais de lixiviation statique selon l'hypothèse de dilution de l'eau porale). . . . . 96

5.11 Résultats des essais de lixiviation statique réalisés sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière après 10 ans de mise en service et les MIOM produits en 2006 par la même usine en terme de quantités lixiviées de Ca, $SO_4$, Al, Fe, Cu et Pb. . . . . 97

6.1 Modèle conceptuel préliminaire d'un grain de MIOM maturé. . . . . 102

6.2 Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats de modélisation pour les essais de lixiviation statiques (séries sur l'influence de L/S et du temps). . . . . 106

6.3 Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats de modélisation pour les essais de lixiviation statiques sur l'influence du pH (MIOM sec, 10L/kg$_{MS}$, 48h). . . . . 108

6.4 Maillage utilisé pour modéliser l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié. . . . . 110

6.5 Évolution du pH simulé (via HYTEC) dans l'extracteur durant les deux mois d'expérimentation. . . . . 111

6.6 Évolution des principaux minéraux influençant le pH et le mobilisation élémentaire durant l'essai de lixiviation dynamique par Soxhlet modifié (coupe horizontale au milieu de l'échantillon). . . . . 113

6.7 Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux pour l'essai de lixiviation dynamique de Soxhlet modifié en terme de pH et de quantités lixiviées cumulées. . . . . 114

6.8 Maillages utilisés pour modéliser les routes expérimentales. . . . . 115

6.9 Écoulements simulés (champs de vitesse de Darcy en m/s) pour les deux chaussées expérimentales. . . . . 117

6.10 Simulation géochimique (via CHESS), avec apport de $CO_2$ et sans écoulement, du pH et des minéraux tampons associés (site expérimental d'Hérouville). 118

6.11 Simulation (via HYTEC) de l'évolution des Cl (en mg/L) dans la sous-couche routière d'Hérouville pendant 10 ans. . . . . 120

6.12 Simulation (via HYTEC) de l'évolution des Cl (en mg/L) dans la sous-couche routière de Dåva pendant 6 ans. . . . . 121

6.13 Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux en terme de qualité des percolats (pH, Cl et Na). . . . . 122

6.14 Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux en terme de qualité des percolats (Ca, $SO_4$ et Si). . . . . 123

6.15 Comparaison des résultats de simulation hydrogéochimique (via HYTEC) avec les résultats expérimentaux en terme de qualité des percolats (Al, Cu et Pb). . . . . 124

7.1 Principaux apports de cette thèse (en bleu) et perspectives (en vert). . . . 133

A.1 Schéma de principe du spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS). . . . . 159

A.2 Principe de la spectrométrie d'adsorption des rayons X (XAS) (Chaurand, 2006). . . . . 161

B.1 Représentation schématique de la cellule de compression et photographie de celle-ci en phase de compression. . . . . 165

C.1 Schéma de la section de route étudiée (vue de dessus) annoté des carottages réalisés pour prélever les MIOM valorisés pendant 10 ans en sous-couche routière. . . . . 182

C.2 Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte A (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer). . . . . 183

C.3 Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte B (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer). . . . . 184

C.4 Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte C (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer). . . . . 184

C.5 Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte D (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer). . . . . 185

C.6 Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte E (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer). . . . . 185

C.7 Images MEB en mode BSE réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière. . . . . 186

C.8 Images MEB en mode BSE réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière. . . . . 187

C.9 Images MEB en mode BSE réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière. . . . . 188

D.1 Diagramme des actions consécutives durant un pas de temps implémenté par HYTEC. Notations : $T$, concentrations totales, $\bar{T}$, fraction mobile, L, opérateur de transport (hydrologie) et R, opérateur de réaction (géochimie).191

# Liste des tableaux

2.1 Seuils réglementaires de la circulaire du 9 mai 1994. . . . . 10

3.1 Propriétés physiques, géotechniques et hydrodynamiques des MIOM étudiés comparées aux données de la littérature (Blanchard et al., 1989; Gardner, 1991; Shaddad, 1999; Johnson et al., 2001; François, 2003; Delville, 2004; Hartmann et al., 2004). . . . . 24

3.2 Composition élémentaire des MIOM étudiés comparée aux teneurs fournies par Aouad et al. (2006a); Bäverman et al. (1997); Blaison (1996); Bodénan et al. (2003); Bouvet (2004); Bröns-Laot (2002); Bruder-Hubscher et al. (2002); Cornelis et al. (2006); Delville (2004); François et al. (2003); Freyssinet et al. (1998); Kaibouchi et al. (2006); Paris et al. (1994); Remontet-Dugenest (1997). . . . . 29

3.3 Techniques de caractérisation multi-échelles utilisées. . . . . 31

3.4 Principales phases minérales dans les MIOM d'après Zevenbergen et al. (1994); Pfrang-Stotz and Schneider (1995); Freyssinet et al. (1998); Eusden et al. (1999); Speiser et al. (2000). . . . . 37

3.5 Moyennes (écart type) des microanalyses effectuées pour chaque échantillon de verre analysé en SIMS comparées à l'analyse chimique globale du MIOM. 41

3.6 Microanalyses (semi-)quantitative réalisées au MEB-EDS, en $\mu$-XRF et en SIMS sur la matrice d'un même morceau de verre primaire mélilitique. 42

4.1 Influence du broyage et du séchage d'un échantillon MIOM sur le pH, la conductivité et les concentrations dans un test de lixivition statique (48 h et L/S = 10 L/kg$_{MS}$). . . . . 69

5.1 Moyenne (minimum-maximum) des concentrations des percolats routiers issus de la section testée (sous-couche en MIOM) et de la section de référence (sous-couche en grave calcaire) mesurées après 10 ans de mise en service (10 échantillons). . . . . 90

6.1 Modèle géochimique de MIOM préliminaire basé sur l'étape de caractérisation minéralogique, les expérimentations en laboratoire et la résolution du système matriciel. . . . . 101

6.2 Modèle géochimique utilisé pour les simulations. . . . . 104
6.3 Constante de formation des minéraux ajoutés à la base thermodynamique MINTEQ (3.12). . . . . 105
6.4 Modèle de sorption des cations sur une goethite modèle. . . . . 105
6.5 Paramètres hydrodynamiques pour la modélisation des sites expérimentaux de Hérouville et Dåva. . . . . 116

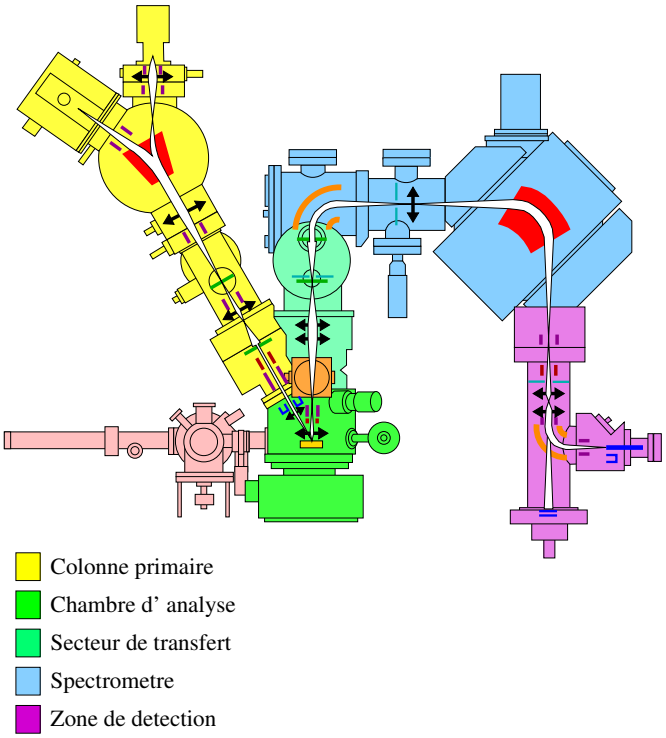


FIG. A.1 – Schéma de principe du spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS).

# A Annexes relatives au chapitre 3 dédié à la caractérisation

## A.1 Protocole expérimental des micro-analyses et cartographie en SIMS

Les micro-analyses et cartographies élémentaires en SIMS ont été réalisées avec un spectromètre de marque CAMECA IMS6F (figure A.1) sur des échantillons de verres primaires sélectionnés selon leur aspect macroscopique (aspect vitreux sombre), inclus en résine epoxy, polis et métallisés à l'or. Un courant primaire (0,2 à 1,1 nA), constitué d'un faisceau d'ions $^{16}O^-$ de quelques $\mu$m de diamètre, balaye la surface de l'échantillon sur une surface de 50x50 $\mu m^2$ et génère, après avoir creusé un cratère dans la couche d'or, des ions secondaires positifs émis sur une profondeur de quelques nanomètres. Ces ions secondaires sont collectés par utilisation du transfert dynamique avec une très petite surface d'entrée dans le spectromètre de masse (couple lentilles de transfert et diaphragme de champ définissant un diamètre à l'émission de 2 $\mu$m, sauf pour les images 3, 7 et 8, avec 8 $\mu$m pour les traces), ce qui explique un éclairage parfois peu homogène de la surface. Les aberrations ont été encore réduites par utilisation d'un diaphragme de contraste de 50 $\mu$m. Les interférences isobariques polynucléaires ont été éliminées par filtrage en énergie (offset de $-100$ V pour les éléments de masse atomique entre Na et Zn et $-40$ V pour les éléments plus lourds), en analysant les ions d'énergie 30 $\pm$ 12.5 eV, pour une résolution

en masse minimale (300). Cette méthode permet d'éliminer les interférences dues aux molécules de plus de 3 atomes (McMahon and Cabri, 1998) et d'atténuer suffisamment la contribution des oxydes moléculaires. Les isotopes mineurs sont mesurés lorsque les interférences sont attribuables à un autre ion ; ainsi les isotopes $^{34}$S, $^{47}$Ti, $^{54}$Fe, $^{60}$Ni ont été utilisés pour les microanalyses et cartographies.

Pour les micronanalyses, la surface prise en compte dans le comptage est un cercle au centre du cratère d'un diamètre de 7 à 15 $\mu$m ; ceci nécessite pour l'étude quantitative des verres primaires, la recherche d'une surface suffisante sans cristaux. La conversion entre l'intensité du courant secondaire normalisée par rapport à $^{44}$Ca, et la teneur élémentaire nécessite la connaissance du taux d'ionisation de l'élément considéré (McRae, 1995). Ce taux est mesuré au moyen de deux verres silicatés : le standard international standard NBS610, pauvre en Fe et riche en Ca, Na et Si, et un verre d'incinération de déchets industriels Sotr9401 de composition proche des verres primaires analysés). L'évolution du ratio $I_i/I_{^{44}Ca}$ (où $I_i$ est l'intensité du courant secondaire de l'ion i) en fonction du du ratio des compositions atomiques est supposée linéaire pour cette famille de verres (l'effet de matrice est ici considéré comme mineur). Cette linéarité a été vérifiée sur les éléments mineurs (Ti, Mn).

La matrice joue un rôle non négligeable sur le taux d'ionisation (Sano et al., 2002). L'hétérogénéité de la phase scoriacée implique qu'il n'est pas possible de trouver un standard adéquat pour la quantification ; les analyses SIMS n'ont donc été effectuées qu'en mode cartographie élémentaire.

Les cartographies sont réalisées sur la totalité de la surface du cratère (50x50 $\mu$m$^2$) avec une résolution latérale de quelques $\mu$m. Les temps d'acquisition pour les éléments majeurs ($^{12}C^+$, $^{23}Na^+$, $^{24}Mg^+$, $^{27}Al^+$, $^{28}Si^+$, $^{34}S^+$, $^{40}Ca^+$ et $^{56}Fe^+$) ont été de 120 s (180 s pour $^{28}Si^+$ pour les images 3–7–8), et plus longues pour les éléments en traces : 360 s pour $^{52}Cr^+$ et $^{55}Mn^+$, 600 s pour $^{63}Cu^+$, $^{64}Zn^+$ et $^{138}Ba^+$, 900 s pour $^{208}Pb^+$, et 300 s pour tous ces éléments dans les images **??**, **??** et **??**. Les images présentées dans les figures **??**–**??** correspondent à des images accumulées sur des matrices de 256×256 pixels, c'est à dire que l'intensité du signal visualisé est proportionnel à la durée d'acquisition. Les images présentées ont été traitées au moyen d'un filtre affectant à chaque pixel la moyenne des 9 pixels centrés sur le pixel en question, ce qui se justifie par le fait que la taille de la sonde est largement supérieure à la taille théorique d'un pixel, compte-tenu de la taille du balayage. L'intensité est ensuite représentée par une échelle de couleur allant du rose clair au fuschia puis jaune de plus en plus clair (le blanc indiquant des valeurs très faibles), étalonnée de façon linéaire ou logarithmique suivant les cas, le point le plus brillant correspondant au maximum de l'image, de sorte que les répartitions des différents éléments doivent être comparées en tenant compte de ces maxima.

Enfin, les images représentent des taux de comptage bruts, sur lesquels n'a été appliquée aucune correction pour tenir compte de l'état local de la surface (influençant de façon similaire tous les éléments, mais pouvant induire des différences d'émissivité globale entre des minéraux différents), ni pour tenir compte des différences d'ionisation entre les éléments. Aucune correction n'a non plus été introduite pour tenir compte des proportions isotopiques, mais ceci est mineur dans la mesure où (à part pour le soufre en raison de l'interférence de $^{32}O_2^+$) tous les isotopes choisis correspondent aux isotopes ma-

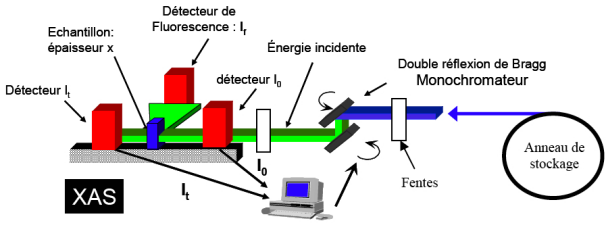


FIG. A.2 – Principe de la spectrométrie d'adsorption des rayons X (XAS) (Chaurand, 2006).

jeurs des éléments considérés. En conséquence, il faut voir les images ioniques comme des représentations qualitatives permettant d'associer les métaux lourds à une phase plutôt qu'à une autre.

## A.2 Principe des analyses par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)

Le principe de la spectrométrie d'adsorption des rayons X (Fig. A.2) consiste à irradier un échantillon de photons X à l'aide d'un faisceau intense (synchrotron) à une énergie donnée (correspondant à l'élément étudié) et à étudier les variations d'énergie par rapport au faisceau incident. Cette technique très puissante apporte des informations sur l'environnement atomique de l'élément étudié en termes de nature (XANES : X-Ray Absorption Near Edge Structure), nombre et distance (EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Les analyses ont été réalisées au seuil du plomb $L_{III}$ à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur des échantillons pastillés représentatifs de l'échantillon total et de la gangue (dix spectres par échantillons). La procédure décrite par Manceau and Calas (1986) et utilisée pour le traitement des spectres EXAFS consiste à redresser, normaliser, filtrer les spectres en énergie pour s'affranchir du bruits de fond et des interférences, et enfin calculer la transformé de Fourrier des filtres obtenus. L'environnement atomique de Pb (nombre N, nature et distance R) a été modélisé à partir des fonctions de phase et d'amplitude calculées pour chaque paire atomique via FEFF (Rehr et al., 2006) et ajusté par la méthode des moindres carrés. Cette méthodes engendre des incertitudes de l'ordre de 20% sur N et 0,02Å sur R.

# B Annexes relatives au chapitre 3 dédié à la caractérisation

## Sommaire

**B.1 Essais statiques sur l'influence de L/S . . . . . 164**
B.1.1 Protocole d'extraction d'eau interstitielle . . . . . 164
B.1.2 Résultats analytiques . . . . . 164
**B.2 Résultats analytiques relatifs aux essais statiques sur l'influence du temps . . . . . 167**
**B.3 Résultats analytiques relatifs aux essais statiques sur l'influence du pH . . . . . 169**
**B.4 Résultats analytiques relatifs aux essais de lixiviation dynamique (Soxhlet modifié) . . . . . 171**

## B.1 Essais statiques sur l'influence de L/S

### B.1.1 Protocole d'extraction d'eau interstitielle

La solution contenue dans le volume de pore du matériau, appelée eau interstitielle, peut être considérée dans un état plus ou moins proche de l'équilibre avec les phases solides qui l'entoure. En effet, la cinétique chimique est favorisée par un contact liquide/solide de plusieurs mois et des rapports surfaces réactives sur volumes de la phase liquide élevé. Les concentrations en éléments dissous de l'eau interstitielle peuvent donc apporter des indications pertinentes sur les les minéraux à l'équilibre et donc influant sur le relargage élémentaire. Les concentrations de ce fluide sont généralement calculés en extrapolant les résultats obtenus lors d'une série d'essais de lixiviation à différents rapports liquide sur solide (L/S), essais perturbateurs et réalisés sur de courtes périodes de temps (Tiruta-Barna et al., 2004, 2005). La méthode proposée ici consiste à prélever directement la phase fluide intersticielle grâce à une extraction sous pression à l'instar de **?** pour les matériaux cimentaires. A cet effet, 800 g de matériau brute ont été introduit dans une cellule servant initialement à des essais de résistance des matériaux et qui a été adaptée. Le schéma de principe et une photographie de celle-ci en phase de compression sont fournis à la figure B.1. Une force de 166 kN est appliquée sur la base de la cellule, ce qui correspond à une pression de 50 MPa appliquée sur les 33 $cm^2$ de surface d'échantillon. Au bout de 2 h, l'échantillon est passé de 15 à 12 cm de hauteur et de l'ordre de 30 mL de solution interstitielle sont récupérés, soit 30 % de la solution effectivement présente dans l'échantillon initial (évalué par l'humidité). Des essais plus long ne permettent pas d'obtenir de meilleurs rendements.

### B.1.2 Résultats analytiques

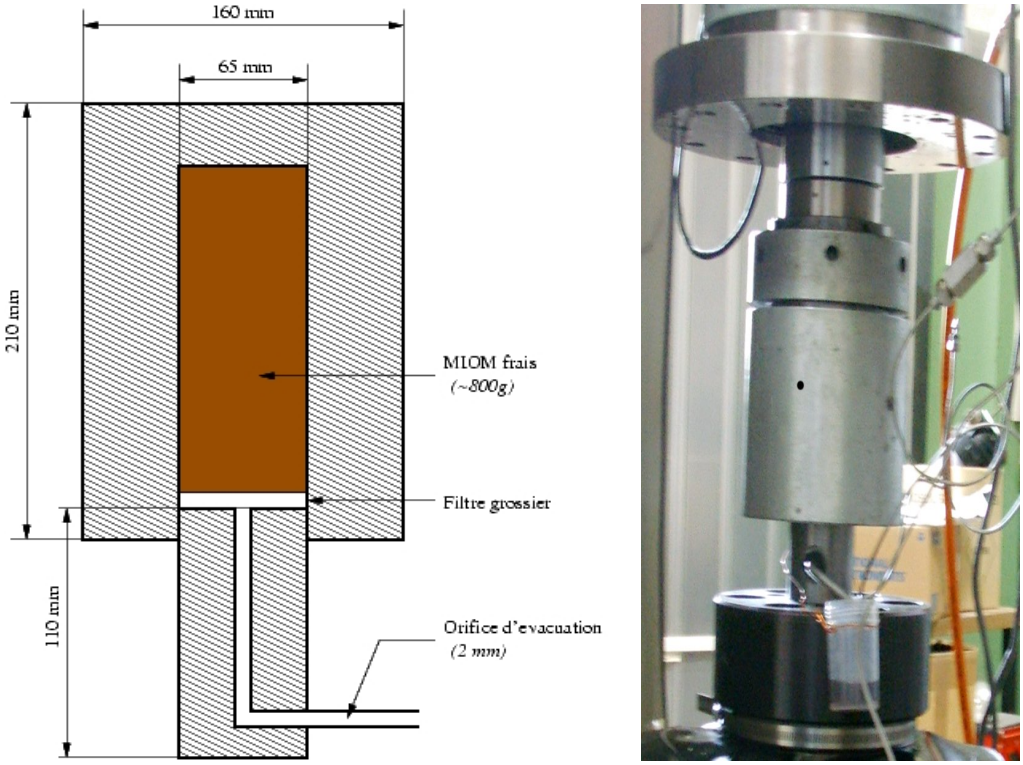


FIG. B.1 – Représentation schématique de la cellule de compression et photographie de celle-ci en phase de compression.

| L/S(L/kg$_{MS}$) | pH | Conductivité (µS/cm) | Eh (mV) | CIT (mg/L) | COT (mg/L) | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Cl (mg/L) | Fe (mg/L) | K(mg/L) | Mg(mg/L) | Na(mg/L) | SO4(mg/L) | Si(mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,15 | 12,1 | 47,4 | -110 | n.a. | n.a. | 48,78 | 3815 | 14489 | 0,032 | 3947 | n.a. | 10764 | 299 | n.a. |
| 1 | 12,55 | 12 | 10 | 9,96 | 830 | 0,3 | 883 | 2128 | <0,025 | 543 | n.a. | n.a. | 17,1 | n.a. |
| 5,5 | 12,25 | 6 | -80 | 5,2 | 166 | 0,8 | 540 | 379 | 0,059 | 117 | 113 | 204 | 20,9 | n.a. |
| 10 | 12,3 | 4,3 | 40 | 5,2 | 114 | 1,1 | 396 | 242 | <0,025 | 81 | n.a. | 144 | 23,1 | n.a. |
| 100 | 11,4 | 0,8 | 90 | 3 | 15,7 | 8,0 | 79 | 22,5 | <0,025 | 8,0 | 46 | 14 | 21,3 | n.a. |

| L/S(L/kg$_{MS}$) | As(mg/L) | Ba(mg/L) | Cd(mg/L) | Co(mg/L) | Cr(mg/L) | Cu(mg/L) | F(mg/L) | Mn(mg/L) | Mo(mg/L) | Ni(mg/L) | P(mg/L) | Pb(mg/L) | Sr(mg/L) | V(mg/L) | Zn(mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,15 | <0,05 | n.a. | <0,01 | 0,17 | 0,29 | 148,3 | 983 | 0,009 | n,d, | 1,52 | n.a. | 12,88 | n.a. | n.a. | 9,63 |
| 1 | <0,05 | 1992 | 13 | 0,02 | 0,013 | 23,43 | 4,08 | <0,005 | 227,000 | 0,19 | 0,51 | 4,10 | 6,00 | <0,020 | 1,63 |
| 5,5 | <0,05 | 790 | 13 | <0,01 | <0,01 | 5,51 | 0,820 | 0,008 | 80,000 | 0,04 | 0,31 | 3,72 | 1,53 | <0,020 | 1,2 |
| 10 | <0,05 | 406 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 3,95 | 0,670 | <0,005 | 64,000 | 0,03 | 0,24 | 2,80 | 1,00 | <0,020 | 0,65 |
| 100 | <0,05 | 137 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,54 | 0,170 | <0,005 | 59,000 | <0,010 | n.a. | 0,12 | 0,15 | <0,020 | 0,15 |

## B.2 Résultats analytiques relatifs aux essais statiques sur l'influence du temps

| Temps (h) | pH | Conductivité (µS/cm) | Eh (mV) | CIT (mg/L) | COT (mg/L) | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Cl (mg/L) | Fe (mg/L) | K(mg/L) | Mg(mg/L) | Na(mg/L) | SO4(mg/L) | Si(mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,08 | 12,3 | 3,69 | 0 | 5 | 121 | 0,55 | 392 | 317 | 0,025 | 108 | 71 | 186 | 20,1 | n.a. |
| 0,25 | 12,5 | 5 | -40 | 5,4 | 153 | 0,33 | 483 | 399 | 0,025 | 123 | 56 | 226 | 24,8 | n.a. |
| 0,5 | 12,5 | 5,3 | -20 | 5,25 | 142 | 0,66 | 496 | 349 | 0,025 | 113 | 38 | 196 | 23,3 | n.a. |
| 1 | 12,5 | 5,3 | -40 | 3,8 | 140 | 0,5 | 396,4 | 342 | 0,025 | n.a. | 44 | n.a. | 23,9 | n.a. |
| 48 | 12,25 | 6 | -80 | 5,2 | 166 | 0,77 | 540 | 379 | 0,059 | 117 | 113 | 204 | 20,9 | n.a. |
| 168 | 12 | 5,55 | -10 | 5,5 | 181 | 1,6 | 524 | 382 | 0,025 | 123 | n.a. | 220 | 18,3 | n.a. |

| Temps (h) | As(mg/L) | Ba(mg/L) | Cd(mg/L) | Co(mg/L) | Cr(mg/L) | Cu(mg/L) | F(mg/L) | Mn(mg/L) | Mo(mg/L) | Ni(mg/L) | P(mg/L) | Pb(mg/L) | Sr(mg/L) | V(mg/L) | Zn(mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,08 | <0,05 | 0,19 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 3,85 | 0,58 | <0,005 | 0,055 | 0,031 | 0,15 | 1,59 | 0,86 | <0,020 | 0,66 |
| 0,25 | <0,05 | 0,24 | <0,01 | <0,01 | 17 | 5,04 | 0,65 | <0,005 | 0,065 | 0,038 | 0,24 | 2,02 | 1,10 | <0,020 | 0,81 |
| 0,5 | <0,05 | 0,25 | 13 | <0,01 | <0,01 | 4,58 | 0,64 | 0,007 | 0,063 | 0,035 | 0,23 | 2,18 | 1,04 | <0,020 | 0,90 |
| 1 | <0,05 | 0,26 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 4,72 | 0,63 | 0,005 | 0,062 | 0,037 | 0,17 | 2,24 | 1,02 | <0,020 | 0,90 |
| 48 | <0,05 | 0,79 | 13 | <0,01 | <0,01 | 5,51 | 0,82 | 0,008 | 0,080 | 0,041 | 0,31 | 3,72 | 1,53 | <0,020 | 0,12 |
| 168 | <0,05 | 1,11 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 5,22 | 0,93 | 0,006 | 0,090 | 0,035 | 0,26 | 3,11 | 1,99 | <0,020 | 0,96 |

## B.3 Résultats analytiques relatifs aux essais statiques sur l'influence du pH

| Ajout d'acide ($mol_{H+}/kg_{MS}$) | pH | Conductivité (uS/cm) | Eh (mV) | CIT (mg/L) | COT (mg/L) | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Cl (mg/L) | Fe (mg/L) | K (mg/L) | Mg (mg/L) | Na (mg/L) | SO4 (mg/L) | Si (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 11,1 | 1,8 | -30 | 2,3 | 117 | 111 | 210 | 234 | <0,025 | 57 | n.a. | 148 | 134 | 0,45 |
| 0,33 | 10,2 | 4,87 | 40 | 3,5 | 151 | 20 | 880 | 271 | 0,026 | 69 | 1,2 | 170 | 399 | 0,50 |
| 0,51 | 9,1 | 6,57 | 120 | 15 | 138 | 3,8 | 1284 | 258 | 0,042 | 64 | 19 | 172 | 605 | 0,62 |
| 0,64 | 7,8 | 7,94 | 130 | 79 | 90 | 0,16 | 1552 | 262 | 0,060 | 59 | 39 | 170 | 694 | 3,5 |
| 1,21 | 7,1 | 12,83 | 150 | 149 | 118 | <0,025 | 2687 | 269 | 0,069 | 68 | 79 | 199 | 783 | 16 |
| 1,69 | 6,4 | 16,39 | 160 | 99 | 124 | <0,025 | 3501 | 276 | 0,068 | 74 | 102 | 200 | 841 | 27 |
| 2,06 | 5,6 | 18,83 | 170 | 27 | 100 | 0,19 | 4352 | 271 | 3,4 | 75 | 125 | 214 | 903 | 63 |

| Ajout d'acide ($mol_{H+}/kg_{MS}$) | As (mg/L) | B (mg/L) | **Ba** (mg/L) | **Cd** (mg/L) | **Co** (mg/L) | Cr (mg/L) | Cu (mg/L) | F (mg/L) | Mn (mg/L) | Mo (mg/L) | Ni (mg/L) | P (mg/L) | Pb (mg/L) | Sb (mg/L) | Sr (mg/L) | Zn (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | <0,05 | <0,030 | 0,32 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 3,14 | 0,40 | 0,006 | 0,063 | 0,019 | 0,18 | 0,09 | 0,05 | 0,89 | 0,06 |
| 0,33 | <0,05 | 0,42 | 0,26 | <0,010 | <0,010 | 0,036 | 3,85 | 0,48 | 0,009 | 0,080 | 0,018 | 0,23 | <0,035 | 0,11 | 1,79 | <0,025 |
| 0,51 | <0,05 | 0,74 | 0,31 | <0,010 | 0,05 | 0,011 | 4,47 | 0,68 | 0,021 | 0,081 | 0,037 | 0,27 | <0,035 | 0,19 | 2,35 | 0,04 |
| 0,64 | <0,05 | 1,0 | 0,44 | <0,010 | 0,02 | <0,010 | 4,25 | 0,99 | 0,39 | 0,080 | 0,064 | 0,25 | 0,05 | 0,24 | 2,88 | 0,51 |
| 1,21 | <0,05 | 1,4 | 0,57 | 0,021 | 0,092 | <0,010 | 4,25 | 2,28 | 9,45 | 0,068 | 0,24 | 0,31 | 0,09 | 0,2 | 5,76 | 6,35 |
| 1,69 | <0,05 | 1,4 | 0,51 | 0,074 | 0,13 | <0,010 | 4,29 | 1,3 | 11,0 | 0,049 | 0,66 | 0,18 | 0,08 | 0,13 | 5,76 | 42,5 |
| 2,06 | <0,05 | 1,6 | 0,47 | 0,19 | 0,23 | 0,02 | 3,41 | 1,38 | 17,3 | <0,040 | 1,91 | <0,02 | 0,26 | 0,08 | 7 | 89,3 |

## B.4 Résultats analytiques relatifs aux essais de lixiviation dynamique (Soxhlet modifié)

| Temps cumulé (j) | Volume (L) | pH (E) | pH (B) | Cond. (E) (uS/cm) | Cond. (B) (uS/cm) | Eh (E) (mV) | Eh (B) (mV) | COT (mg/L) | CIT (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,15 | 1,44 | 11,8 | 11,5 | 3240 | 20 | 40 | 20 | 73,61 | 3,99 |
| 1 | 1,45 | 11,1 | 12 | 400 | 2000 | 70 | -20 | 40,39 | 2,51 |
| 3 | 1,39 | 10 | 11,5 | 104 | 1450 | 120 | 50 | 31,95 | 1,25 |
| 6 | 1,36 | 9,9 | 11 | 81 | 648 | 120 | 60 | 25,23 | 2,17 |
| 13 | 1,1 | 9,5 | 10,7 | 52,5 | 685 | 140 | 80 | 29,1 | 1,3 |
| 20 | 1,25 | 9,8 | 10,8 | 39 | 480 | 130 | 90 | 20,09 | 0,21 |
| 27 | 1,09 | 9,2 | 10,1 | 40 | 436 | 130 | 110 | 8,23 | 5,37 |
| 34 | 1,44 | 9 | 10 | 31 | 375 | 140 | 100 | 14,14 | 3,06 |
| 41 | 1,22 | 9,4 | 10,2 | 33,5 | 370 | 190 | 140 | 12,39 | 3,21 |
| 55 | 0,83 | 8,4 | 9,3 | 18 | 423 | 100 | 110 | 12,9 | 13,3 |
| 69 | 0,85 | 8,2 | 9,4 | 17,3 | 377 | 240 | 175 | 6,82 | 9,78 |
| 83 | 0,82 | - | 9,5 | - | - | - | - | - | - |
| 97 | 0,80 | 8,6 | 9 | - | - | - | - | 7 | 16 |
| 111 | 0,92 | 8,1 | 9 | 12 | 290 | 400 | 280 | - | - |
| 125 | 1,2 | 7,9 | 8,8 | 18,2 | 210 | 200 | 150 | - | - |
| 139 | 0,93 | 8,9 | 9,4 | 10 | 260 | 120 | 60 | - | - |
| 153 | 0,85 | 6,8 | 9,1 | 8,8 | 198 | 220 | 180 | - | - |
| 167 | 1,15 | 8,5 | 9,1 | 63,7 | 150 | 90 | 70 | 4 | 13 |

| Tps cumul. (j) | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Cl (mg/L) | Fe (mg/L) | K (mg/L) | Mg (mg/L) | Na (mg/L) | Si (mg/L) | $SO_4$ (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,15 | 0,23 | 99,04 | 196 | <0,025 | 45,03 | 0,4 | 110,63 | 0,54 | 6,7 |
| 1 | 2,15 | 197,1 | 40 | 0,05 | 9,65 | 0,1 | 20,89 | 1,49 | 23,5 |
| 3 | 18,54 | 193,6 | 14,4 | <0,025 | 5,04 | 0,03 | 19,4 | 2,45 | 72 |
| 6 | 10,31 | 104,8 | 6,58 | 0,05 | 2,45 | 0,1 | 15,2 | 7,35 | 83 |
| 13 | 4,22 | 126,7 | 8,18 | <0,025 | 3,94 | 0,05 | 21,5 | 5,49 | 190 |
| 20 | 1,97 | 86 | 3,81 | <0,025 | 2,06 | 0,04 | 17,7 | 8,89 | 139 |
| 27 | 0,94 | 66,2 | 1,98 | <0,025 | 2,07 | 0,04 | 16,3 | 16 | 70 |
| 34 | 1,28 | 70,8 | 2,36 | 0,18 | 1,9 | 0,22 | 9,31 | 24,9 | 81 |
| 41 | 1,37 | 64,2 | 2,14 | <0,025 | 1,35 | 0,05 | 16,8 | 18,2 | 75 |
| 55 | 0,5 | 70,69 | 4,32 | 0,04 | 2,81 | 0,27 | 17,76 | 17,6 | 129 |
| 69 | 0,42 | 55,2 | 3,2 | 0,06 | 2,55 | 0,34 | 17,5 | 31,3 | 98 |
| 83 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 97 | 5,15 | 74,6 | 3,69 | 0,54 | 3,79 | 1,71 | 22,5 | 32,9 | 73 |
| 111 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 125 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 139 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 167 | 0,46 | 32,7 | 0,8 | 0,13 | 0,87 | 1,13 | 4 | 94,7 | 10,5 |

*B.4 Résultats analytiques relatifs aux essais de lixiviation dynamique (Soxhlet modifié)*

| Tps cumul. (j) | As (mg/L) | B (mg/L) | Ba (mg/L) | Cd (mg/L) | Co (mg/L) | Cr (mg/L) | Cu (mg/L) | F (mg/L) | Mn (mg/L) | Mo (mg/L) | Ni (mg/L) | P (mg/L) | Pb (mg/L) | Sb (mg/L) | Zn (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,15 | <0,050 | 0,05 | 0,07 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 1,04 | 0,3 | 0,01 | <0,040 | 0,02 | 0,3 | 0,05 | <0,040 | 0,08 |
| 1 | <0,050 | 1,53 | 0,19 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,74 | 0,64 | 0,01 | <0,040 | 0,01 | 0,17 | 0,12 | <0,040 | 0,07 |
| 3 | <0,050 | 2,68 | 0,28 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,62 | 0,67 | <0,005 | <0,040 | <0,010 | 0,09 | 0,21 | 0,06 | <0,025 |
| 6 | <0,050 | 2,59 | 0,1 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,43 | 0,57 | 0,01 | <0,040 | <0,010 | 0,1 | 0,06 | 0,05 | 0,04 |
| 13 | <0,050 | 7,76 | 0,12 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,36 | 0,74 | <0,005 | <0,040 | <0,010 | 0,08 | <0,035 | 0,08 | <0,025 |
| 20 | <0,050 | 7,22 | 0,08 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,27 | 0,37 | <0,005 | <0,040 | <0,010 | 0,06 | 0,09 | 0,08 | <0,025 |
| 27 | <0,050 | 7,28 | 0,12 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,15 | 0,28 | <0,005 | <0,040 | <0,010 | 0,05 | <0,035 | 0,06 | <0,025 |
| 34 | <0,050 | 9,45 | 0,09 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,16 | 0,32 | 0,02 | <0,040 | <0,010 | 0,15 | 0,09 | 0,05 | 0,1 |
| 41 | <0,050 | 7,1 | 0,08 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,12 | 0,33 | <0,005 | <0,040 | <0,010 | 0,04 | <0,035 | 0,05 | 0,03 |
| 55 | <0,050 | 17,09 | 0,1 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,15 | 0,38 | 0,01 | <0,040 | <0,010 | 0,14 | <0,035 | 0,06 | 0,15 |
| 69 | <0,050 | 18,38 | 0,09 | <0,010 | <0,010 | <0,010 | 0,1 | 0,24 | 0,01 | <0,040 | <0,010 | 0,18 | <0,035 | 0,06 | 0,06 |
| 83 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 97 | - | 18,8 | 0,21 | <0,010 | - | - | 0,2 | 0,98 | 0,04 | - | <0,010 | 0,8 | 0,18 | <0,040 | 0,3 |
| 111 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 125 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 139 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 167 | - | 3,87 | 0,12 | <0,010 | - | - | 0,07 | 0,16 | 0,01 | - | - | 0,43 | 0,07 | <0,040 | 0,09 |

# C Annexes relatives au chapitre 5 dédié au site expérimental d'Hérouville

Sommaire

C.1 Résultats analytiques pour les percolats routiers (suivi 2007-2008) . . . . . 175
C.2 Localisation des carottages pour les prélèvement d'échantillons de MIOM valorisés dans la sous-couche routière depuis 10 ans 182
C.3 Diffractogramme des MIOM prélevés dans la sous-couche routière . . . . . 183
C.4 Images MEB des MIOM valorisés 10 ans en sous-couche routière . . . . . 186

## C.1 Résultats analytiques pour les percolats routiers (suivi 2007-2008)

| Date | Volume (L) | Pluviométrie (mm) | pH | Conductivité (mS/cm) | Eh (mV) | Fraction soluble (g/L) | CIT (mg/L) | COT (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 01/07/1997 | >600 | 94 | 12,4 | 9,8 | -302 | 5,02 | n.a. | 352,19 |
| 24/07/1997 | 489 | 26,4 | 11,1 | 3,3 | -248 | 2,6 | n.a. | 141,26 |
| 19/08/1997 | >600 | 47,4 | 11,7 | 1,6 | -292 | 11,32 | n.a. | 846,97 |
| 04/09/1997 | 222 | 25,8 | 11,6 | 6,7 | -279 | 5,44 | n.a. | 449,43 |
| 20/10/1997 | 273 | 50,6 | 10,6 | 3,5 | -211 | 3,15 | n.a. | 43,74 |
| 18/11/1997 | >600 | 38,8 | 11,1 | 2,9 | -242 | 2,39 | n.a. | 90,94 |
| 08/01/1998 | >600 | 163,6 | 12,4 | 7,5 | -314 | 3,76 | n.a. | 231,99 |
| 28/01/1998 | 547 | 44,6 | 12,5 | 6,6 | -315 | 3,2 | n.a. | 159,33 |
| 19/03/1998 | 567 | 28,8 | 12,0 | 4,0 | -292 | 2,58 | n.a. | 113,18 |
| 17/04/1998 | >600 | 107,2 | 11,8 | 3,2 | -282 | 1,86 | n.a. | 73,34 |
| 19/05/1998 | 249 | 37,4 | 11,5 | 3,4 | -267 | 2,09 | n.a. | 77,33 |
| 16/06/1998 | 161 | 62 | 9,2 | 1,4 | -132 | 1,78 | n.a. | 23,98 |
| 23/07/1998 | 290 | 52 | 8,8 | 1,6 | -101 | 1,4 | n.a. | 9,77 |
| 15/09/1998 | >600 | 92 | 9,1 | 1,0 | -90 | 0,59 | n.a. | 15,06 |
| 29/10/1998 | >600 | 104,6 | 10,2 | 2,1 | -170 | 1,25 | n.a. | 35,27 |
| 03/12/1998 | >600 | 48,6 | 9,1 | 1,6 | -115 | 1,12 | n.a. | 19,76 |
| 25/01/1999 | >600 | 83,2 | 11,1 | 2,3 | -217 | 1,37 | n.a. | 44,87 |
| 24/02/1999 | >600 | 59,8 | 11,0 | 1,8 | -210 | 1,04 | n.a. | 25,64 |
| 25/03/1999 | >600 | 52 | 11,1 | 0,19 | -213 | 0,33 | n.a. | 28,46 |
| 20/04/1999 | >600 | 65,4 | 9,6 | 1,4 | -138 | 0,85 | n.a. | 9,31 |
| 26/05/1999 | >600 | 54,4 | 9,3 | 1,3 | -126 | 1,12 | n.a. | 21,44 |
| 28/06/1999 | >600 | 52,2 | 8,5 | 1,1 | -83 | 0,79 | n.a. | 19,17 |
| 13/07/1999 | 332 | 58,8 | 8,0 | 0,95 | -60 | 0,61 | n.a. | 19,84 |
| 23/09/1999 | >600 | 195,2 | 8,3 | 1,3 | -144 | 0,91 | n.a. | 18,17 |
| 09/11/1999 | >600 | 57,6 | 9,5 | 1,8 | -131 | 1,29 | n.a. | 23,7 |
| 08/02/2000 | >600 | 250,6 | 9,4 | 1,7 | -148 | 0,99 | n.a. | 29,12 |
| 15/03/2000 | 546 | 88,3 | 9,2 | 1,7 | -135 | 1,12 | n.a. | 33,19 |
| 10/05/2000 | >600 | 148,6 | 9,3 | 2,3 | -145 | 1,37 | n.a. | 49,64 |
| 23/05/2000 | 510 | 30,1 | 8,3 | 1,9 | -92 | 1,26 | n.a. | 30,63 |
| 22/06/2000 | 381 | 45,9 | 8,0 | 1,3 | -68 | 0,81 | n.a. | 9,89 |

| Date | Volume (L) | Pluviométrie (mm) | pH | Conductivité (mS/cm) | Eh (mV) | Fraction soluble (g/L) | CIT (mg/L) | COT (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 03/05/2007 | Reprise du suivi | | | | | | | |
| 14/05/2007 | 201 | 16,8 | 7,5 | 1,1 | 250 | n.a. | 21,6 | n.a. |
| 25/05/2007 | 413 | 19,6 | 7,5 | 0,86 | 200 | n.a. | 26,4 | n.a. |
| 31/05/2007 | >600 | 50,6 | 7,2 | 1,0 | 135 | n.a. | n.a. | n.a. |
| 13/06/2007 | 37 | 3,8 | 7,3 | 1,2 | 157 | n.a. | 24,0 | n.a. |
| 28/06/2007 | >600 | 71,2 | 7,5 | 1,2 | 197 | n.a. | 21,6 | n.a. |
| 11/07/2007 | >600 | 35 | 7,3 | 1,2 | 260 | n.a. | n.a. | n.a. |
| 20/07/2007 | >600 | 17,4 | 7,1 | 1,3 | 200 | n.a. | n.a. | n.a. |
| 26/07/2007 | >600 | 22 | 7,2 | 1 | 180 | n.a. | n.a. | n.a. |
| 22/08/2007 | >600 | 125,2 | 7,6 | 1,1 | 200 | n.a. | 20,4 | n.a. |
| 30/08/2007 | >600 | 38,2 | 7,5 | 1,4 | 210 | n.a. | n.a. | n.a. |
| 05/09/2007 | 37 | 0,4 | 7,6 | 1,7 | 215 | n.a. | 21,6 | n.a. |
| 28/09/2007 | 0 | 8,8 | 8,1 | 1,4 | 170 | n.a. | 22,8 | n.a. |
| 03/10/2007 | >600 | 65,2 | 6,9 | 1,5 | 220 | n.a. | n.a. | n.a. |
| 17/10/2007 | >600 | 12,8 | | | | | 26,4 | n.a. |
| 01/11/2007 | >600 | | | | | | 21,6 | n.a. |

| Date | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Cl (mg/L) | Fe (mg/L) | K (mg/L) | Mg (mg/L) | Na (mg/L) | SO4 (mg/L) | Si (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 01/07/1997 | 2,5 | 660 | 1548 | n.a. | n.a. | n.a. | 770 | 117,01 | 3,95 |
| 24/07/1997 | 0,5 | 400 | 750 | n.a. | n.a. | n.a. | 375 | 83,99 | n.a. |
| 19/08/1997 | 4,2 | 1520 | 3950 | n.a. | n.a. | n.a. | 2550 | 160 | n.a. |
| 04/09/1997 | 9,0 | 348 | 1470 | n.a. | n.a. | n.a. | 805,2 | 330 | n.a. |
| 20/10/1997 | 4,5 | 216 | 795 | n.a. | n.a. | n.a. | 403,5 | 400 | n.a. |
| 18/11/1997 | 0,06 | 112 | 600 | n.a. | n.a. | n.a. | 304,4 | 220 | n.a. |
| 08/01/1998 | 2,2 | 448 | 1040 | n.a. | n.a. | n.a. | 593,9 | 114 | n.a. |
| 28/01/1998 | 1,05 | 358 | 930 | n.a. | n.a. | n.a. | 510,2 | 52 | 3,12 |
| 19/03/1998 | 3,0 | 244 | 710 | n.a. | n.a. | n.a. | 395,3 | 46,01 | n.a. |
| 17/04/1998 | 0,5 | 218 | 520 | n.a. | n.a. | n.a. | 304 | 130 | n.a. |
| 19/05/1998 | 1,3 | 167 | 600 | n.a. | n.a. | n.a. | 346,1 | 100 | 4,4 |
| 16/06/1998 | 5,7 | 123 | 265 | n.a. | n.a. | n.a. | 149 | 129,98 | n.a. |
| 23/07/1998 | 1,3 | 135 | 235 | n.a. | n.a. | n.a. | 125 | 270 | 4,56 |
| 15/09/1998 | 0,20 | 70 | 150 | n.a. | n.a. | n.a. | 89,68 | 135,01 | n.a. |
| 29/10/1998 | n.a. | n.a. | 410 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 225 | n.a. |
| 03/12/1998 | n.a. | n.a. | 300 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 159 | n.a. |
| 25/01/1999 | n.a. | n.a. | 493 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 165,01 | n.a. |
| 24/02/1999 | n.a. | n.a. | 385 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 155 | n.a. |
| 25/03/1999 | n.a. | n.a. | 405 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 165,01 | n.a. |
| 20/04/1999 | n.a. | n.a. | 234 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 135,01 | n.a. |
| 26/05/1999 | n.a. | n.a. | 219 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 130 | n.a. |
| 28/06/1999 | 0,62 | 107 | 161 | n.a. | n.a. | n.a. | 96,5 | 175 | 4,14 |
| 13/07/1999 | n.a. | n.a. | 104 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 165 | n.a. |
| 23/09/1999 | 0,19 | 110 | 233 | n.a. | n.a. | n.a. | 136 | 210 | n.a. |
| 09/11/1999 | n.a. | n.a. | 375 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 196,99 | n.a. |
| 08/02/2000 | n.a. | n.a. | 305 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 123,99 | n.a. |
| 15/03/2000 | n.a. | n.a. | 366 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 137 | n.a. |
| 10/05/2000 | n.a. | n.a. | 515 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 144 | n.a. |
| 23/05/2000 | 0,92 | 68 | 350 | n.a. | n.a. | n.a. | 251 | 142 | 4,3 |
| 22/06/2000 | n.a. | n.a. | 158 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 135,01 | n.a. |

| Date | Al (mg/L) | Ca (mg/L) | Cl (mg/L) | Fe (mg/L) | K (mg/L) | Mg (mg/L) | Na (mg/L) | SO4 (mg/L) | Si (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 03/05/2007 | | | | | | | | | |
| 14/05/2007 | 0,15 | 128 | 67 | 0,013 | 23,25 | 3,42 | 75 | 235,8 | 2,01 |
| 25/05/2007 | 0,093 | 130 | 55 | 0,011 | 22,48 | 4,25 | 66,23 | 246,55 | 2,4 |
| 31/05/2007 | 0,051 | 128 | 59 | 0,022 | 21,72 | 3,1 | 68,75 | 250,65 | 2,09 |
| 13/06/2007 | 0,069 | 159 | 72 | 0,026 | 29,35 | 2,35 | 93,39 | 342,6 | 2,82 |
| 28/06/2007 | 0,092 | 165 | 73 | 0,017 | 29,45 | 1,81 | 96,05 | 386,2 | 2,26 |
| 11/07/2007 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | | | | | |
| 20/07/2007 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | | | | | |
| 26/07/2007 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | | | | | |
| 22/08/2007 | 0,086 | 161 | 56 | 0,032 | 29,23 | 1,43 | 86,13 | 350 | 2,24 |
| 30/08/2007 | 0,052 | 187 | 147 | 0,016 | 44,72 | 1,7 | 156,64 | 436,14 | 2,05 |
| 05/09/2007 | 0,029 | 207 | 225 | 0,020 | 49,74 | 1,82 | 198,6 | 400,63 | 2,1 |
| 28/09/2007 | 0,058 | 101 | 30 | 0,003 | 16,37 | 3,03 | 33,16 | 129,05 | 2,93 |
| 03/10/2007 | 0,23 | 122 | 105 | <0,002 | 21,4 | 1,04 | 71,85 | 571,26 | 1,87 |
| 17/10/2007 | 0,16 | 183 | 942 | 0 | 37,5 | 3,26 | 810,6 | 238,11 | 2,4 |
| 01/11/2007 | 0,13 | 189 | 997 | 0,01 | 38,09 | 0,82 | 838,2 | 316,11 | 1,68 |

| Date | As (mg/L) | Cd (mg/L) | Cr(mg/L) | Cu (mg/L) | F (mg/L) | Hg (mg/L) | Mo (mg/L) | $NH_4^+$ (mg/L) | $NO_3^-$ (mg/L) | $NO_2^-$ (mg/L) | Ni (mg/L) | Pb (mg/L) | Zn (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 01/07/1997 | <0,010 | <0,010 | 0,04 | 9,85 | n.a. | 0,002 | 0,29 | n.a. | n.a. | n.a. | 0,36 | 3,6 | 0,59 |
| 24/07/1997 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 4,15 | n.a. | 0,002 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 1,3 | n.a. |
| 19/08/1997 | 0,025 | <0,010 | n.a. | 21,9 | n.a. | 0,002 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 5,65 | n.a. |
| 04/09/1997 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 7,99 | n.a. | 0,002 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 1,49 | n.a. |
| 20/10/1997 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 3,75 | n.a. | 0,002 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,4 | n.a. |
| 18/11/1997 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 2,24 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,02 | n.a. |
| 08/01/1998 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 5,75 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 1,6 | n.a. |
| 28/01/1998 | <0,010 | <0,010 | 0,01 | 4,7 | n.a. | 0,001 | 0,18 | n.a. | n.a. | n.a. | 0,06 | 1,01 | 0,1 |
| 19/03/1998 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 3,06 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,57 | n.a. |
| 17/04/1998 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 2,1 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,32 | n.a. |
| 19/05/1998 | <0,010 | <0,010 | 0,01 | 2,35 | n.a. | 0,001 | 0,12 | n.a. | n.a. | n.a. | 0,03 | 0,38 | 0,07 |
| 16/06/1998 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 1,5 | n.a. | 0,010 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,85 | n.a. |
| 23/07/1998 | <0,010 | <0,010 | 0,02 | 0,92 | n.a. | 0,002 | 0,060 | n.a. | n.a. | n.a. | 0,03 | 0,29 | 0,07 |
| 15/09/1998 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 0,21 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,02 | n.a. |
| 29/10/1998 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,03 | n.a. |
| 03/12/1998 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,02 | n.a. |
| 25/01/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,08 | n.a. |
| 24/02/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,02 | n.a. |
| 25/03/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,02 | n.a. |
| 20/04/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,03 | n.a. |
| 26/05/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,05 | n.a. |
| 28/06/1999 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 0,49 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,08 | 0,03 |
| 13/07/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,06 | n.a. |
| 23/09/1999 | <0,010 | <0,010 | n.a. | 0,44 | n.a. | 0,001 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,02 | n.a. |
| 09/11/1999 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,03 | n.a. |
| 08/02/2000 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,05 | n.a. |
| 15/03/2000 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0 | n.a. |
| 10/05/2000 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0,01 | n.a. |
| 23/05/2000 | <0,010 | <0,010 | 0,01 | 0,39 | n.a. | 0,030 | 0,090 | n.a. | n.a. | n.a. | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| 22/06/2000 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0 | n.a. |

| Date | As (mg/L) | Cd (mg/L) | Cr(mg/L) | Cu (mg/L) | F (mg/L) | Hg (mg/L) | Mo (mg/L) | $NH_4^+$ (mg/L) | $NO_3^-$ (mg/L) | $NO_2^-$ (mg/L) | Ni (mg/L) | Pb (mg/L) | Zn (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 03/05/2007 | | | | | | | | | | | | | |
| 14/05/2007 | n.a. | | 0 | 0,1 | <0,1 | n.a. | n.a. | < 0,1 | 30,8 | < 0,1 | n.a. | 0,01 | 0,06 |
| 25/05/2007 | n.a. | | 0,01 | 0,11 | <0,1 | n.a. | n.a. | < 0,1 | 23,1 | < 0,1 | n.a. | 0,01 | 0,05 |
| 31/05/2007 | n.a. | | 0 | 0,08 | <0,1 | n.a. | n.a. | < 0,1 | 12,76 | < 0,1 | n.a. | 0 | 0,06 |
| 13/06/2007 | n.a. | | 0,01 | 0,24 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,1 | 15,44 | < 0,1 | n.a. | 0,01 | 0,05 |
| 28/06/2007 | n.a. | | 0,02 | 0,25 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,1 | 13,82 | < 0,1 | n.a. | <0,001 | 0,05 |
| 11/07/2007 | | | | | | | | | | | | | |
| 20/07/2007 | | | | | | | | | | | | | |
| 26/07/2007 | | | | | | | | | | | | | |
| 22/08/2007 | n.a. | | 0,01 | 0,24 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,1 | 9,78 | < 0,1 | n.a. | 0 | 0,05 |
| 30/08/2007 | n.a. | | <0,001 | 0,21 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,1 | 24,94 | < 0,1 | n.a. | 0,02 | 0,1 |
| 05/09/2007 | n.a. | | <0,001 | 0,2 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,1 | 30,04 | 1,93 | n.a. | 0,02 | 0,06 |
| 28/09/2007 | n.a. | | 0,01 | 0,12 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,05 | 10,54 | <0,05 | n.a. | 0 | 0,02 |
| 03/10/2007 | n.a. | | 0,02 | 0,28 | <0,1 | n.a. | n.a. | <0,1 | 21,33 | <0,05 | n.a. | <0,001 | 0,02 |
| 17/10/2007 | n.a. | | 0,02 | 0,14 | <0,4 | n.a. | n.a. | <0,2 | 25,21 | <0,4 | n.a. | 0 | 0,04 |
| 01/11/2007 | n.a. | | 0,02 | 0,2 | <0,4 | n.a. | n.a. | <0,2 | 13,16 | <0,4 | n.a. | 0 | 0,05 |

## C.2 Localisation des carottages pour les prélèvement d'échantillons de MIOM valorisés dans la sous-couche routière depuis 10 ans

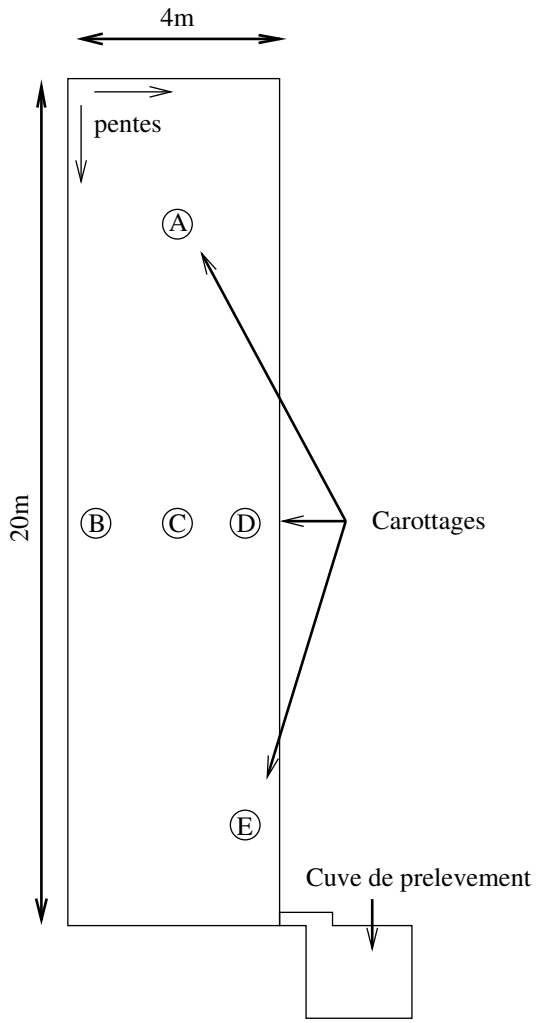


Fig. C.1 – Schéma de la section de route étudiée (vue de dessus) annoté des carottages réalisés pour prélever les MIOM valorisés pendant 10 ans en sous-couche routière.

## C.3 Diffractogramme des MIOM prélevés dans la sous-couche routière

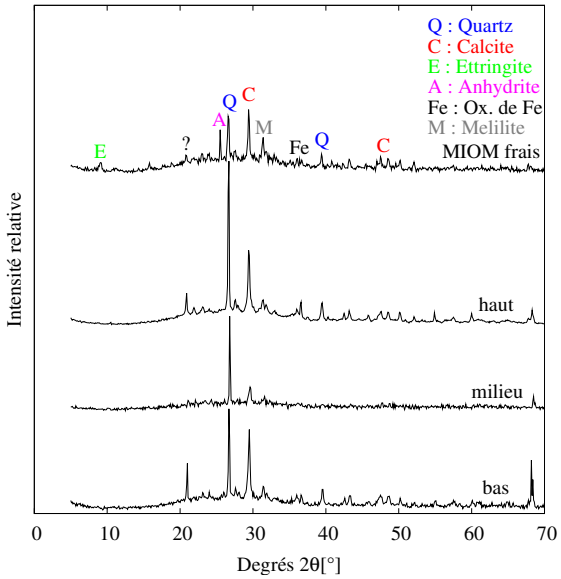


Fig. C.2 – Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte A (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer).

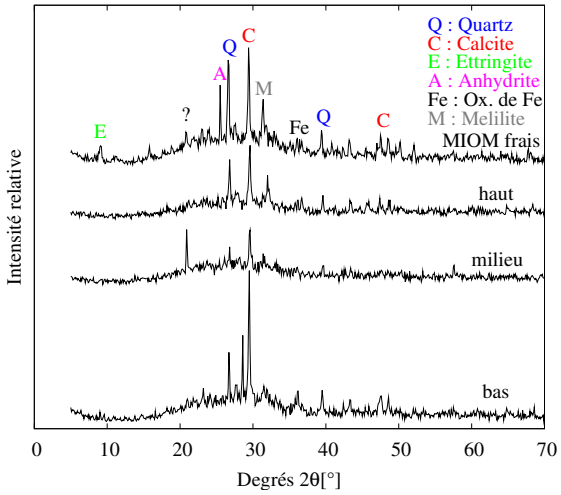


FIG. C.3 – Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte B (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer).

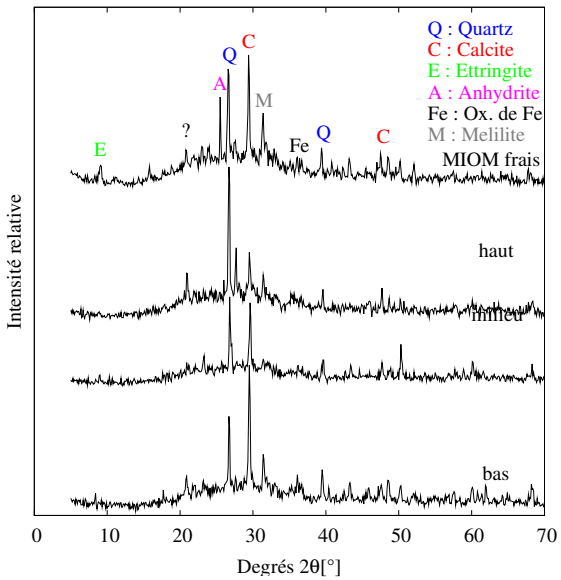


FIG. C.4 – Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte C (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer).

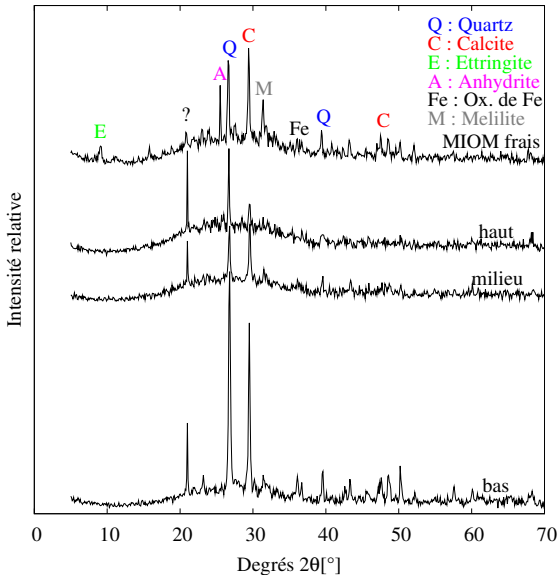


FIG. C.5 – Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte D (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer).

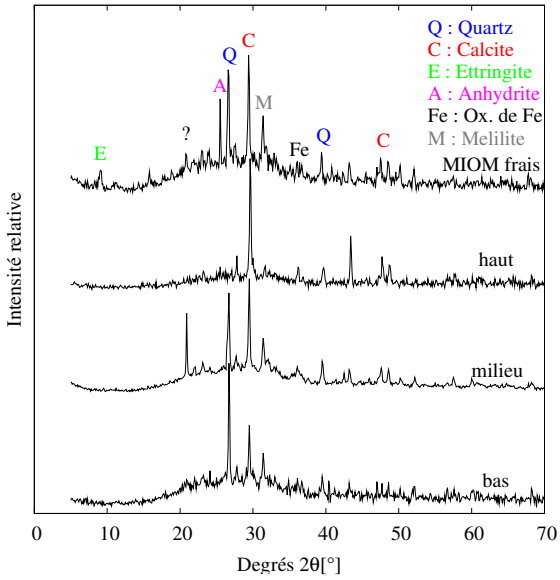


FIG. C.6 – Comparaison des diffractogrammes des MIOM frais avec ceux des MIOM correspondant à la carotte E (haut, milieu et bas de carrote) annotés des principaux pics (ettringite, calcite, quartz, mélilite, oxyde de fer).

## C.4 Images MEB des MIOM valorisés 10 ans en sous-couche routière

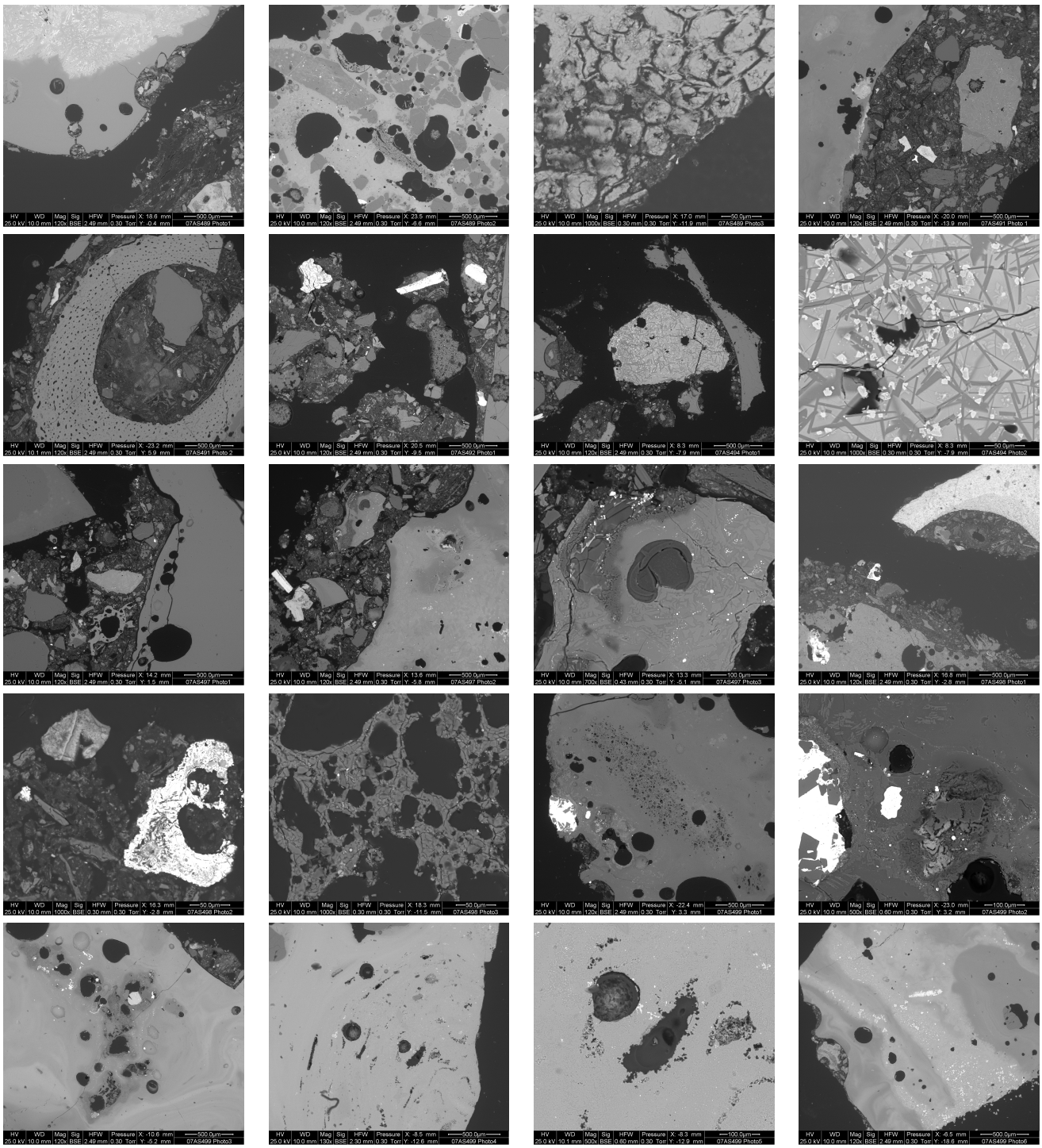

Fig. C.7 – Images MEB en mode BSE réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière.

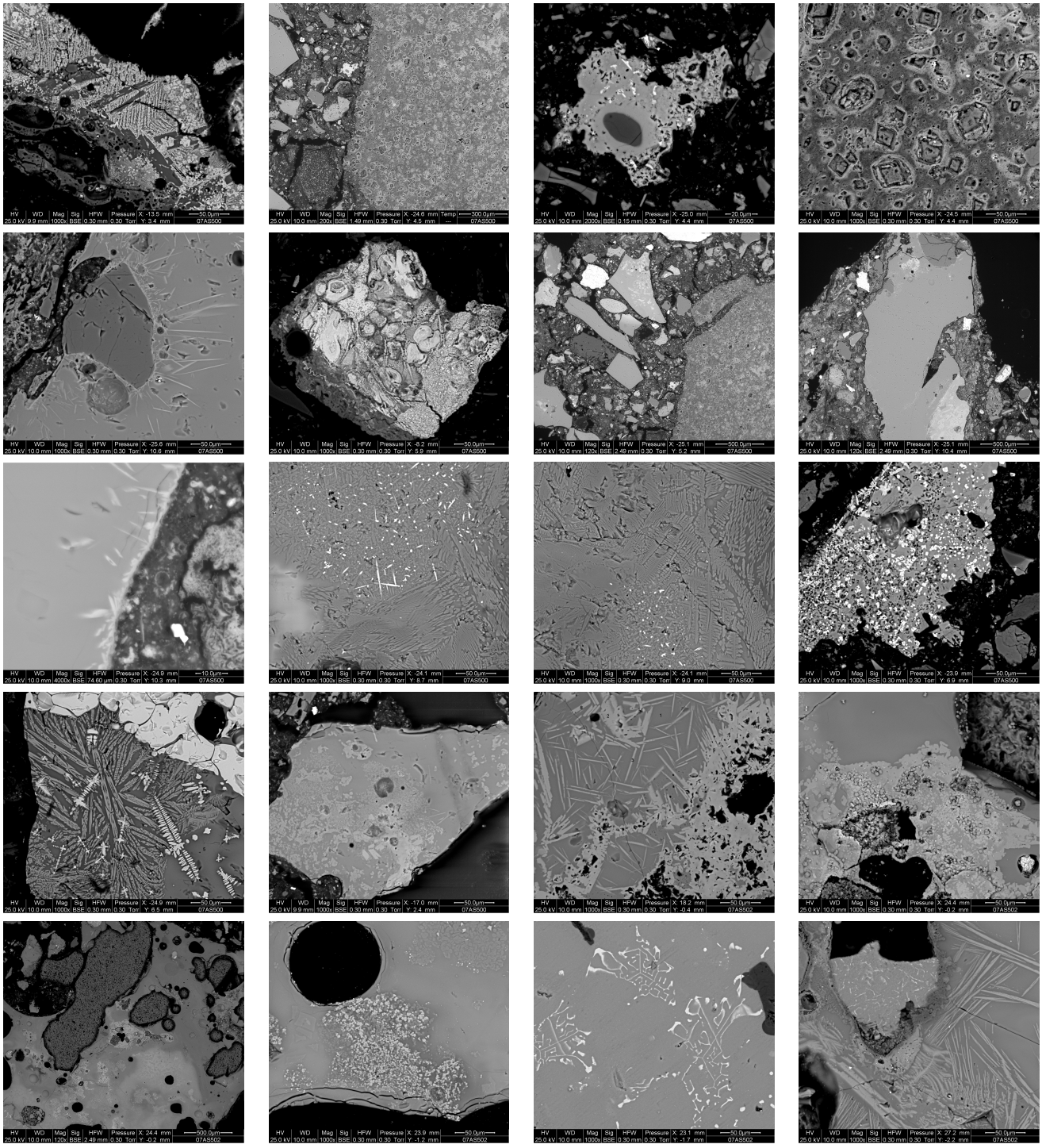

Fig. C.8 – Images MEB en mode BSE réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière.

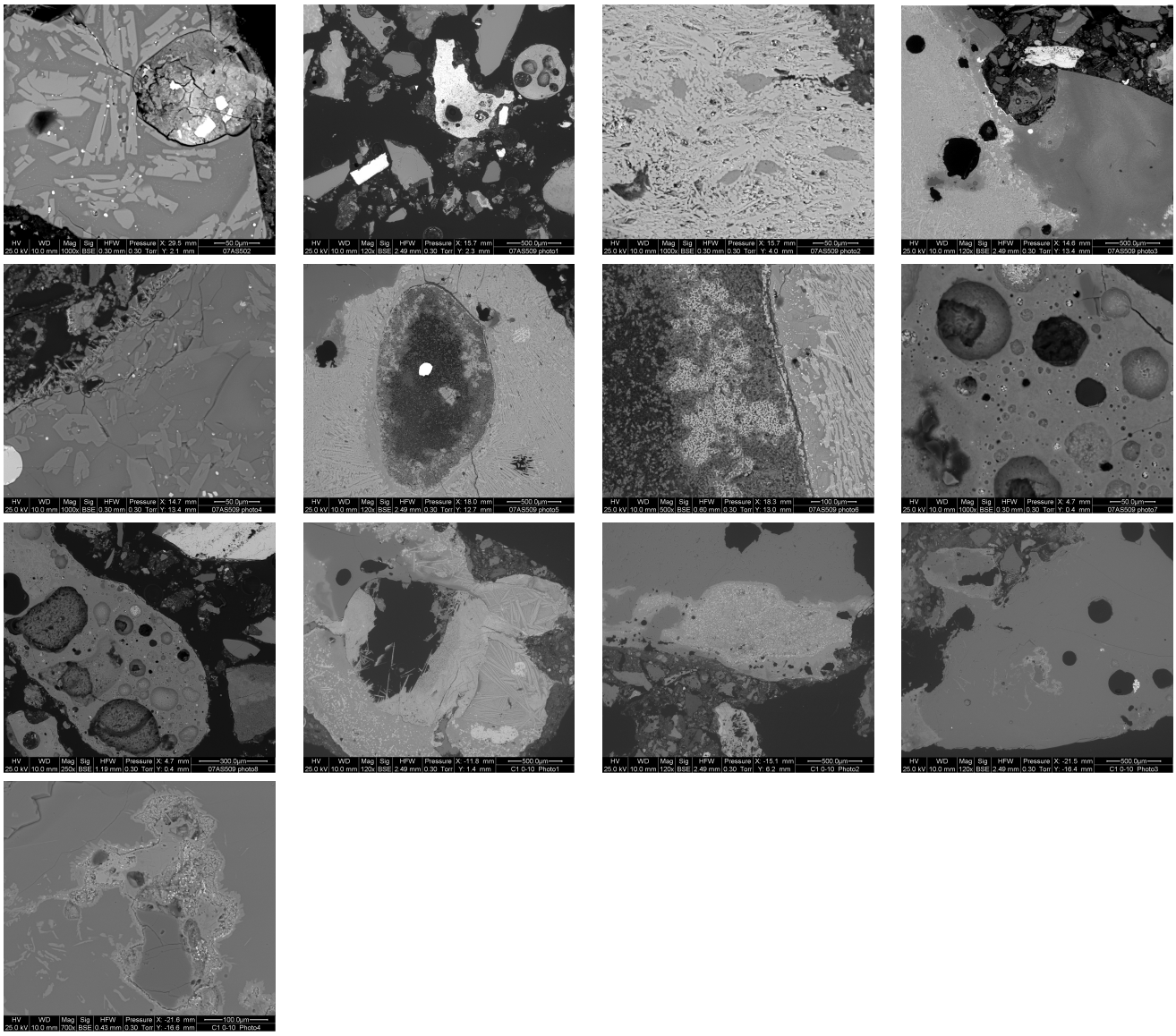

FIG. C.9 – Images MEB en mode BSE réalisées sur les MIOM prélevés dans la sous-couche routière.

# D Annexes relatives au chapitre 6 dédié à la modélisation

## Sommaire


**D.1 Présentation et principe des codes de calcul CHESS et HYTEC 189**
D.1.1 Le module géochimique CHESS . . . . . 189
D.1.2 Le couplage à l'hydrodynamique HYTEC . . . . . 190
**D.2 Fichiers d'entrée des simulations . . . . . 192**
D.2.1 Fichiers CHESS de base pour les simulations des essais de lixiviation statique . . . . . 192
D.2.2 Fichier HYTEC de base pour les simulations des essais de lixiviation dynamique . . . . . 194
D.2.3 Fichiers CHESS pour la simulation préliminaire du site expérimental d'Hérouville . . . . . 198
D.2.4 Fichier HYTEC de base pour les simulations du site expérimental d'Hérouville . . . . . 199
D.2.5 Fichier HYTEC de base pour les simulations du site expérimental de Dåva . . . . . 204


## D.1 Présentation et principe des codes de calcul CHESS et HYTEC

### D.1.1 Le module géochimique CHESS

Le code CHESS développé par van der Lee (1998) permet de calculer la spéciation pour des systèmes géochimiques (détermination de l'activité de diverses espèces chimiques en phases aqueuse, solide, voire gazeuse). Le milieu de référence est ici l'eau, solvant polaire liquide et ubiquiste à la surface de la terre, où des réactions chimiques se produisant en solution aqueuse, solide ou à l'interface gaz-liquide, sont caractérisées par les lois de la thermodynamique. Le principe de calcul utilise les notions de conservation de la matière (Lavoisier) et les lois d'action de masse (équilibre thermodynamique)décrites respectivement par les équations D.1 et D.2.

$$\sum_j (a_{ij}.M_j) = CT_i, \tag{D.1}$$

où $i$ est un élément, $M_j$ une espèce (aqueuse ou minéral) contenant i avec une stokiométrie $a_{ij}$ et CT la quantité totale de i introduite dans le système (fermé).

$$K_j = \prod_i (A_i)^{a_{ij}} = exp(\frac{-\Delta_r.G^0}{RT}), \tag{D.2}$$

où $K_j$ est la constante de formation de l'espèce minérale $j$ (généralement tabulée dans les bases de données thermodynamiques), $A_i$ l'activité de l'espèce $i$ à l'équilibre, $a_{ij}$ le coefficient stockiométrique de l'espèce $A_i$ dans la réaction de formation de l'espèce

minéral j, $\Delta_r.G^0$ l'enthalpie libre standard (caractéristique de la réaction à 1 atm et 25 °C), $R$ la constante des gaz parfaits (8.41 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) et $T$ la température absolue.

CHESS utilise comme méthode de calcul de correction d'activité les équations de Debye-Hückel (force ionique des solution $\leq$ 0,1 M) de Davis (force ionique $\leq$ 0,5 M) ou du B-dot (force ionique $\leq$ 2 M).

Les réactions de sorption (échange ionique, complexation de surface) sont modélisables via CHESS de manière similaire aux lois d'action de masse.

Originellement développé pour la spéciation à l'équilibre dans un système géochimique fermé, CHESS dispose de différents modules permettant de prendre en compte des cinétiques de réaction, de calculer des chemins réactionnels (titrage, remplacement de la solution...) ou encore de tracer les diagrammes représentatifs des domaines de stabilité de différentes espèces en fonction de deux degré de liberté (par exemple, pH et activité de Pb).

La prise en compte des cinétiques de dissolution et de précipitation des minéraux est basée sur l'équation D.3 :

$$r = k.A.[H+]^p((\frac{Q}{K_s}) - 1)^b, \tag{D.3}$$

où r est la vitesse de dissolution ou de précipitation du minéral considéré, k la constante cinétique intrinsèque de dissolution ou de précipitation (en mol/m$^2$/s), A la surface réactive du minéral (en m$^2$/L), [H$^+$]$^p$ un facteur introduit pour prendre en compte inhibition ou catalyse (ici, dépendance du pH), Q le produit de ionique d'activité et K$_s$ la produit de solubilité du minéral (inverse de la constante de formation), et enfin a et b des constantes. Le produit de solubilité est défini par l'équation D.2, où $A_{ij}$ est l'activité de l'espèce i en solution (non à l'équilibre). Le facteur $(Q/K_s - 1)$, classiquement appelé indice de saturation, est représentatif de l'écart à l'équilibre.

Le système d'équations algébriques non-linéaires obtenu est réduit par la méthode des composantes de base (Morel, 1983) et résolu par un algorithme de type Newton-Raphson.

### D.1.2 Le couplage à l'hydrodynamique HYTEC

Un module de calcul d'écoulement en milieu poreux R2D2 développé par Lagneau (2003) peut être couplé à CHESS pour prendre en compte l'hydrodynamique dans des systèmes géochimiques ouverts. R2D2 utilise un schéma de discrétisation en volumes finis (1 ou 2 dimensions avec possibilité d'intégrer une symétrie de révolution) et des maillages dit de Voronoi. Il nécessite des conditions limites de type Dirichlet (charge imposée) ou de Neuman (flux imposé). Le code de calcul résultant du couplage, HYTEC (Van der Lee et al., 2003), est basé sur l'équation du transport suivante :

$$div(D(\theta).\vec{grad}(C_i) - \vec{U}(\theta)C_i) = \frac{d\theta C_i}{dt} + R, \tag{D.4}$$

où D est le coefficient de dispersion/diffusion, $\theta$ la teneur en eau (égale à la porosité en régime saturé), $C_i$ la concentration du soluté i, $\vec{U}$ la vitesse de Darcy et R le terme source

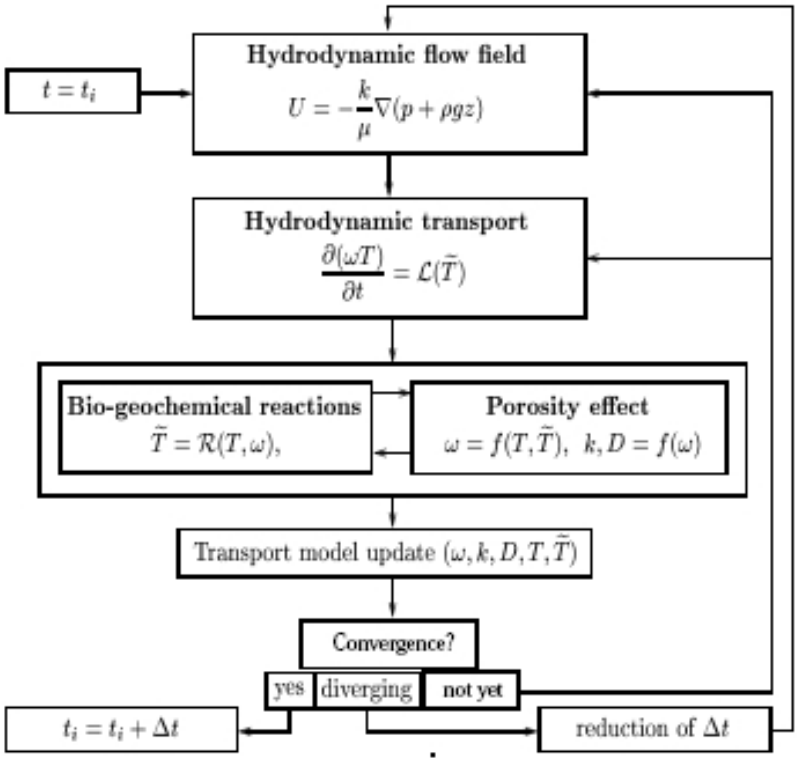


FIG. D.1 – Diagramme des actions consécutives durant un pas de temps implémenté par HYTEC. Notations : $T$, concentrations totales, $\bar{T}$, fraction mobile, L, opérateur de transport (hydrologie) et R, opérateur de réaction (géochimie).

(représentatif de réactions en solution, avec la phase solide ou de solubilité d'espèces gazeuses).

En régime hydrodynamique non saturé, les champs de vitesse de Darcy, de charge et de coefficient de dispersion/diffusion dépendent de la teneur en eau. Le modèle de van Genuchten (rappelé par les équations 3.1 et 3.1) est classiquement utilisé pour relier champs de charge et teneur en eaux. Le coefficient de dispersion/diffusion quant à lui prend la forme suivante :

$$D(\theta) = \theta d_p + \alpha ||\vec{U}(\theta)||, \tag{D.5}$$

équation dans laquelle en plus des notations de l'équation D.4 apparaissent les coefficients de diffusion moléculaire de pore à saturation, $d_p$ et de dispersion/dispersivité $\alpha$.

Le couplage entre CHESS et R2D2 est réalisé de manière séquentielle itérative et est résumé sur la figure D.1.

## D.2 Fichiers d'entrée des simulations

Dans les fichiers présentés ici et directement utilisables, les caractères > et # représentent respectivement les lignes de commandes et les commentaires.

### D.2.1 Fichiers CHESS de base pour les simulations des essais de lixiviation statique

```
#=====================
# Simulation parameters
# ——————————
#Simulation sur 1dm3, soit 1,7 kgMS
>mix-with {
> volume = 17 l#L/S=10
#Options pour influence de L/S
# volume = 1.5 l#L/S=1
# volume = 8.4l#L/S=5
# volume = 170 l#L/S=100
#Options pour influence du pH
# tot H[+] = 0.033 mol/l #pH10
# tot H[+] = 0.051 mol/l #pH9
# tot H[+] = 0.0635 mol/l #pH8
# tot H[+] = 0.121 mol/l #pH7
# tot H[+] = 0.169 mol/l #pH6
# tot H[+] = 0.205 mol/l #pH5
>}
>samples = 10
# Geochemistry
# ————————
>volume = 0.16 l
>tot DOC[2-] = 250 mg/l
>mineral Halite = 30 g/l
>mineral Sylvite = 9 g/l
>mineral Portlandite = 85 g/l# à commenter pour les essais sur matériau sec
>mineral Calcite = 1000 g/l
>mineral Ettringite = 500 g/l
>mineral CSH1.1b = 250 g/l
>mineral Gypsum = 5 g/l
>mineral Barite = 5 g/l
>mineral Litharge = 5 g/l
>mineral Tenorite = 5 g/l
>mineral Zincite = 5 g/l
# Database
# ————-
>database = ./MINTEQ-adapted.tdb
```

```
>correction = b-dot
>electrostatics = disabled
>exclude colloids, minerals
>include Chalcedony, CSH0.8b, CSH1.1b, CSH1.8b
>include Gypsum, MonoSulfo, Ettringite, Al(OH)3(a)
>include Cerussite, Hydcerussite, Pb(OH)2(s), Pb2(OH)3Cl
>include Cu(OH)2, CuCO3, Malachite
>include Witherite
>define basis DOC[2-] {
> molew. = 700
>}
>define aqueous Cu-DOC(aq) {
>composition = 1 Cu[2+], 1 DOC[2-]
> logK = 18
>}
# Output specifications
# ——————————-
>output = batch
>report = full
>select samples
>select pH
>select aqueous-fract{Na[+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Cl[-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Ca[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{SO4[2-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Al[3+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Cu[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Pb[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Zn[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{DOC[2-]} in mg/l
>select aqueous-fract{K[+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Ba[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{H4SiO4(aq)} in mg/l
```

### D.2.2 Fichier HYTEC de base pour les simulations des essais de lixiviation dynamique

```
#======================
# Simulation parameters
# ———————————————
>launcher {
>    transport = /usr/local/bin/r2d2-2.5 on node7
>    hytec = /usr/local/bin/hytec-3.5 on node7,node7
>    mpi = mpich, /usr/local/mpich/bin/mpirun
>}
>duration = 60 days
>timestep = variable {
>    start-value = 0.1 min
>    maximum = 2 min
>    courant = 50
>}
>radial = enabled, axis = 0,0 0,05 m#3D par symétrie de révolution
# Hydrology
# ————————
>flow-regime = stationary
# Geometry
# ————————-
>domain = 0,-0.06 0.035,-0.06 0.035,0.27 0,0.27 m
>zone extracteur
>    geometry = rectangle 0.0175,0.11,0.035,0.32 m, nodes = 7,64,
>    geochem = ext
>    permeability = 1 m/s
>    dispersivity = 0.0025 m
>    diffusion-coefficient = 1e-9 m2/s
>    porosity = 1
>
>zone extracteur_outlet{ #zone de calcul de flux
>    geometry = rectangle 0.0175,-0.055,0.035,0.01 m, nodes = 14,4,
>    geochem = ext
>    permeability = 1 m/s
>    dispersivity = 0.0025 m
>    diffusion-coefficient = 1e-9 m2/s
>    porosity = 1
>    segment out, coordinates = 0,-0.05 0.035,-0.05 m #Calcul de flux
>}
>zone waste {
>    geometry = rectangle 0.015,0.03,0.03,0.06 m, nodes = 12,24,
>    geochem = miom
>    permeability = 5.6e-5 m/s
>    dispersivity = 0.0025 m
```

```
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.45
>}
# Boundary conditions
# ——————————————
>boundary inlet {
>    coordinates = 0,0.27 0.035,0.27 m
>    transport-condition = flux using solution
>    flow-condition = constant-flow at 0,-1.75 m/d
>}
>boundary outlet {
>    coordinates = 0,-0.06 0.035,-0.06 m
>    flow-condition = constant-head at 0 m
>}
# Geochemistry
# ——————————
>unit solution {
>    fug CO2(g) = 1e-4
>}
>unit ext {
>    fug CO2(g) = 1e-4
>}
>unit miom {
>    tot DOC[2-] = 70 mg/l
>    mineral Halite = 8.4 g/l
>    mineral Sylvite = 2.5 g/l
>    mineral Portlandite = 24 g/l
>    mineral Calcite = 280 g/l
>    mineral Ettringite = 140 g/l
>    mineral CSH1.1b = 70 g/l
>    mineral Gypsum = 2 g/l
>    mineral Goethite = 45 g/l
>    mineral Barite = 1.5 g/l
>    mineral Litharge = 1.5 g/l
>    mineral Tenorite = 1.5 g/l
>    mineral Zincite = 1.5 g/l
>    mineral CO2-res = 10 mol/l
>}
# Database
# ————————-
>database = ./MINTEQ-adapted.tdb
>exclude colloids, minerals
>include Chalcedony, Cl-AFm, CSH0.8b, CSH1.8b
>include Gypsum, MonoSulfo, Ettringite, Al(OH)3(a)
>include Anglesite, Cerussite, Hydcerussite, Pb(OH)2(s), Pb2(OH)3Cl
```

```
>include Cu(OH)2, CuCO3, Malachite
>include Witherite
>extend mineral CO2-res {
>    surface = 0.0024 m2/g
>    kinetic {
>      area = CO2-res
>      rate = -2e-7 mol/m2/s
>      y-term, species = CO2-res
>    }
>}
>extend mineral Goethite { #modèle de sorption sur la goethite
>    surface = 60 m2/g
>    site s1OH {
>      exch.cap. = 0.093 umol/m2
>    }
>    site s2OH {
>      exch.cap. = 3.745 umol/m2
>    }
>}
>define basis DOC[2-] { #modèle de complexation du Cu sur la matière organique
>    molew. = 700
>}
>define aqueous Cu-DOC(aq) {
>    composition = 1 Cu[2+], 1 DOC[2-]
>    logK = 18
>}
# Output specifications
# ——————————————-
>output = ./soxhlet
>samples = 60
>verbose = disabled
>select time in d
>select head in m
>select x-flowrate, y-flowrate in m/d
>select pH
>select aqueous-fract{Na[+]}, aqueous-fract{K[+]}, aqueous-fract{Cl[-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Ca[2+]}, aqueous-fract{SO4[2-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Al[3+]}, aqueous-fract{H4SiO4(aq)} in mg/l
>select aqueous-fract{Cu[2+]}, aqueous-fract{Pb[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Zn[2+]}, aqueous-fract{Ba[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{DOC[2-]}, aqueous-fract{CO3[2-]} in mg/l
>select minerals in kg/l
>select porosity
>select min-volume in l
>flux-select aqueous-fract{Na[+]}, aqueous-fract{K[+]}, aqueous-fract{Cl[-]} in mg/l
```

```
>flux-select aqueous-fract{Ca[2+]}, aqueous-fract{SO4[2-]} in mg/l
>flux-select aqueous-fract{Al[3+]}, aqueous-fract{H4SiO4(aq)} in mg/l
>flux-select aqueous-fract{Cu[2+]}, aqueous-fract{Pb[2+]} in mg/l
>flux-select aqueous-fract{Zn[2+]}, aqueous-fract{Ba[2+]} in mg/l
>flux-select aqueous-fract{DOC[2-]}, aqueous-fract{CO3[2-]} in mg/l
#======================
```

### D.2.3 Fichiers CHESS pour la simulation préliminaire du site expérimental d'Hérouville

```
#======================
# Simulation parameters
# ———————————
>bring time to 10 y
>samples = 1000
# Geochemistry
# ————————
>mineral Halite = 1.2 g/l
>mineral Sylvite = 0.36 g/l
>mineral Portlandite = 34 g/l
>mineral Calcite = 400 g/l
>mineral Ettringite = 200 g/l
>mineral CSH1.1b = 100 g/l
>mineral CO2-res = 10 mol/l
# Database
# ————-
>database = ./MINTEQ-adapted.tdb
>exclude colloids, minerals
>include Chalcedony, Cl-AFm, CSH0.8b, CSH1.8b
>include Gypsum, MonoSulfo, Ettringite, Al(OH)3(a)
>extend mineral CO2-res {
>    surface = 0.0024 m2/g
>    kinetic {
>      area = CO2-res
>      rate = -1.65e-8 mol/m2/s
>      y-term, species = CO2-res
>    }
>}
# Output specifications
# ——————————-
>output = ./herouville
>select time in y
>select pH
>select minerals in kg/l
#======================
```

### D.2.4 Fichier HYTEC de base pour les simulations du site expérimental d'Hérouville

```
#=====================
# Simulation parameters
# ——————————————
>launcher {
>    transport = /usr/local/bin/r2d2-2.5 on node8
>    hytec = /usr/local/bin/hytec-3.5 on node8,node8
>    mpi = mpich, /usr/local/mpich/bin/mpirun
>}
>duration = 10 years
>timestep = variable {
>    start-value = 1 h
>    maximum = 2 d
>    courant = 100
>}
# Hydrology
# ————————
>flow-regime = transient
>storage = 1e-3
# Geometry
# ————————-
>domain = 0,0.05 0,-0.45 0,-0.45 5,-0.45 5,0.05 m
>zone atmosphère { #modélisation du ruissellement
>    geometry = rectangle 2.5,0.025,5,0.05 m, nodes = 50,2,
>    geochem = atmo
>    permeability = 1 m/s
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-15 m2/s #diffusion non-autorisée
>    porosity = 1
>}
>zone sol {
>    geometry = rectangle 2.5,-0.225,5,0.45 m, nodes = 50,18,
>    geochem = sable
>    permeability = 1e-3 m/s
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.5
>}
>zone bitume {
>    geometry = rectangle 2.5,-0.075,4.2,0.15 m, nodes = 42,6,
>    geochem = bitume
>    permeability = 3e-4 m/s
>    modify at 14 d, permeability = 2e-7 m/s
#modélisation du départ gravitaire d'eau intersticielle
```

```
>    dispersivity = 0.001 m
>    diffusion = 1e-15 m2/s #diffusion non-autorisée
>    porosity = 0.01
>}
>zone membrane {
>    geometry = rectangle 2.5,-0.3,4.2,0.25 m, nodes = 42,10,
#jour de 2,5cm sous le bitume
>    geochem = noflux
>    permeability = 1e-15 m/s
>    dispersivity = 0.001 m
>    diffusion = 1e-15 m2/s #diffusion non autorisée
>    porosity = 0.01
>}
>zone miom_pass { #passage préférentiel
>    geometry = rectangle 2.5,-0.275,4,0.25 m, nodes = 40,10,
>    geochem = miom_pass
>    permeability = 1 m/s
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.32
>}
#modèle de sous-couche découpée en trois zones (variations de perméabilité liée à la
teneur en eau) zone miom_up {
>    geometry = rectangle 2.5,-0.1875,3.8,0.075 m, nodes = 38,3,
>    geochem = miom
>    permeability = 3e-4 m/s
>    modify at 14 d, permeability = 5.6e-7 m/s
#modélisation du départ gravitaire d'eau intersticielle
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-10 m2/s
>    porosity = 0.16
>}
>zone miom_mid {
>    geometry = rectangle 2.5,-0.2625,3.8,0.075 m, nodes = 38,3,
>    geochem = miom
>    permeability = 3e-4 m/s
>    modify at 14 d, permeability = 5.6e-6 m/s
#modélisation du départ gravitaire d'eau intersticielle
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-10 m2/s
>    porosity = 0.16
>}
>zone miom_down {
>    geometry = rectangle 2.5,-0.3375,3.8,0.075 m, nodes = 38,3,
>    geochem = miom
```

```
>    permeability = 3e-4 m/s
>    modify at 14 d, permeability = 5.6e-5 m/s
#modélisation du départ gravitaire d'eau intersticielle
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-10 m2/s
>    porosity = 0.16
>}
>zone cuve-impermeabilite {
>    geometry = rectangle 4.45,-0.425,0.3,0.05 m, nodes = 3,2,
>    geochem = noflux
>    permeability = 1e-15 m/s
>    dispersivity = 0.001 m
>    diffusion = 1e-15 m2/ #diffusion non-autirisée
>    porosity = 0.01
>}
>zone cuve {
>    geometry = rectangle 4.45,-0.425,0.1,0.05 m, nodes = 1,2,
>    geochem = atmo
>    permeability = 1 m/s
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 1
>}
# Boundary conditions
# ——————————
>boundary heaven {
>    coordinates = 0,0.05 5,0.05 m
>    transport-condition = flux using rain
>    flow-condition = constant-flow at 0,-0.66 m/y
>}
>boundary collector-limit {
>    coordinates = 0,-0.45 5,-0.45 m
>    flow-condition = constant-head at 0 m
>}
# Geochemistry
# ————————
>unit rain {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l }
>unit atmo {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l }
>unit sable {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l }
>unit bitume {
>}
>unit noflux {
>}
```

```
>unit miom {
>    tot DOC[2-] = 250 mg/l
>    mineral Halite = 30 g/l
>    mineral Sylvite = 9 g/l
>    mineral Portlandite = 85 g/l
>    mineral Calcite = 1000 g/l
>    mineral Ettringite = 500 g/l
>    mineral CSH1.1b = 250 g/l
>    mineral Gypsum = 5 g/l
>    mineral Barite = 5 g/l
>    mineral Litharge = 5 g/l
>    mineral Tenorite = 5 g/l
>    mineral Zincite = 5 g/l
>    mineral Goethite = 160 g/l
>    mineral CO2-res = 0.5 mol/l
>}
>>unit miom_pass {#modèle adapté (quantités volumiques)
>    tot DOC[2-] = 250 mg/l
>    mineral Halite = 12 g/l
>    mineral Sylvite = 3.6 g/l
>    mineral Portlandite = 34 g/l
>    mineral Calcite = 400 g/l
>    mineral Ettringite = 200 g/l
>    mineral CSH1.1b = 100 g/l
>    mineral Gypsum = 2 g/l
>    mineral Barite = 2 g/l
>    mineral Litharge = 2 g/l
>    mineral Tenorite = 2 g/l
>    mineral Zincite = 2 g/l
>    mineral Goethite = 65 g/l
>    mineral CO2-res = 10 mol/l
>}
# Database
# ————-
>database = ./MINTEQ-adapted.tdb
>electrostatics = disabled
>exclude colloids, minerals
>include Cl-AFm, CSH0.8b, CSH1.8b, Quartz
>include MonoSulfo, Al(OH)3(a)
>include Anglesite, Cerussite, Hydcerussite, Pb(OH)2(s), Pb2(OH)3Cl
>include Cu(OH)2, CuCO3, Malachite
>include Witherite
>extend mineral CO2-res { #modèle d'apport en CO2 in situ
>    surface = 0.0024 m2/g
>    kinetic {
```

```
>      area = CO2-res
>      rate = -1.8e-8 mol/m2/s
>      y-term, species = CO2-res
>    }
>}
>extend mineral Goethite { #modèle de sorption sur la goethite
>    surface = 60 m2/g
>    site s1OH {
>      exch.cap. = 0.093 umol/m2
>    }
>    site s2OH {
>      exch.cap. = 3.745 umol/m2
>    }
>}
>define basis DOC[2-] { #modèle de complexation du Cu sur la matière organique
>    molew. = 700
>}
>define aqueous Cu-DOC(aq) {
>    composition = 1 Cu[2+], 1 DOC[2-]
>    logK = 18
>}
# Output specifications
# ——————————-
>output = ./herouville
>samples = 40
>verbose = disabled
>select pH
>select aqueous-fract{Na[+]}, aqueous-fract{K[+]}, aqueous-fract{Cl[-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Ca[2+]}, aqueous-fract{SO4[2-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Al[3+]}, aqueous-fract{H4SiO4(aq)} in mg/l
>select aqueous-fract{Cu[2+]}, aqueous-fract{Pb[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Zn[2+]}, aqueous-fract{Ba[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{DOC[2-]}, aqueous-fract{CO3[2-]} in mg/l
>select minerals in kg/l
>select porosity
>select fixed{SO4[2-]}, fixed{Ca[2+]}
>select fixed{Cu[2+]}, fixed{Pb[2+]}, fixed{Zn[2+]} in mol/l
>select s1O[-], s2O[-] in mol/l
>select minerals in kg/l
>select porosity
#======================
```

### D.2.5 Fichier HYTEC de base pour les simulations du site expérimental de Dåva

```
#=====================
# Simulation parameters
# ———————————
>launcher {
>    transport = /usr/local/bin/r2d2-2.5 on node9
>    hytec = /usr/local/bin/hytec-3.5 on node9, node9
>    mpi = mpich, /usr/local/mpich/bin/mpirun
>}
>duration = 6 years
>timestep = variable {
>    start-value = 1 d
>    maximum = 20 d
>    courant = 25
>}
# Hydrology
# ————
>flow-regime = stationary
# Geometry
# ————-
>domain = 0,-0.5 1,-0.5 1,-0.1 1.8,-0.1 1.8,0.05 5.6,0.05 5.6,-0.95 0,-0.95 m
>zone trench {
>    geometry = rectangle 2.8,-0.5,5.6,1.0 m, nodes = 28,20,
>    geochem = sand
>    permeability = 2e-4 m/s
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.5
>}
>zone atmo {
>    geometry = rectangle 2.8,-0.25,5.6,0.60 m, nodes = 28,12,
>    geochem = atmo
>    permeability = 5e-1 m/s
>    dispersivity = 0.01 m
>    diffusion = 1e-15 m2/s
>    porosity = 1
>}
>zone asphalt {
>    geometry = rectangle 3.8,-0.075,3.6,0.15 m, nodes = 18,3,
>    geochem = asphalt
>    permeability = 5e-6 m/s
>    dispersivity = 0.001 m
>    diffusion = 1e-15 m2/s
>    porosity = 0.01
```

```
>}
>zone mswi_edge {
>    geometry = rectangle 3.4,-0.35,4.4,0.40 m, nodes = 22,8,
>    geochem = mswi
>    permeability = 1e-5 m/s
>    dispersivity = 0.05 m
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.30
>}
>zone mswi {
>    geometry = rectangle 3.8,-0.35,3.6,0.40 m, nodes = 18,8,
>    geochem = mswi
>    permeability = 1e-5 m/s
>    dispersivity = 0.05 m
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.30
>}
>zone sand {
>    geometry = rectangle 3.0,-0.75,5.2,0.40 m, nodes = 26,8,
>    geochem = sand
>    permeability = 1e-5 m/s
>    dispersivity = 0.05 m
>    diffusion = 1e-9 m2/s
>    porosity = 0.30
>}
# Boundary conditions
# ———————————
>boundary atmo {
>    coordinates = 0,-0.5 5.6,0.05 m
>    transport-condition = flux using rain
>    flow-condition = constant-flow at 0,-0.5 m/y
>}
>boundary collector-limit {
>    coordinates = 0,-0.95 5.6,-0.95 m
>    flow-condition = constant-head at 0 m
>}
# Geochemistry
# ————————
>unit rain {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l
>    tot T1(aq) = 1 umol/l
>}
>unit atmo {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l
>}
```

```
>unit sand {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l
>}
>unit asphalt {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l
>}
>unit noflux {
>    tot H2CO3(aq) = 2e-5 mol/l
>}
>unit mswi {
>    tot DOC[2-] = 90 mg/l
>    mineral Halite = 18 g/l
>    mineral Sylvite = 3.3 g/l
>    mineral Calcite = 400 g/l
>    mineral Ettringite = 200 g/l
>    mineral CSH1.1b = 100 g/l
>    mineral Gypsum = 2 g/l
>    mineral Barite = 2 g/l
>    mineral Pb2(OH)3Cl = 2 g/l
>    mineral Tenorite = 2 g/l
>    mineral Zincite = 2 g/l
>    mineral Goethite = 65 g/l
>    mineral CO2-res = 1 mol/l
>}
# Database
# ————-
>database = ./MINTEQ-adapted.tdb
>correction = b-dot
>electrostatics = disabled
>exclude colloids, minerals
>include CSH0.8b, CSH1.8b, Quartz
>include Alunite, Gypsum, MonoSulfo, Al(OH)3(a)
>include Anglesite, Litharge, Cerussite, Hydcerussite, Pb(OH)2(s)
>include Cu(OH)2, CuCO3, Malachite
>include Witherite
>extend mineral CO2-res {
>    surface = 0.0024 m2/g
>    kinetic {
>      area = CO2-res
>      rate = -0.3e-8 mol/m2/s
>      y-term, species = CO2-res
>    }
>}
>define basis DOC[2-] {
>    molew. = 700
```

```
>}
>define aqueous Cu-DOC(aq) {
>    composition = 1 Cu[2+], 1 DOC[2-]
>    logK = 18
>}
>extend mineral Goethite {
>    surface = 60 m2/g
>    site s1OH {
>      exch.cap. = 0.093 umol/m2
>    }
>    site s2OH {
>      exch.cap. = 3.745 umol/m2
>    }
>}
# Output specifications
# ——————————————-
>output = ./dava
>samples = 30
>verbose = disabled
>select head in m
>select x-flowrate, y-flowrate in m/s
>select pH
>select aqueous-fract{Na[+]}, aqueous-fract{K[+]}, aqueous-fract{Cl[-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Ca[2+]}, aqueous-fract{SO4[2-]} in mg/l
>select aqueous-fract{Al[3+]}, aqueous-fract{H4SiO4(aq)} in mg/l
>select aqueous-fract{Cu[2+]}, aqueous-fract{Pb[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{Zn[2+]}, aqueous-fract{Ba[2+]} in mg/l
>select aqueous-fract{DOC[2-]}, aqueous-fract{CO3[2-]} in mg/l
>select minerals in kg/l
>select porosity
>select fixed{SO4[2-]}, fixed{Ca[2+]}
>select fixed{Cu[2+]}, fixed{Pb[2+]}, fixed{Zn[2+]} in mol/l
>select s1O[-], s2O[-] in mol/l
>select minerals in kg/l
>select porosity
#==============================
```

# E Communications issues de cette thèse

## Sommaire


**E.1 L. De Windt, D. Dabo, R. Badreddine. Grid resolution and chemistry feedback effects on reactive transport modeling of inorganic waste evolution submitted to dynamic leaching tests. International Workshop on Modeling Reactive Transport in Porous Media, MoMAS, Strasbourg (France), January 21-24, 2008.** . . . . . 209

**E.2 D. Dabo, , R. Badreddine, I. Drouadaine, L. De Windt (2008). Evaluation of the environmental impact of MSWI bottom ash reused in road construction : a ten-year field experimentation. 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, WasteEng08, Patras (Greece), 8 p. (in preparation for Journal of Hazardous Material)** . . . 222

**E.3 D.Dabo, L. Raimbault, R. Badreddine, P. Chaurand, J. Rose, L. De Windt (2008). Characterisation of glassy and heterogeneous cementing phases of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash. 9th International Congress for Applied Mineralogy, ICAM, Brisbane (Australia), pp. 95-100. (in preparation for Canadian Mineralogist)** . . . . . 232

**E.4 D.Dabo, L. De Windt, S. Lidelöw, R. Badreddine, A. Lagerkvist. Reactive transport modeling of MSWI bottom ash evolution in road basement, Hérouville (France) and Dåva (Sweden) sites, in preparation for Waste Management** . . . . 240


## E.1 L. De Windt, D. Dabo, R. Badreddine. Grid resolution and chemistry feedback effects on reactive transport modeling of inorganic waste evolution submitted to dynamic leaching tests. International Workshop on Modeling Reactive Transport in Porous Media, MoMAS, Strasbourg (France), January 21-24, 2008.

A l'occasion de l'International Workshop on Modeling Reactive Transport in Porous Media, nous avons présenté oralement les travaux suivants portant sur l'influence du maillage pour la modélisation des essais de lixiviation appliqués à deux matériaux différents : les déchets solidifiés/stabilisés faisant l'objet de l'article de De Windt and Badreddine (2007) et les MIOM étudiés durant cette thèse. Lors de ce workshop dédié aux codes de calculs couplés géochimie-transport, notre présentation conjointe (Laurent De Windt et moi-même) a été intégrée comme une des applications concrète du code HYTEC. Ma contribution on travail aura été limitée la mise en oeuvre de l'essai pour les MIOM (chapitre 4) et la modélisation (chapitre 6). L'article a été accepté sans comité de relecture et est disponible sur http ://www-imfs.u-strasbg.fr/colloques/mrtpm2008/papers/deWindt_Dabo

# Grid resolution and chemistry feedback effects on reactive transport modeling of inorganic waste evolution submitted to dynamic leaching tests

Laurent De Windt[a], David Dabo[ab] and Rabia Badreddine[b]

*(a) Reactive Hydrodynamics Group, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (France)*
*(b) Waste and Polluted Sites Unit, DRC, INERIS, Verneuil-en-Halatte (France)*

**Abstract.** Reactive transport modeling is of primary importance for the understanding of the long-term behavior of waste in the scope of disposal and recycling conditions. The paper aims at simulating dynamic leaching tests applied to a monolithic solidified/stabilized (S/S) waste and MSWI bottom ashes. The present model considers, simultaneously, the chemical evolution of pore water, the mineralogical alteration fronts induced by the sequential dissolution of the primary minerals, and the concomitant release of elements from the S/S waste. Globally, the simulated and experimental results are in good agreement. Element release mechanisms appear to be either mainly controlled by diffusion, by mineral dissolution or by a mixed evolution. All of the calculated mineralogical transformations within the S/S waste take place in a relatively thin layer beyond the material surfaces. Consequently, representative elementary volume modeling of Ca, Si and $SO_4$ releases is quite sensitive to the node size of the simulation grid and is clearly improved by taking into account the increase of porosity and effective diffusion coefficient due to mineral dissolution in the leached layer. The REV modeling of MSWI BA is less sensitive to the grid resolution due to the granular state of the waste and the more important role of kinetics.

## 1. Introduction

Reactive transport modeling is of primary importance for the understanding of the long-term behavior of waste in the scope of disposal and recycling conditions. The long-term evolution of waste materials primarily concerns the release mechanisms of toxic elements but also the mineralogical and physical transformations which may have a direct effect on release processes. For instance, secondary mineral precipitation may reduce mass transfer within the waste while the depletion of a pH buffering mineral usually modify the solubility of metallic pollutant (and therefore the corresponding source term). Reactive transport modeling codes have the ability to simultaneously take into account element releases and the intrinsic evolution of the waste materials. Furthermore, environmental assessment of waste disposal and recycling extensively used laboratory leaching tests since water is the main environmental pollution vector. Dynamic leaching tests, made on monolithic samples, are more specifically used to determine the long-term waste evolution and pollutant release under accelerated alteration processes. Coupling between diffusion, dissolution/precipitation and sorption processes has been clearly identified during such leaching of cement-based waste (van der Sloot, 1996; Tiruta-Barna et al., 2005), thus requiring again reactive transport modeling. Finally, reactive transport modelling is also a useful tool to extrapolate laboratory results to site conditions characterized by lower solution/solid (L/S) ratios, site specific geometry, infiltration (De Windt et al, 2007).

Considerable progress has been made in the field of reactive transport models and computer codes which offer the possibility of simulating geochemically complex systems in a hydrodynamic context (van der Lee and De Windt, 2001). The paper aims at simulating dynamic leaching tests used to determine the long-term evolution and pollutant release of two complex waste materials under accelerated alteration processes: i) a monolithic solidified/stabilized (S/S) waste containing lead, composed of ordinary Portland cement, and ii) municipal solid waste incineration bottom ashes (MSWI BA), re-used as aggregates in civil engineering. To our knowledge, there are only a few models of dynamic leaching of waste currently available in the literature. In the case of stabilized/solidified waste Park and Batchelor (2002), Garrabrants et al. (2003) and Tiruta-Barna et al. (2005) addressed the modeling of dynamic leaching tests on monolithic cement-based waste with their own numerical reactive transport model, in 1D coordinate and without explicitly simulating the mineralogical fronts in the monolith. Islam et al. (2004a) developed an analytical two-front leach model for cement-stabilized heavy metal waste in the simplified case of spherical particles. With respect to MSWI BA, Dijkstra and coworkers (2002) used a reactive transport code to interpret column experiment for a relatively simple mineralogical set. Guyonnet et al. (2007) looked into details through reactive transport modeling the relationship between Al and Cr MSWI BA release profiles from a column experiment.

The HYTEC code (van der Lee et al., 2003) was used with this respect in a representative elementary volume (REV) and 3D-cylindrical configuration. The present paper deals with the major element and mineralogical evolution without considering the pollutant releases. The two main objectives of this paper is to illustrate the usefulness of reactive transport with respect to waste and geomaterial research fields as well as to assess the grid resolution and chemistry feedback effects on reactive transport modeling of inorganic waste evolution. Indeed, HYTEC takes into account the increase of porosity and effective diffusion coefficient in the leached layers of the monolith. This important feedback effect was generally not considered in the above mentioned studies. Special attention is also given to the sensitivity of the calculated results with respect to the resolution or refinement of the simulation grid.

## 2. Materials and model features

### *2.1 Material and experiments*

Monolithic S/S waste are generally designed for ultimate disposal of metallic hazardous waste. The present porous reference material was obtained by solidification of 1% lead by weight, introduced as a chloride salt, with a mixture of ¾ siliceous sand and ¼ Portland cement CEM-I by weight. Calcium silicate hydrates (CSH), portlandite and sulfo-aluminates constitute the main cement solid phases. The initial state of the S/S monolith has been previously modeled on the basis of mineralogical analyses and batch tests (De Windt and Badreddine, 2007). The modeled pore water chemistry, which is reported in Table 1, is typical of a Portland cement with a pH above 13. The mean total porosity of the S/S monoliths is about 15% according to Hg porosimetry measurement (75% of the total porosity being related to pore diameters $\leq 1$ μm). Mass transfer is minimized within the waste itself with a very low hydraulic conductivity and a weak effective diffusion coefficient as shown in Table 2.

After maturation, MSWI BA can be recycled as aggregates for engineering works such as road basement. These materials are composed of relic, primary and secondary solid phases in crystalline or amorphous/vitreous states. They are more complex and heterogeneous than S/S waste and are closer to granular material than dense porous media as are the S/S waste. The detailed modeling of the initial state of the MSWI BA, based on mineralogical analyses and batch tests, is discussed in another paper (Dabo et al., in preparation). Primary glasses formed

during incineration are present in relatively high proportion (30% weight content) and thermodynamically unstable. Their average chemical composition have been measured by secondary ion mass spectrometry and introduced in the database presented below. The primary glass also contains melilitic group minerals, which were modeled by wollastonite as Johnson and Furrer (2002), and potassic feldspaths. In addition to the glassy phases, sub-millimetric complex calcite-cemented admixtures were systematically observed on coarse grains. In addition to calcite, such admixtures contain gypsum, ettringite, portlandite, halite and sylvite, of which contents were determined from batch leaching tests. Ferric and aluminium hydroxides which play an important role in retention of metals were not considered in the present model of MSWI BA. The initial chemistry of the MSWI BA pore water is given in Table 1. It is comparable to the S/S waste one, both materials belonging to the alkaline waste family.

The dynamic leaching experimental set-up consisted of a water reactor in which leachant was renewed at a constant flow rate of 250 ml/h. The S/S waste was completely immersed (closed condition). The MSWI BA was immersed 80% of the time and in direct contact with atmosphere the remaining time. The dynamic leaching test was made at constant temperature (18°C). The eluate was sampled at given times (at 24, 48, 72 hours then each 7 days during two months) for chemical analysis in order to follow the release of elements from the wastes. The pH was directly measured in the reactor vessel. The S/S waste was dry cut in monoliths (volume of 64 $cm^3$) while the MSWI BA were packed into cylindrical cellulose sleeves (volume of 170 $cm^3$).

Table 1
Calculated initial chemistry of the waste pore water.

| | S/S waste | MSWI-BA | |
|---|---|---|---|
| pH | 13.3 | 12.4 | |
| $Na^+$ | 8 800 | 2 600 | Mg/L |
| $K^+$ | 4 100 | 1 100 | mg/L |
| $Ca^{2+}$ | 64 | 1 080 | mg/L |
| $H_4SiO_4$ | 99 | 5 | mg/L |
| $Cl^-$ | 5 050 | 5 000 | mg/L |
| $SO_4^{2-}$ | 1 250 | 560 | mg/L |

Table 2
Initial hydrodynamic properties of the wastes.

| | S/S waste | MSWI-BA | |
|---|---|---|---|
| Porosity | 15 | 45 | % |
| K | $1x10^{-11}$ | $5x10^{-5}$ | m/s |
| Deff | $3x10^{-12}$ | $4.5x10^{-10}$ | $m^2/s$ |

*2.2 Model features and thermodynamic data*

HYTEC simulates advective and diffusive transport of solutes and chemical reactions (aqueous chemistry, dissolution/precipitation and sorption) at equilibrium or with kinetic control. Transport is coupled to chemistry according to the following equation:

$$\frac{\partial \omega c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( Dd \nabla c_i - c_i U \right) - \frac{\partial \omega \bar{c}_i}{\partial t},$$

where the dispersive/diffusive coefficient, $Dd = De + \alpha U$. The term $De$ is the effective diffusion coefficient, $\alpha$ the dispersivity, $U$ the Darcy velocity, $\omega$ is the porosity, $c_i$ and $\bar{c}_i$ are the mobile and immobile concentrations of a element per unit volume of solution respectively. The fixed or solid fraction is evaluated by the chemical calculations, whereas the aqueous fraction is a function of the transport processes only. From a numerical point of view, chemistry and transport are coupled through a sequential iterative algorithm. Different studies clearly demonstrate, however, the critical importance of iterative improvement when applying the sequential approach. HYTEC recovers from diverging or slowly converging situations by reducing the current time-step. Inversely, the model increases the time-step when possible. Hence HYTEC adapts the time step to the numerical stiffness of the system. Chemistry is solved by the basis component method according to an improved Newton-Raphson algorithm.

The modeling of the leaching set-up was made according to a 3D-cylindrical configuration. Zero-flux boundary-conditions were defined at the lateral sides of the reactor, i.e. not at the waste limits. The leachant chemistry corresponded to a pure water solution (pH 7, no gas neither solute) in the case of the S/S waste and a water equilibrated with atmospheric $CO_2$ (pH of 5.6) for the MSWI BA.

The MINTEQ thermodynamic database (Allison et al., 1991) was selected and enriched with additional data fro cement and glassy phases, using the B-dot activity model for ionic strength correction. Calcium and silicate hydrate (CSH) is a generic term that includes a wide variety of poorly crystallized phases of continuously variable Ca/Si ratio. To simulate the degradation of the cement phases, three CSH species of increasing Ca/Si ratio were considered. Two calcium aluminates, ettringite and a Friedel's salt, were also introduced in the calculations. Pore fluids were assumed to be in thermodynamic equilibrium with the S/S waste solid phases as for cements (e.g. Reardon, 1992). As mentioned, the average primary glass composition was defined by secondary ion mass spectrometry analysis.

Kinetic controls can be optionally introduced, in particular for dissolution and precipitation of solid phases. The following time-dependent, kinetic formulation was considered in the kinetically-controlled calculations:

$$r_i = k_i \, A_i \, (H^+)^{p_i} \left( \left( \frac{Q_i}{Ks_i} \right) - 1 \right) \tag{2}$$

where $k$ denotes the kinetic constant far from equilibrium, usually expressed in mol/m$^2$/sec; $A$ is the volumetric surface area expressed either in m$^2$/L (vs solution) or m$^2$/dm$^3$ (vs porous media); $p$ is a power-constant, used to fit the law to experimental data (a positive power stands for a catalyzing effect, a negative power for an inhibiting effect). The term Q/Ks is the saturation state (Q stands for the ion activity product and Ks the thermodynamic constant). Dissolution of the primary glassy phases was assumed to be kinetically controlled according

to equation 2. The intrinsic rate constant and the $H^+$ dependency were taken from the study of Gislason et al. (2003) on basaltic glass dissolution. Within the present pH range (from 8 to 13), glass dissolution rate increases with pH. The specific surface of primary glass was set to 0.5 $m^2/g$ by fitting Na and K release curves. The pH-dependency and the kinetic constant of feldspars were taken from Read et al. (2001).

*2.3 Grid resolution effect and chemistry feedback on hydrodynamics*

The flow and transport module is based on the representative elementary volume (REV) approach with finite volume calculation. Usually, the better the grid resolution, the more accurate the numerical solution. However, even if parallel processing is implemented in HYTEC, the computation time may become prohibitive for highly refine grid specially for 2D and 3D calculations. To reduce computation time, a cylindrical geometry was used instead of a complete 3D-geometry. At first approximation, the CPU time increases as $N^2$ in 3D-cylindrical geometry but as $N^3$ in 3D-cubic geometry (N being the number of grid nodes). The gain is therefore substantial and allows for a finer discretization of the grid, i.e. a reduction of the node sizes. The effect of simulation grid of increasing refinement have been tested in this paper. The square node sizes used for the S/S waste are denoted as coarse ($2.5x10^{-3}$ m), medium ($6.25x10^{-4}$ m) or fine ($1.5x10^{-4}$ m). As discussed below, it was not required to refine uniformly the grid but rather to limit the refinement to the external part of the monolith where all the mineralogical front take place. The square node sizes used for the MSWI BA waste are denoted as coarse ($2.5x10^{-3}$ m) and medium ($1x10^{-3}$ m). Since the numerical results obtained with coarse and medium refinements were almost identical, the finer grid was not implemented in the present case. For MSWI BA, the mineralogical transformations occur over the full volume of the material and the grid discretization was set homogenously over the grid.

The porosity is explicitly included in equation (1) since this entity is subject to change in time and space due to geochemical processes such as dissolution or precipitation. The HYTEC code is strongly coupled, e.g. the effective diffusion coefficients change when mineral precipitation or dissolution modifies the local porosity. The change in porosity can be calculated by HYTEC from the evolution of the mineral concentrations in the system, knowing their molal volume. Thus, HYTEC allows accounting for clogging by carbonation, or to the contrary, for porosity increase by leaching of calcium hydroxide. Several porosity-diffusion relations are found in the literature, some being specific to cements and concretes (Bentz and Garboczi, 1992). A modified version of the Archie's law, which is implemented in HYTEC, was used in a first attempt at modelling the feedback of chemistry on mass transport:

$$De(\omega) = De(\omega_0)\left(\frac{\omega-\omega_c}{\omega_0-\omega_c}\right)^m . \qquad (3)$$

The parameter $\omega_c$ is a critical porosity threshold under which diffusion stops and m is the empirical Archie coefficient ranging from 1.3 for unconsolidated sand to 2.2 for consolidated rocks. A zero porosity threshold and an Archie coefficient of 2 were used in this study. With respect to advective flow and transport, HYTEC uses an adaptation of the well-known Kozeny-Carman relationship between porosity and hydraulic conductivity for porous media.

## 3. Modeling of the dynamic leaching tests

### *3.1 Mineralogical evolution of the wastes*

The surface of the S/S monolithic waste represents a singular zone with respect to solubility-controlled processes. All the calculated mineralogical transformations take place at the periphery of the monolith, i.e. at the waste/leachate interface. Dissolution of portlandite and ettringite as well as a transformation of CSH 1.7 to CSH of lower C/S ratio (CSH 1.1, but not CSH 0.8 in our case) constitute the main alteration processes, as shown in Figure 1. The front of CSH 1.7 alteration closely follows the front of portlandite dissolution. Ettringite dissolution forms a second, distinct and intermediate sharp front. The CSH network is globally preserved in the leached area. CSH 1.1 phases are only dissolved over a very small thickness after 2 months. The dissolution front of Friedel's salt also proceeds from the surface to the inner space of the monolith, but it progresses more quickly than portlandite and ettringite dissolution fronts. The splitting between portlandite and ettringite dissolution fronts, CSH evolution to lower Ca/Si ratio, are pointed out by several authors for experimental investigations similar to the present DLMT test (e.g. Faucon et al., 1996; Islam et al., 2004b).

The modeling of the mineralogical evolution of the MSWI BA submitted to the dynamic leaching test (see figure 2) is characterized by a fast dissolution wave of gypsum and portlandite, starting from the border of the sleeve up to the center. The advective flow within the MSWI BA is low although sufficiently large enough as to introduce an anisotropy between the top and the bottom of the sleeve. The dissolution of ettringite is active during all the two-month duration leading to a global depletion of one third of the initial content. In our simplified model, the concomitant very slow dissolution of the primary glassy phases and alkaline pH conditions yield secondary CSH precipitation where calcite, K-felspar and wollastonite are not dissolved.

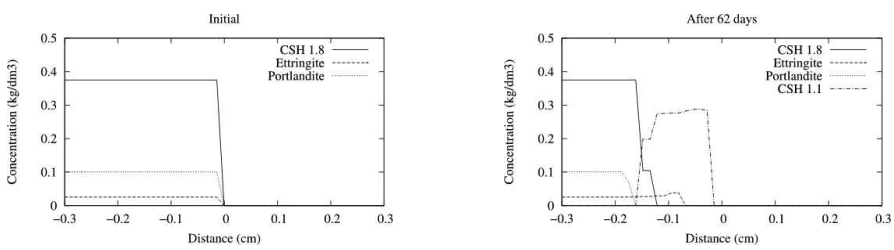


Fig. 1. Surface alteration of the monolithic S/S waste after 62 days
(1D profile along the diagonal of the 2D fine grid).

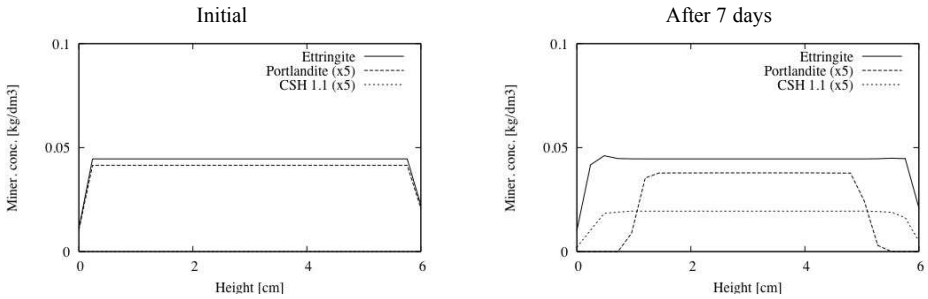


Fig. 2. Evolution of the mineralogy within the sleeve filled by MSWI-BA after 7 days (1D profile along the cylindrical axis of the 2D coarse grid).

*3.2 Cumulative mass release and pH within the reactor*

Figure 3 reports pH data in the leachate over two months for the two types of wastes. Globally, the modeling is in fair agreement with experiment in both cases. In the S/S waste case, diffusion of the alkaline plume (Na-K-OH) and portlandite dissolution keeps pH at a value of 11 in the reactor during the first days. Then, the pH progressively drops by one unit. This steady-state comes from the balance between portlandite dissolution and the injection of pure water in the reactor vessel. After 1 month, the calculations are greater than the measured pH values. With respect to the MSWI BA, the brief excursion in highly alkaline pH values (due to portlandite dissolution), followed by a plateau around 10, is relatively well simulated by the present simplified model.

The release of elements by the waste materials is a combination of two extreme behaviors: diffusion-controlled and solubility-controlled processes. The concentration gradient between the pore fluids and the leachant leads to the diffusion of chemical species out of the waste. The concentration gradient is progressively reduced as species migrate, which gives the well-known root-square time dependency of diffusion profiles. Diffusion takes place first in the outer zones of the monolith and gradually reaches the core of the samples.

The S/S waste material behaves like a diffusion barrier itself. Another noteworthy point is that diffusion can lead to the total depletion of a given element in the case of strictly conservative elements whose unique source is pore water. Their flux eventually tends to zero, i.e. cumulative mass profile tends to a flat plateau. On the contrary, diffusion of elements controlled by mineral-source dissolution leads to an ever increasing cumulative release up to full depletion. Solubility-controlled release is usually coupled to changes in pore water chemistry. Figure 4 shows the cumulative mass of the major elements for the S/S waste. There is a good overall agreement between modeling and experimental data notwithstanding the contrasted chemistry and concentration range of these elements. Potassium follows an evolution similar to the sodium one since both are alkaline ions mainly present in the pore water. Calcium flux indicates a long-term release controlled by dissolution, in particular surface alteration processes of CSH 1.7 and portlandite. Modeling also shows that silica release is essentially related to surface alteration of the monolith, although the actual agreement with experiment is poor and partly due to grid size limitation as discussed in the next section.

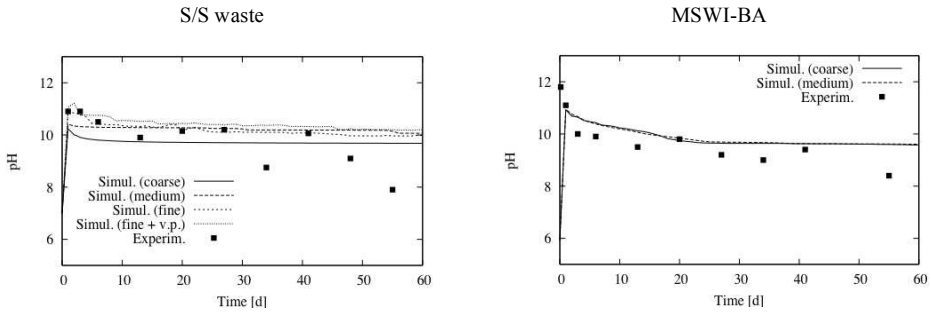


Fig. 3. Evolution of pH in the leachate solution of the reactor.

As shown in figure 5, the release of elements from the MSWI BA material proceeds according to three stages in fair agreement with experiment. There is first a fast release of sodium, potassium and chlorine linked to the highly soluble salts halite and sylvite. As previously introduced, ettringite dissolution seems permanent and is responsible for the release of calcium and sulfate. Primary glass dissolution yield some small additional releases of calcium, potassium and sodium. The silica release is overestimated by the calculations because the present model does not take into account the formation of a silica gel at the surface of the glassy phases.

## 4. Grid size and chemistry feedback effects on modeling

### *4.1 Grid size effect*

In the case of the monolithic S/S waste, these zones of direct contact with the leaching solution are subjected to active dissolution mechanisms. The reactive transport model can account for such processes albeit they are not always very accurate, owing to grid limitation. Typically, CSH dissolution is prevented as long as portlandite is present in a node of the grid: therefore, the greater the node size, the later the beginning of CSH dissolution. Interpretating the experimental silica cumulative profiles in terms of alteration depth leads to thicknesses close to 0.3 mm after 62 days for the present 250 ml/h rate. This requires node sizes lower than 0.3 mm.

Figures 3 and 4 respectively report for the sensitivity of pH and the calculated cumulative releases with respect to the refinement of the calculation grid. The quality of the calculated pH temporal profile is clearly improved from the coarser grid to the finer one. It is worth mentioning that the convergence towards the experimental results is not, strictly speaking, a numerical criteria as would be an analytical curve for code checking. However, experimental results are probably relevant as a reference state, specially for those element releases essentially by diffusion process (Na, K, Cl). A first glance at figure 4 clearly shows two types of element release sensitivities. The releases of Na and K, which are mainly diffusion-driven, are independent of the grid refinement. The releases of Ca and Si, which are globally controlled by surface leaching, are very sensitive to the node size. Furthermore, as expected, the lower the node size, the better the quality of the modeling. Modeling shows that silica

release is essentially related to surface alteration of the monolith, although the actual agreement with experiment is poor. CSH 1.7 starts to dissolve only when portlandite has been completely dissolved in a node. However, this dissolution yields a release in calcium but not in silica since CSH 1.1 phases replace CSH 1.7 ones as shown in section 3.1. This is only a later stage that CSH 1.1 dissolution occurs, inducing a more pronounced release of silica. Cl and $SO_4$, which are both diffusion and solubility controlled, exhibit an intermediate behavior.

The REV modeling of MSWI BA is much less sensitive to the grid refinement, as well as for pH profile (figure 3) than element release (figure 5). The alteration of the waste mineralogy occurs over a much broader region than in the S/S waste. This is due to the more granular state of the waste, which leads to higher mass transfer (higher effective diffusion coefficient, slight advection), and to the smaller content in pH buffering minerals. In addition, it seems that the kinetic of glassy phase dissolution is mostly identical throughout the material once pH is stabilized, and therefore almost independent of the grid resolution.

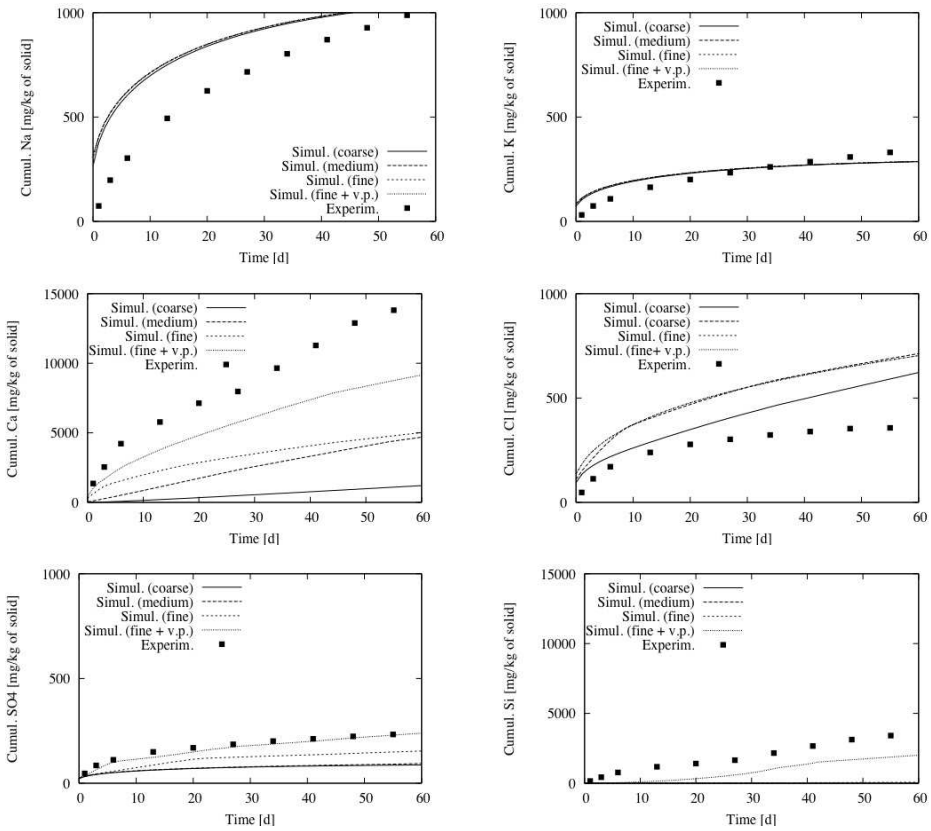


Fig. 4. Released cumulative mass of elements for the solidified/stabilized waste calculated with increasing grid refinement.

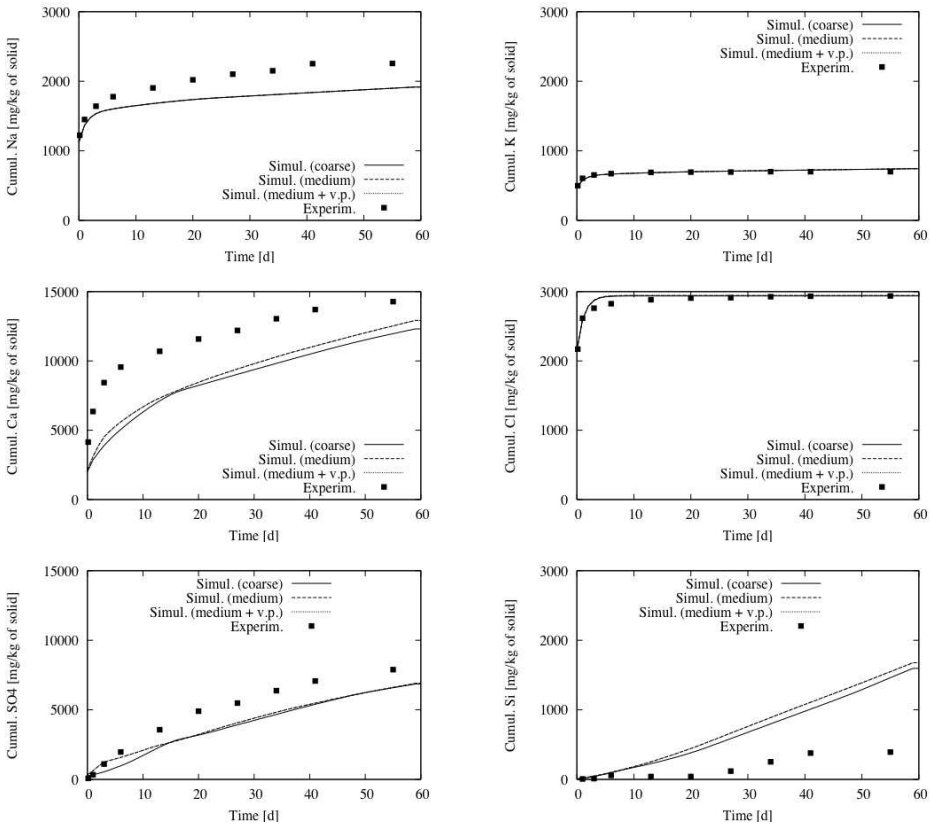


Fig. 5. Released cumulative mass of elements for the MSWI bottom ashes calculated with increasing grid refinement.

*4.2 Chemistry feedback on diffusion and hydraulic conductivity*

Another interesting aspect of figure 4 is the importance of considering porosity effects on diffusive transfers. The effect is particularly important for the S/S waste monolith. As for grid size sensibility, this is due to a specific dissolution of portlandite and ettringite compared to the CSH network of the cement matrix. Such a hydrolysis pattern leads to an opening of the poral space, an increase of diffusion coefficients and, consequently, to an acceleration of the leaching process. When this process is taken into account in the calculations, the modeling results become a step closer to the experimental data for those elements which are surface sensitive (Ca, Si and $SO_4$). Carbonation, e.g. calcite precipitation, should acts in an opposite manner by clogging the pore volume and reducing the effective diffusion parameters.

Similarly to the grid resolution, the feedback effect of mineral dissolution on the element release is not significant for the present dynamic leaching test of MSWI BA. From the one

hand, portlandite and ettringite are initially present in rather small quantities and their depletion does not increase significantly the global porosity. This also true for the tiny amount of glassy phase dissolution which is counterbalance by (at least in the modeling) by CSH precipitation. From the other hand, the effective diffusion coefficient is already maximized since it is initially almost similar to the pure water diffusion value. The hydraulic conductivity is increased by a factor 2, which is not sufficient as to speed up leaching.

**4. Conclusions**

Modelling of dynamic leaching tests needs for a reactive transport model. The present model considers, simultaneously, the chemical evolution of pore water, the mineralogical alteration fronts induced by the sequential dissolution of the primary minerals, and the concomitant release of elements from the S/S waste. Globally, the simulated and experimental results are in good agreement. Element release mechanisms appear to be either mainly controlled by diffusion, by mineral dissolution or by a mixed evolution. All of the calculated mineralogical transformations within the S/S waste take place in a relatively thin layer beyond the material surfaces. Consequently, REV modeling of Ca, Si and $SO_4$ releases is quite sensitive to the node size of the simulation grid and is clearly improved by taking into account the increase of porosity and effective diffusion coefficient due to mineral dissolution in the leached layer. The REV modeling of MSWI BA is less sensitive to the grid refinement due to the granular state of the waste and the more important role of kinetics, though the possibility of heterogeneous local chemical conditions at lower spatial scale (μm or less) remain difficult to assess.

**Acknowledgments**

Our colleagues from the Ecole des Mines de Paris are gratefully acknowledged for their analytical works (S. Liorzou, L. Raimbault, M. Thiry, L. Thy) and the HYTEC code development (V. Lagneau, J. van der Lee).

**References**

De Windt L., Badreddine R., Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste, Journal of Waste Manag., 27, 1638-1647 (2007).

De Windt L., Badreddine R., Lagneau V., Long-term reactive transport modelling of stabilised/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios, J. Hazard. Mater., 139, 529-536 (2007).

Dijkstra, J.J., van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash, Waste Manag., 22, 531-541 (2002).

Faucon, P., Le Bescop, P., Adenot, F., Bonville, P., Jacquinot, J., Pineau, F., Felix, B., Leaching of cement: Study of the surface layer. Cement Concr. Res., 26, 1707-1715 (1996).

Garrabrants, A., Sanchez, F., Kosson, D., Leaching model for a cement mortar exposed to intermittent wetting and drying. AIChE, 49, 1317-1333 (2003).

Gislason, S.R., Sigurdur, R., Oelkers, E.H., Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature, Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 3817-3832 (2003).

Guyonnet, D., Bodénan, F., Brons-Laot, G., Burnol, A., Chateau, L., Crest, M., Méhu, J., Moszkowicz, P., Piantone, P., Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash, Waste Manag., in press (2007).

Islam, M., Catalan, L., Yanful, E., A two-front leach model for cement-stabilized heavy metal waste. Environ. Sci. Technol., 38, 1522-1528 (2004a).

Islam, M., Catalan, L., Yanful, E., Effect of remineralization on heavy-metal leaching from cement-stabilized/solidified waste. Environ. Sci. Technol., 38, 1561-1568 (2004b).

Johnson, C.A., Furrer, G., Influence of biodegradation processes on the duration of CaCO3 as a pH buffer in a municipal solid waste incineration bottom ash, Environ. Sc. Technol., 36, 215-220 (2002).

Park, J., Batchelor, B., A multi-component numerical leach model coupled with a general chemical speciation code. Water Res., 36, 156-166 (2002).

Read, D., Glasser, F.P., Ayora, C., Guardiola, M.P., Sneyers, A., Mineralogical and microstructural changes accompanying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland cement. Adv. Cement Res. 13, 175-183 (2001).

Reardon, E.J., Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems. Waste Manag., 12, 221-239 (1992).

Tiruta-Barna, L., Rethy, Z., Barna, R., Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part II. Modelling the release dynamics for different leaching conditions. J. Envir. Manag., 74, 127-139 (2005).

van der Lee, J., De Windt, L., Present state and future directions of modeling geochemistry in hydrogeological systems. J. Cont. Hydr., 47, 265-282 (2001).

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Comput. Geosc., 29, 265-275 (2003).

van der Sloot, H., Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. Waste Manag., 16, 65-81 (1996).

## E.2 D. Dabo, , R. Badreddine, I. Drouadaine, L. De Windt (2008). Evaluation of the environmental impact of MSWI bottom ash reused in road construction : a ten-year field experimentation. 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, WasteEng08, Patras (Greece), 8 p. (in preparation for Journal of Hazardous Material)

Lors de la 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, j'ai été amené à présenter oralement le retour d'expérience acquis lors du suivi du site de Hérouville, en y intégrant la modélisation comme support d'interprétation. Ma contribution aura été le suivi 2007-2008 du site (chapitre 5), la modélisation (chapitre 6) et la rédaction de l'article suivant accepté après comité de lecture. Nous sommes en train de développer cet article afin de le soumettre à Journal of Hazardous Material courant novembre 2008.

*E.2 D. Dabo, , R. Badreddine, I. Drouadaine, L. De Windt (2008). Evaluation of the environmental impact of MSWI bottom ash reused in road construction : a ten-year field experimentation. 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, WasteEng08, Patras (Greece), 8 p. (in preparation for Journal of Hazardous Material)*

# Evaluation of the environmental impact of MSWI bottom ash reused in road construction : a ten-year field experimentation

David Dabo[a,b], Rabia Badreddine[a], Ivan Drouadaine[c] and Laurent De Windt[b*]

[a] Wastes and Contaminated Sites Unit, INERIS,

Parc Technologique Alatta, 60550 Verneuil-en-Halatte (France)

[b] Geosciences Institute, Ecole des Mines de Paris,

77305 Fontainebleau cedex (France)

[c] R&D Center, EUROVIA,

33703 Mérignac (France)

## Abstract

Environmental impact assessment of waste recycling scenario critically needs for reliable field data. This paper aims at discussing the results - in terms leachate chemistry and mineralogical evolution of a field experimentation undertaken during 10 y with MSWI bottom ash used in road construction. Data interpretation is supported by batch test performed on drilled core samples and geochemical modelling. Conductivity, pH and concentrations of the leachate in major elements (Ca, Cl, Na) as well as in metallic elements (Al, Cu, Pb, Zn) quickly drop in 1.5 y to reach, on the long term, relatively permanent values within the same orders of magnitude than a reference road built with calcareous aggregates. Carbonation processes within the MSWI bottom ash may be far to be completed and still in progress after 10 y.

**Keywords:** bottom ash, field experimentation, modelling, waste recycling.

## 1. Introduction

Municipal Solid Waste of Incineration Bottom Ash (MSWI BA) is reused as a road construction material in many countries. However, its relatively high content of trace constituents raises environmental concern due to the potential release of salts and potentially toxic metals to soil and groundwater. In complement to leaching tests, reliable field data obtained in long-term large scale experimentations are critically needed for supporting environmental impact assessment of such recycling scenarios. Large scale field studies have been recently published with this respect (e.g. Legret et al., 2005; Lindelöw et al., 2006; Hjelmar et al., 2007), albeit leachate sampling was performed for relatively short durations (3 y at maximum). The present

* Author/s to whom correspondence should be addressed: laurent.dewindt@ensmp.fr - +33.1.64.69.49.42 - +33.1.64.69.47.13 (Fax).

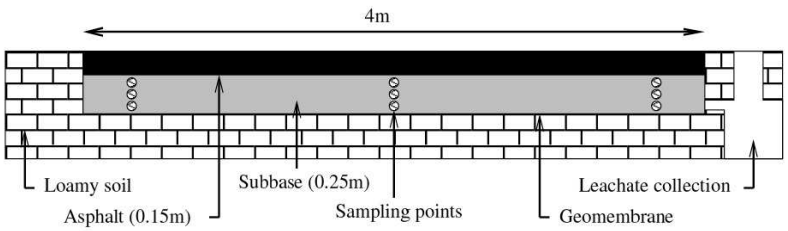


*Figure 1. Schematic transversal cross-section of the two test roads with core sampling locations (subbase layer of MSWI bottom ash or calcareous aggregates); slight slope from left to right.*

paper copes with a ten-year pilot-site, dedicated to study the environmental impact of MSWI BA valorisation as road aggregates in Northern France. The paper focuses on the long term evolution of the leachate chemistry over 10 y and, to a lesser extent, the mineralogical transformations within the MSWI BA matrix. Data interpretation is supported by batch test performed on core samples drilled after 10 y and geochemical modelling.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Field description and leachate monitoring

The studied field site consists of a small road characterized by a low traffic, about 10 vehicles per day, built in 1997 at Hérouville (Parisian region, France). The road is divided into two sections of 4 m large and 20 m long. One section contains a 25 cm thick subbase layer of fresh MSWI bottom ash (31.2 $tons_{DM}$) while the other, built using conventional calcareous aggregates, is used as a reference. Both sections are covered by a 15 cm thick, slightly permeable, bitumen as shown in Figure 1. The bitumen cover does not present any significant cracks after 10 years. The two experiment (or test) roads are embedded in a calcareous/clayey soil. The leachate collection system made of polyethylene bottom drainage liners (geomembrane) which drive leachate by gravity into hermetic bag, used to avoid atmospheric exchange (minimizing carbonation or oxidation), or into a larger collector of 700 L equipped with level sensors to quantify leachate flows. Rain precipitation data come from the MeteoFrance station of Pontoise (located 5 km from the site).

The evolution of MSWI BA behaviour of experiment raod was followed by EUROVIA and INERIS from 1997 to 2000 (Drouadaine and Badreddine, 2003), and then again in 2007. Electrical conductivity, pH and redox potential was measured at the site. The fluids were filtrated at 0.45 µm, acidified with ultra pure nitric acid and stored at 4°C. Total alkalinity was determined using the Merck Alkalinity Test. Anion concentrations were analysed by ion chromatography and cation concentrations by ICP-AES.

### 2.2 Sampling of MSWI bottom ash in road subbase

In order to evaluate the material evolution, MSWI BA solid samples were collected after ten years (October 2007) in the road subbase layer by drilling cores of 15 cm in

diameter. Each core was further divided according to three depths: underneath the bitumen, in the middle of the layer and near the liner (see Figure 1). Humidity was measured directly after sampling. The hydraulic conductivity of the subbase layer was estimated *in situ* by an infiltration hydraulic test. The MSWI bottom ash samples were carefully packed and subsequently submitted to laboratory batch leaching tests during one month in order to reach equilibrium at a L/S ratio of 5 L/$kg_{DM}$. The leaching tests were performed without crushing and drying the materials, contrarily to the normative batch leaching procedure (e.g. Bendz et al., 2006), to minimize chemical perturbations.

**2.3 Modelling features**

First insights of the chemical processes occurring in MSWI bottom ash were investigated with the geochemical modelling code JCHESS (van der Lee and De Windt, 2002) either by calculating saturation indices (SI) of the leachates with respect to primary and secondary phases or by submitting an elementary representative volume of fresh MSWI BA to rain water infiltration. Based on chemical and XRD analysis, as well as batch tests, performed on fresh MSWI bottom ash samples from the same company, the major initial mineral phases considered in the modelling are: calcite (20% weight content), ettringite (10%), goethite (3%), portlandite (1.6%), halite (0.6%), gypsum (0.5%), sylvite (0.15%), which were assumed to be in equilibrium with the solution, as well as pseudo-wollastonite (20%) and active glassy phases (20%) modelled under kinetic controlled (not detailed here). The MINTEQ thermodynamic database (Allison et al., 1991) was selected and enriched with additional data for surface complexation (sorption on goethite) as well as cement phases (AFm, AFt, CSH) and lead hydroxide (see De Windt and Badreddine, 2007).

## 3. Results and discussion

**3.1 Long term evolution of the leachate chemistry**

The mean leachate flowrate, normalized to the road surface, is 90 L/$m^2$/y, corresponding to an equivalent infiltration/rainfall ratio of 13%. However, edge effect with lateral inflows from the soil to the MSWI BA layer is suspected to be a complementary, if not the main, source of leachate production as outlined by Apul et al. (2007). This assumption is supported by the distribution of chloride contents through the MSWI BA layer (section 3.2) as well as by a relatively short response time (~ 4 h) of the pilot site to a rain fall event.

Figure 2 shows that pH and most of the elemental concentrations significantly decrease during the first 1.5 y, then more gradually to eventually reach a set of minimum values after 10 y. The sulphate concentration makes exception and presents a slightly increasing trend with time. The maximum concentration peaks occur at 3 months, which is consistent with the characteristic time derived from ratio of the subbase layer porosity on the mean flowrate. The annual spreading of the data probably comes from variations in residence time (fluid/MSWI BA interaction time) according to the rain water regime. Indeed, field measurements indicated that the first of two consecutive intense rain falls yields higher concentrated leachate (flushing water of long residence time) than the second one. To a lesser extent, temperature had a seasonal effect on chemical processes.

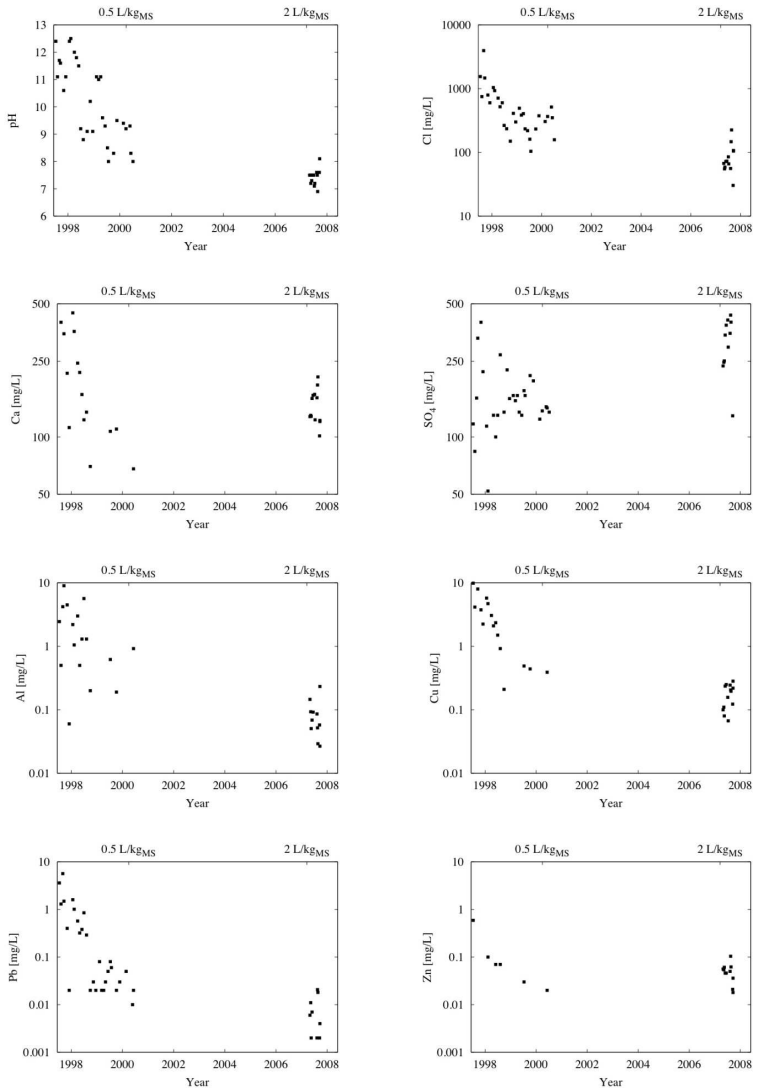


*Figure 2. Measured pH and concentrations in leachates (MSWI bottom ash subbase).*

For examples, modelling shows that pH values buffered by portlandite and ettringite drops by 0.5 unit when temperature shifts from 5 to 20 °C.
The Cl concentration decreases from a maximum values of 4000 mg/l after 0.25 y to 300 mg/l after 2 y and 100 mg/l after 10 y. This decrease is mostly due to release of the initial soluble fraction present in the MSWI BA pore water. According to geochemical modelling, the pH evolution with time results from i) portlandite dissolution (pH~12) at an initial stage, then ii) ettringite (and possibly secondary CSH of low Ca/Si ratio) destabilization over 1.5 y (pH~10-11), and iii) calcite equilibrium on the long-term (pH~8). Such pH values and time evolution cannot be modelled by rain water infiltration alone but requires to consider additional gaseous inputs of $CO_2$ in the system and its reactivity with the solid phases (i.e. carbonation processes).
The Ca leachate concentrations starts from a maximum values of 1500 mg/l to reach a mean long term values of 150 mg/l. Though widespread, $SO_4$ concentrations starts from a maximum peak of 400 mg/l, drops to 150 mg/l in average during the first 3 y and increases to approximately 300 mg/l after 10 y. Modelling of an initial soluble $CaSO_4$ fraction followed by portlandite and ettringite carbonation yielding gypsum and calcite precipitation, as described by Piantone et al. (2004), gives a reasonable agreement with the experimental data. However, except in the beginning, the leachates are undersaturated with respect to gypsum (SI ~ -1) which may be explained by either a kinetic control of the chemical processes depending of the residence time (this is supported by the decrease of electrical conductivity measured between two successive rain water events) and/or by dilution effect due to preferential rainwater infiltration along the geomembrane (edge effect).
According to modelling, the decrease of Al, Pb and Zn concentrations is related to the weakening of the corresponding hydroxyl aqueous complexes during pH drop. The concentrations measured in the leachate are fairly well correlated with the equilibrium of $Al(OH)_3$ (full pH range), $Pb(OH)_2$, (pH~12), $Pb_2(OH)_3Cl$ (pH: 11-10) and $PbCO_3$ (pH<10), and ZnO (pH: 12-10). Nevertheless, Pb and Zn concentrations are overestimated by a factor 10 in the model. Co-precipitation or dilution effect may explained this discrepancy ($Pb^{2+}$ and $Zn^{2+}$ sorption on goethite seems to be minimized in the present calculations due to competition with $Ca^{2+}$ ions of lower affinity but much higher concentration). Finally, Cu concentration are in good agreement with tenorite or malachite solubility on the long term, but modelling fails to simulate the concentrations measured during the first years; probably due to the strong complexation capacity of the organic matter initially present in the pore water, not considered in the modelling.

**3.2 In situ MSWI bottom ash evolution**

Globally, the granulation and texture of the drilled core samples are similar to the fresh MSWI bottom ash samples. XRD diagrams does not show any noticeable difference too, except partial or full depletion of ettringite. This is in agreement with ettringite destabilization predicted by modelling. As expected, unsaturated conditions prevail within the MSWI BA layer. Humidity ranged from 10 to 20%$_{weight}$ at the sampling time, increasing with depth and without any edge effect.
Figure 3 reports the data of the batch leaching tests performed on the 10-year MSWI BA samples. The pH values are significantly higher (pH~11) than the pH of the leachate

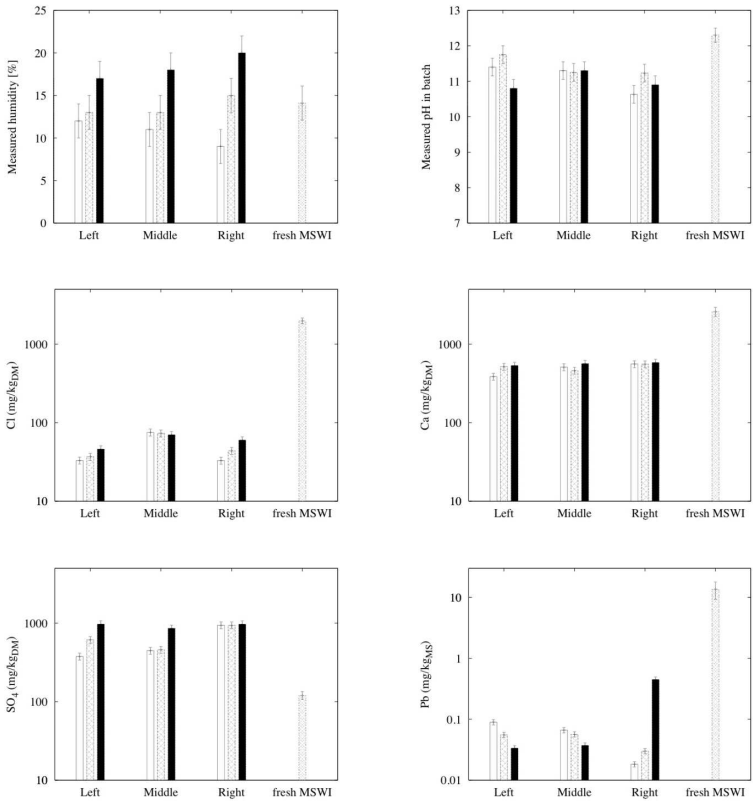


*Figure 3. Humidity and batch test data for the 10-year MSWI BA bottom ash samples (surface, middle, bottom of the subbase layer) compared on right side to fresh bottom ash from the same factory.*

after 10 y (pH~8). Contrarily to the field, there is no $CO_2$(g) input in the batch tests to decrease pH and calcite would buffer pH around 10 in such closed conditions (calcite equilibrium under open atmospheric conditions would lead to pH of 8). Therefore, a pH of 11 means that carbonation may not be fully achieved after 10 y, though carbonation was clearly active since fresh bottom ash samples yield pH of 12.3 (buffered by portlandite) when submitted to the same batch test. The discrepancy between the pH data of the batch tests and the leachate may be due to preferential flowpaths at the edges of the subbase layer, leaving less disturbed zones in the centre. Formation of thin calcite protective crusts around the bottom ashes, preventing further *in situ* carbonation, but could be broken in the batch tests is another explanation.

*Table 1. Chemistry of the leachates collected from the MSWI bottom ash test road and the calcareous aggregate reference road after ten years (10 samples).*

| | MSWI bottom ash | | Calcareous rock | |
|---|---|---|---|---|
| pH | 7. 3 | (6.9 - 7.6) | 7.6 | (7.0 - 8.0) |
| Conductivity [mS/cm] | 1.2 | (0.6 - 1.7) | 0.6 | (0.4 - 0.8) |
| Alkalinity [$mg_{HCO3}$/l] | 115 | (98 - 134) | 280 | (110 - 622) |
| Major [mg/l] | | | | |
| Ca | 149 | (101 - 207) | 85 | (56 - 127) |
| Cl | 89 | (30 - 225) | 5 | (4 - 12) |
| K | 29 | (16 - 50) | 7 | (3.0 - 12) |
| Na | 95 | (33 - 199) | 5 | (3.5 - 7.5) |
| $SO_4$ | 329 | (129 - 511) | 25 | (10 - 35) |
| Metal [µg/l] | | | | |
| Al | 70 | (27 - 146) | 21 | (5.4 - 48) |
| Cr | 7 | ($1^a$ - 20) | $1^a$ | ($1^a$ - 1.7) |
| Cu | 177 | (84 - 250) | 11 | ($1^a$ - 27) |
| Fe | 16 | ($2^a$ - 32) | 17 | (3.3 - 32) |
| Pb | 7 | ($1^a$ - 21) | 4 | ($1^a$ - 15) |
| Zn | 54 | (21 - 104) | 23 | (15 - 57) |

[a] Detection limits.

The Cl content profiles are fully consistent with edge effects and are in agreement with similar investigations of Bendz and co-authors (2006). In combination to preferential edge leaching, a global leaching (partly diffusive) process of chlorides took place since the actual pore water content (about 500 mg/l in average for the drilled core samples) is much lower than the initial value (~20 000 mg/l). The released $SO_4$ contents of the 10-year samples are higher that the fresh MSWI BA one. The calculated SI indicate an ettringite signature for the batch solutions of higher pH and a gypsum signature for the lower pH ones. Finally, the smaller Pb release of the 10-year samples are consistent with the decrease of Pb solubility with pH.

## 4. Environmental impact implications and perspectives

The leachate pH and concentrations in major elements (Ca, Cl) as well as in metallic elements (Al, Cu, Pb, Zn) quickly drop in 1.5 y. After 10 y, the chemistry of the MSWI bottom ash leachate is relatively constant and comparable to the leachate of the reference road built with calcareous aggregates with conductivity, pH and most of the elemental concentrations within the same orders of magnitude (see Table 1). However, as expected from the initial chemistry, Na, Cl and $SO_4$ are still higher in the MSWI BA leachate. There is no significant release of potentially toxic metal from the MSWI BA layer after 10 y, thought copper remains at a constant concentration of approximately 200 µg/L. The time evolution and concentrations of Cu are in good agreement with the data of Lidelöw and Lagerkvist (2007) measured on a similar test road after 3 y. The batch tests applied to the drilled core samples show that carbonation processes, which

are known to decrease the aggressiveness of such alkaline materials, may be far to be completed and still in progress after 10 y.

A more detailed mineralogical characterization of the MSWI BA drilled cores is in progress to better discriminate between the mineralogical hypothesis made in this first modelling. A more representative geometry and hydrodynamic description (in particular the edge effects) of the test road should also be better taken account to explain the chemical differences between leachate and pore water and, more generally, to better assess of the long term chemical evolution of the system. Application of the reactive transport code HYTEC, based on the geochemical code JCHESS, is in progress in that purpose in order to develop an operational model of the MSWI BA layer evolution.

**Acknowledgements**

The colleagues involved in the collection and analyses of the samples are gratefully acknowledged, in particular S. Liorzou, J. Maupin, M. Thiry (Ecole des Mines de Paris).

**Reference**

Allison, J.D., D.S. Brown and K. J. Novo-Gradac, 1990, MINTEQA2/PRODEF2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual, U.S. Environ. Prot. Agency, Athens (USA).

Apul, D.S., K.H. Gardner and T.T. Eighmy, 2007, Modeling hydrology and reactive transport in roads : The effect of cracks, the edge, and contaminant properties, Waste Manag. 27, 1465.

Bendtz, D., P. Flyhammar, M. Arm, M. Lyth, K. Sjöstrand and G. Westberg, 2006, The accumulated effects of long–term leaching of MSW bottom ash in a sub-base layer in a test road. WASCON 2006 Proceed. (Belgrade), 791.

De Windt L. and R. Badreddine, 2007, Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste, Waste Manag. 27 1638.

Drouadaine, I. and R. Badreddine, 2003, Valorisation des MIOM en technique routière : évaluation de leur impact sur l'environnement par la réalisation d'une chaussée expérimentale, Déchets - Revue francophone de l'écologie industrielle n° spécial MIOM, 32 (in French).

Hjelmar, O., J. Holm and K. Crillesen, 2007, Utilisation of MSWI bottom ash as subbase in road construction : First results from a large-scale test site, J. Hazard. Mat. A137, 471.

Legret, M., D. François, A. Jullien, J.P. Kerzreho, E. Vernus, J.M. Balay and L. Chateau, 2005 Etude CAREX : Retour d'expérience sur le comportement mécanique et environnemental d'ouvrages et de plots routiers instrumentés, Tech. Rep. n°0372C0006 (in French), Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (France).

Lidelöw, S. and A. Lagerkvist, 2006, Evaluation of leachate emissions from crushed rock and municipal solid waste incineration bottom ash used in road construction, Waste Manag. 27, 1356.

Piantone, P., F. Bodénan, F. and L. Chatelet-Snidaro, 2004, Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash : implications for the modelling and trapping of heavy metals, Appl. Geochem. 19, 1891.

van der Lee, J. and L. De Windt, 2002, CHESS Tutorial and Cookbook, Updated for Version 3.0, Tech. rep. LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (France).

## E.3 D.Dabo, L. Raimbault, R. Badreddine, P. Chaurand, J. Rose, L. De Windt (2008). Characterisation of glassy and heterogeneous cementing phases of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash. 9th International Congress for Applied Mineralogy, ICAM, Brisbane (Australia), pp. 95-100. (in preparation for Canadian Mineralogist)

Pour le 9th International Congress for Applied Mineralogy, j'ai présenté oralement l'étude minéralogique (chapitre 3). Il semble que cette communication ait plu puisqu'elle a été sélectionnée pour être mise en ligne (http ://www.icam2008.com/presentations.asp). Nous sommes en train de développer l'article suivant, accepté pour le congrès après comité de lecture, afin de le soumettre à Canadian Mineralogist.

*E.3 D.Dabo, L. Raimbault, R. Badreddine, P. Chaurand, J. Rose, L. De Windt (2008). Characterisation of glassy and heterogeneous cementing phases of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash. 9th International Congress for Applied Mineralogy, ICAM, Brisbane (Australia), pp. 95-100. (in preparation for Canadian Mineralogist)*

# Characterisation of Glassy and Heterogeneous Cementing Phases of Municipal Solid Waste of Incineration (MSWI) Bottom Ash

**D Dabo[1], L Raimbault[2], R Badreddine[3], P Chaurand[4], J Rose[4] and L De Windt[5]**


## ABSTRACT

Municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ashes are recycled as aggregates in civil engineering. These heterogeneous materials are composed of crystalline and glassy solid phases which contain trace metals, presenting a potential risk to the environment. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) can provide quantitative chemical information, in particular the localisation of metals at trace level. Unstable glassy phases formed during incineration are present in relatively high proportions. Their analyses suggest a continuum between melilite-bearing glasses and dark glasses enriched in iron with abundant spinel aggregates. These primary glasses are enriched in zinc (~4500 ppm) but depleted in lead (~800 ppm) by comparison with the bulk chemical composition and reference materials. Heterogeneous cementing and encrusting admixtures on coarse grains are studied in a second step. SIMS imaging suggests a superposition of band zones including an intermediate layer enriched in iron oxyhydroxides and a superficial layer with calcium accumulation. A strong spatial association between lead and iron is systematically observed. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) supports these observations by demonstrating that lead co-precipitation within iron oxyhydroxides, or sorption on their surfaces, may be a main containment process in the cementing and encrusting admixtures, whereas lead speciation is globally more complex in MSWI bottom ash.


## INTRODUCTION

Incineration of municipal solid waste mainly produces bottom ashes in the combustion chamber and, to a much lesser extent, fly ash from air treatment. Municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash is reused in many countries as aggregate for civil engineering, in particular in road construction. These complex and heterogeneous materials – which are composed of relic, primary and secondary solid phases in crystalline or glassy state – contain salts and metals which can be potentially hazardous in regard to environmental aspects depending on their mobility and speciation. Evaluating and quantifying the environmental impact of recycling MSWI bottom ash as road aggregates usually relied on laboratory leaching tests (eg Meima and Comans, 1999) and, in a few cases, on large-scale test sites (eg Hjelmar, Holm and Crillesen, 2007). In addition, reactive transport models are powerful numerical tools for extrapolating laboratory results to site conditions and, more globally, for understanding and predicting the long-term waste evolution and pollutant migration (Kosson, van der Sloot and Eighmy, 1996; De Windt, Badreddine and Lagneau, 2007). Leaching data interpretation and modelling critically requires relevant mineralogical information about the primary and secondary phases as well as quantitative data on trace element bearing phases.

MSWI bottom ash is a millimetric to centimetric granular material composed of relic material and burn or molten products. It contains from 30 to 70 per cent weight content of glassy constituents (Zevenbergen *et al*, 1994), which are thermodynamically unstable and can be considered as a potential source of long-term sources of metal release. Eusden *et al* (1999) studied by electronic microscopy the petrogenesis of the primary glasses formed during incineration. A first objective of the present study is to complete this work by analysing the heavy metal contents of the glassy fraction by secondary ion mass spectrometry (SIMS).

Heterogeneous cementing and encrusting admixtures (Figure 1) are present around every grain. In direct contact with fluids during the leaching tests as well as in recycling conditions, these submillimetric phases may play an important role with respect to MSWI bottom ash/fluid interactions and pollutant release. To the authors' knowledge, these phases have not yet been specifically studied. The second objective of the paper is their mineralogical characterisation and the analysis of their metal contents and speciation by scanning electron microscopy (SEM), SIMS and extended X-ray adsorption fines structures (EXAFS) spectra.

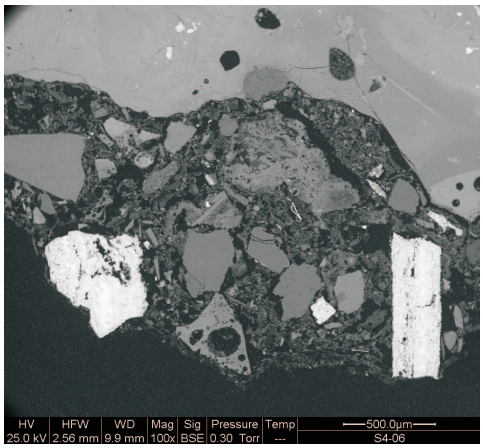


FIG 1 - Backscattered secondary electron image of cementing and encrusting admixture at the boundary of a MSWI bottom ash grain.

## MATERIALS AND METHODS

### Municipal solid waste of incineration bottom ash properties

The studied MSWI bottom ash comes from a waste incineration facility located in the Paris region (France). The ashes were screened by removal of magnetic material and particles whose


1. The National Institute of Industrial Environment and Risks (INERIS), Wastes and Contaminated Sites Unit, Parc Technologique ALATA BP 2, Verneuil-en-Halatte 60 550, France and Ecole des Mines de Paris, Geosciences Institute, Fontainebleau Cedex 77305, France.
2. Ecole des Mines de Paris, Geosciences Institute, Fontainebleau Cedex 77305, France.
3. The National Institute of Industrial Environment and Risks (INERIS), Wastes and Contaminated Sites Unit, Parc Technologique ALATA BP 2, Verneuil-en-Halatte 60 550, France.
4. The European Centre for Research and Teaching Geosciences of the Environment (CEREGE), UMR 6635 CNRS, Aix-Marseille University, Aix-en-Provence Cedex 4 13545, France and ECCOREV, FR3098, Aix-en-Provence Cedex 4 13545, France.
5. Ecole des Mines de Paris, Geosciences Institute, Fontainebleau Cedex 77305, France. Email: laurent.dewindt@ensmp.fr

size was greater than 30 mm. The bottom ashes were then outdoor weathered in heaps for three months prior to utilisation. The studied bottom ashes are composed of glass, ceramics, natural rocks, metallic compounds and unburnt residues. Such a variety of materials implies a broad spectra of minerals such as silicates (feldspars, quartz, wollastonite), carbonates (calcite), sulfates (ettringite, gypsum), iron and aluminium oxyhydroxides (gibbsite, haematite, magnetite). Native metals of copper, lead and zinc are also present at concentrations above 1000 ppm (mg/kg). Finally, the occurrence of cement-type phases, mainly portlandite and calcium silicate hydrates (CSH), clearly identified by Speiser, Baumann and Niessner (2000), yields highly alkaline leachates (ie pH above 12). The bulk chemical composition of the studied bottom ashes determined by ICP-AES detailed in Table 1 is consistent with the literature review of Jeong, Osako and Kim (2005).

**TABLE 1**

*Elemental composition of relic and primary glasses, based on five SIMS micro-analyses, compared to the bulk composition of MSWI bottom ash and the Sotr9401 glass (incinerated industrial waste, electron-probe microanalysis, used as a standard).*

| Oxide | Relic glass (%wt) | Melilite-bearing glass (%wt) | Opaque glass (%wt) | Bulk (%wt) | Sotr9401 glass (%wt) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O$ | 10 | 5.7 | 3.3 | 3.4 | 3.0 |
| MgO | 0.9 | 2.3 | 1.0 | 1.9 | 2.6 |
| $Al_2O_3$ | 1.5 | 9.1 | 13 | 2.8 | 7.5 |
| $SiO_2$ | 74 | 37 | 27 | 40 | 43.1 |
| $SO_3$ | 0.01 | 0.13 | 0.17 | 0.86 | - |
| $K_2O$ | 0.8 | 0.64 | 0.44 | 0.80 | 0.65 |
| CaO | 11 | 20 | 21 | 31 | 19.9 |
| $Fe_2O_3$ | 0.6 | 21 | 28 | 10 | 15.7 |
| CuO | 0.01 | 0.18 | 0.16 | 0.12 | - |
| ZnO | 0.02 | 0.45 | 0.59 | 0.19 | - |
| PbO | 0.01 | 0.06 | 0.13 | 0.16 | - |

## Analytical and characterisation techniques

An 80 kg sample was lightly dried at 40°C to avoid any mineralogical changes with heating. Characterisation was achieved with different type of samples:

1. representative subsamples of the bottom ash,
2. decreasing granulometric fractions,
3. mechanically separated samples of cementing and encrusting admixture, and
4. centimetric particles of primary glass.

The composition of the granular fractions was measured on powdered samples by X-ray fluorescence (XRF) using HORIBA-JOBIN YVON XGT5000 micro-spectrometer with a rhodium anode. Textural and mineralogical investigations were based on powder X-ray diffraction (XRD) on a PHILIPS XPERT diffractometer with a copper anode, microscopy of thin sections and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS) conducted at 25 keV on a FEI COMPANY ESEM QUANTA.

### *Secondary ion mass spectrometry (SIMS)*

A selection of glassy particles was embedded into epoxy, polished and gold-coated for SIMS analysis conducted on a CAMECA IMS6F instrument. A focused O-primary ion beam was rastered on the sample surface over areas of 50 50 $\mu m^2$ for obtaining a flat crater bottom, and positive secondary ions were collected in the spectrometer. Two operating modes with different instrumental settings were applied for microanalysis and elemental imaging respectively. In both cases, isobaric polynuclear mass interferences are eliminated using energy discrimination, with a large offset (-100 V) for elements Na to Zn and a small offset (-40 V) for heavier elements. The latter efficiently removes interferences of complex molecular ions with four or more atoms. In the former case the contribution of oxygen-major element dimer molecular ions are reduced but not eliminated. In such instances, or when the interference is due to another elemental ion, minor isotopes of the element of interest are considered (34S, 47Ti, 54Fe, 60Ni).

Microanalysis of glasses was performed by accepting in the spectrometer ions originating from the central 7 or 15 µm diameter area of the crater. Depth-profile data were converted into intensity ratios by normalisation to 44Ca signal with correction for signal drift. The relative ion yields of the analysed elements with respect to Ca were measured using two glass standards:

1. the international standard NBS610, which is an Fe-poor Ca-Na silicate glass; and
2. an industrial waste incineration glass Sotr9401, which is a Ca-Fe silicate glass of which composition matches the composition of the present MSWI bottom ash glasses (Table 1).

Despite a large difference in Fe contents between the two standard glasses, linear regression curves between intensity and atomic ratios in both standards were observed for minor elements (Mg, Al, Ti, Mn) and for Fe. The observed negligible influence of matrix effects, if any, on the measured relative ion yields was observed in other SIMS studies. It can be assigned to the combined effects of analysing high energy ions (eg McRae, 1995) and the use, as internal standard, of an element with ionisation properties close to those of the elements of interest, alkaline earth Ca and transition elements respectively (eg Sano, Terada and Fukuoka, 2002). Relative ion yields measured on standard NBS610 were used for elements not yet known in the Sotr9401 glass. Finally, atomic ratios were converted to concentration in weight by normalisation to 100 per cent, provided that all major and minor elements were analysed. This is a conservative hypothesis. However, accuracy is expected to be much better for incineration glasses (close to the Sotr9401 standard) than for relic glasses.

Ion imaging was used to characterise the cementing and encrusting admixtures. Ion collection was extended to the whole 50 50 $\mu m^2$ crater using the dynamic transfer optical system. The combination of primary beam size and analytical settings for the secondary column allowed a lateral resolution of a few µm. A low primary current, about 0.2 to 0.3 nA, was chosen as a trade-off between beam size and secondary counting rates. Resulting counting times varied from 2 min for major elements (C, Na, Mg, Al, Si, S, Ca and Fe) and up to six to 15 min for trace (Cu, Zn, Pb) elements. It is worth emphasising that the SIMS images presented in this paper map raw data and cannot be handled with the procedure described for glass analysis. Indeed, the heterogeneity of the admixtures has two main consequences:

1. no specific element could be used as internal reference for all constituting phases, and
2. ion yields vary over more than one order of magnitude between the different oxygen-based phases.

Matrix effects do not allow for direct quantitative comparison of ion counts in the different mineral groups (carbonates, hydroxides, silicates) of the admixtures and ion counts in the underlying glass. However, elemental associations between the main constituents of those phases allow to assign them to a given mineral group with a high degree of confidence.

### *Extended X-ray adsorption fines structures (EXAFS)*

Pb-$L_{III}$ edge EXAFS measurements were performed on the FAME beamline at the European synchrotron radiation facility (Grenoble, France) in order to study lead speciation in MSWI bottom ash and its cementing and encrusting admixtures. Powdered samples were analysed in fluorescence mode. EXAFS data reduction was accomplished according to the procedure described by Manceau and Calas (1986). The structural and chemical parameters (distance, number and nature of atomic neighbours around the lead atoms) were determined by least squares fitting of partial EXAFS spectra using phase and amplitude functions. The interatomic distance R, the coordination number N and the Debye-Waller factor were adjusted for each atomic shell of the unknown samples. The uncertainties on R and N are 0.02 Å and 20 per cent respectively.

## RELIC AND PRIMARY GLASSES

The glassy phases present in the MSWI bottom ash can be classified in three groups of equivalent weight content, according to their textural and mineralogical features.

*Relic glasses* are glassy particles linked to vitreous waste (bottles, glasses … ) which did not melt during waste incineration. They look angular and white in transmitted light microscopy and, optically, appear devoid of crystalline minerals and significant amounts of heavy metals. However, their dissolution on the long-term may yield CSH precipitation or secondary clay minerals, as shown by Zevenbergen *et al* (1994), according to pH conditions.

*Melilite-bearing glasses* are primary glasses formed during waste incineration. They are rounded and darker due to the presence of submicrometric opaque minerals (iron oxides) forming schlieren figures as shown in Figure 2. These glasses contain calcium silicates of the melilite group in variable quantities.

*Opaque glasses* are also primary glasses formed during waste incineration. They look opaque in transmitted light microscopy due to the inclusion of iron oxides of the spinel group (magnetite and chromite) and some copper nodules (10 µm in diameter), as shown in Figure 2. Slags from mining industry have relatively similar texture and mineralogy (Ettler *et al*, 2001; Parsons *et al*, 2001). The SIMS analyses suggest a compositional continuum between the melilite-bearing glasses and the dark glasses enriched in iron with abundant spinel aggregates.

The spatial resolution of XRF analysis is coarse (photon penetration around 100 µm) and does not allow discriminating between the glassy phase itself and the embedded minerals. The spatial resolution of SEM-EDS analysis is high but allows for a semiquantitative analysis of element only. SIMS analysis presents both a fine spatial resolution and a low detection limit for metal analysis. The SIMS microanalyses of the three types of glass are reported in Table 1. Contents in aluminium, calcium and iron of the primary glasses is high and within the same order of magnitude than the data obtained by Eusden *et al* (1999) on similar glassy phases. The composition in major elements of the primary glasses is very similar to those of basaltic glasses reported by Gislason, Sigurdur and Oelkers (2003). The zinc content of the primary glasses is significantly high (~4500 ppm) by comparison to the entire MSWI bottom ash (~1500 ppm). On the contrary, the primary glasses are impoverished in lead: about 600 ppm for the melilite-bearing glass, 1200 ppm for the opaque glass while 1500 ppm for the entire bottom ash.

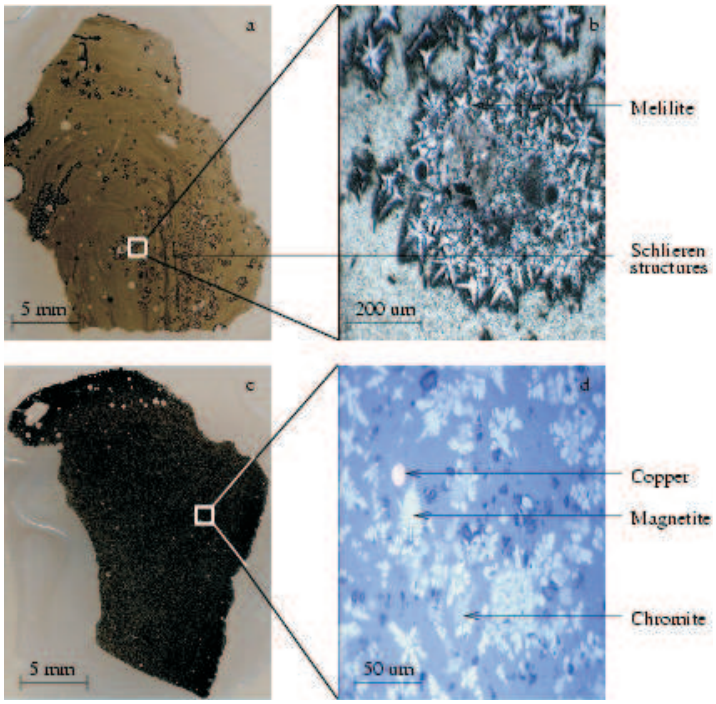


FIG 2 - Examples of primary glassy phases present in MSWI bottom ash: (A) primary melilite-bearing glass with (B) detailed zoom in transmitted light microscopy; (C) opaque glass with (D) detailed zoom in reflected light microscopy (minerals determined by SEM-EDS).

*E.3 D.Dabo, L. Raimbault, R. Badreddine, P. Chaurand, J. Rose, L. De Windt (2008). Characterisation of glassy and heterogeneous cementing phases of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash. 9th International Congress for Applied Mineralogy, ICAM, Brisbane (Australia), pp. 95-100. (in preparation for Canadian Mineralogist)*



## CEMENTING AND ENCRUSTING ADMIXTURES

The admixture of MSWI bottom ash is a low density and very heterogeneous material. The admixture is typically made of a crust in close contact with the grains, named hereafter the encrusting admixture, combined to another thicker phase which can be assimilated to a cementing phase. According to light microscopy observations, admixture represents 60 per cent in volume of the MSWI bottom ash millimetric grains. The BET specific area of admixtures is about 10 $m^2/g$, ie three times higher than global MSWI bottom ash samples. The predominant minerals of the cementing and encrusting admixture seems to be calcite, iron oxyhydroxides and probably cement phases such as CSH. Statistical data, obtained from MEB-EDS automatic analyses of metallic micrometric particles embedded in the admixture, show the predominance of copper particles by comparison to the number of zinc and lead particles. The total contents of copper, lead and zinc in the MSWI bottom ash are within the same proportions (1000 - 1500 ppm). Therefore, copper is probably present as pure metallic phases, whereas lead and zinc are included in other solid phases at trace contents below the MEB detection limit.

Figure 3 presents a representative SIMS image of the encrusting admixture located at the boundary of a millimetric grain. The encrusting admixture is characterised by the superposition of different layers of specific chemical compositions. The encrusting phases shown in Figure 3 are not widespread around glass fragments but, when observed, they always display a roughly similar zoning, though the width of the different zones may strongly vary (some zones are even lacking in a few cases). The cementing admixtures are intrinsically porous, so that some surface roughness subsists in the imaged areas despite sample polishing. However, the resulting holes are not emissive and can be easily identified since they appear as black spots on all images.

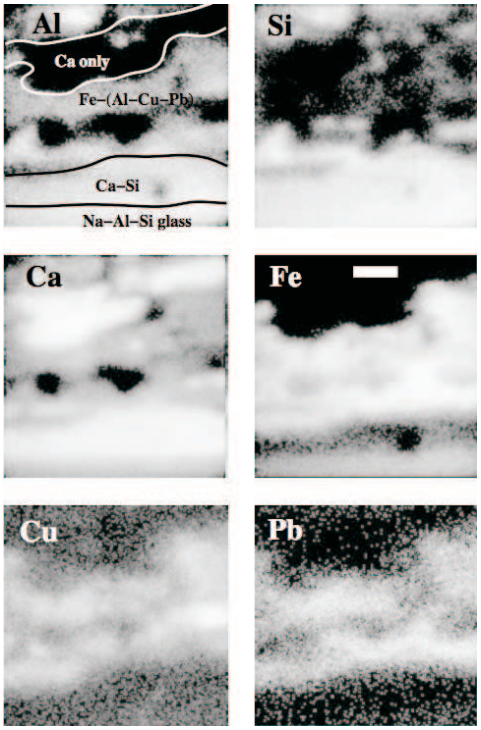


FIG 3 - Selection of representative SIMS images of encrusting admixture on a glassy particle observed on several samples, showing the superposition of different layers characterised by different compositions (see text), and the apparent association of lead and copper with the iron-rich layer. Scale bar is 10 m, white pixels correspond to the highest ion counts.

Interpretation as deposits yielded by the successive solutions occurring during ageing of the waste pile could fit with the layered structure. The presence of sodium, a usually labile element, is typical of the glass composition (bottom of the image). The layer which is in direct contact with the glass is probably not a gel of glass alteration. Its thickness is too large and iron atoms should not be leached out as in the present case. This layer could be the result of mineral precipitation from weathering fluids during maturation of the bottom ashes, possibly C(A)SH. The thickest intermediate layer is strongly enriched in iron and probably consists of iron oxides and/or hydroxides. Their precipitation from the weathering fluids seems to occur at a later stage than the first layer (Fe(III) minerals precipitate under oxic conditions). There is a third thin layer, significantly enriched in calcium but not in carbon (not shown in Figure 3), which could be portlandite. Finally, the upper layer whose extension goes beyond the image frames may consist of calcite (which could result from the neutralisation of the alkaline fluids by atmospheric carbon dioxide).

Ion yields are expected to vary widely between mineral groups such as carbonates, silicates, sulfates and oxides-hydroxides. However, the observation of a large signal for a given element means that this element is a major component of the solid phase. The lack of signal for a given element is relevant similarly, ie a solid phase cannot be a silicate if no Si signal is recorded. This is less clear for C and S since these elements show very low ion yields. The combination of weak C signals with Ca signals were interpreted as the presence of calcite, whereas the complete lack of C signal dismissed any calcite occurrence in the analysed zone. In other words, the present assignation to specific groups of minerals is believed to be robust, albeit qualitative only.

One of the main interests of SIMS imaging is to correlate the distribution of major and trace elements. Figure 3 also shows a strong spatial association between copper, lead and iron contents. Copper is therefore both present as individual nodules and dispersed within the admixture. The source of lead is probably linked to an external fluid (lead solubility is high at alkaline pH) and not to the alteration of the glassy particles, which are relatively impoverished in lead as discussed in the previous section. Lead atoms could be either adsorbed on the oxyhydroxide surface or trapped in the crystalline lattice by co-precipitation. The EXAFS analyses at the Pb-$L_{III}$ edge are reported in Figure 4. The modelling of the spectra is consistent with a second coordination sphere around lead atoms, characterised by the presence of 1.3 oxygen atoms at a distance of 2.35 Å and the presence of 0.38 and 0.45 iron atoms at distances of 3.51 and 3.70 Å respectively. These data support the process of lead co-precipitation within iron oxyhydroxides or sorption on the mineral surfaces (Bargar, Brown and Parks, 1997; Chaspoul *et al*, 2007). Similar modelling of the EXAFS spectra obtained for the global MSWI bottom ash sample does not provide a good fit with the experimental data (Figure 4). It is believed that there may be a superposition of several signals related to different atomic environments of lead, which equates to various lead speciation states and mineral sinks in the full ash.

## CONCLUSIONS

The characterisation of MSWI bottom ash has been realised by different techniques (DRX, SEM-EDS, SIMS, EXAFS) with a

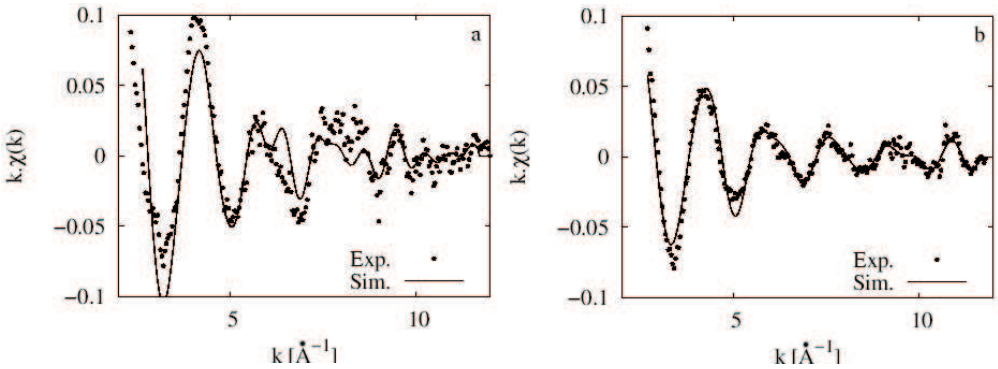


FIG 4 - Measured and simulated EXAFS spectra at the PbL III edge: (A) global MSWI bottom ash and (B) cementing and encrusting admixture.

specific attention focused on the primary glasses and their cementing and encrusting admixtures phases. SIMS analysis can provide both high spatial resolution and low detection limits. This micro-characterisation technique has facilitated studies of the distribution and localisation of the trace metals in the glassy phases and the admixtures. The SIMS analyses suggest a continuum between the melilite-bearing glasses and the dark glasses enriched in iron with abundant spinel aggregates. Primary glasses contain significantly high zinc contents in comparison to the bulk of MSWI bottom ash. A strong spatial association between lead and iron has been observed in the cementing and encrusting admixture. EXAFS investigations indicate that lead co-precipitation within iron oxyhydroxides, or sorption on their surfaces, may be a main process in admixtures, whereas lead speciation is globally more complex in the MSWI bottom ash. There is therefore a reasonable convergence and complementariness between SIMS and EXAFS methods despite their strong methodological differences. The mineralogical heterogeneity of the admixtures occurs at a very fine spatial scale which may lead, for instance, to the erroneous interpretation that lead is co-precipitated within calcite rather than adsorbed on iron oxyhydroxides. The high specific surface of the admixture implies a great reactivity with fluids during leach tests. However, iron oxyhydroxides are generally stable under subsurface environments and their long-term containment of these metals should therefore be preserved in the road basement. SEM-EDS and SIMS analyses of MSWI bottom ash sampled in a road test-site after ten years are currently in progress to assess this hypothesis.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Our colleagues S Liorzou and M Thiry (EMP) are gratefully acknowledged for the XRD analyses, S Bassot (IRSN) for the BET measurements, E Tinseau (IRSN) and Patrice Delalain (INERIS) for fruitful discussions, O Proux and J-L Hazemann in the charge of the FAME beamline (ESRF-Grenoble) for the precious help during EXAFS measurement. An anonymous reviewer is also gratefully acknowledged for the constructive comments. This study is the SIEMPAF scientific contribution no 24.

## REFERENCES

Bargar, J R, Brown Jr, G E and Parks, G A, 1997. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 61:2639-2652.

Chaspoul, F R, Le Droguene, M F, Barban, G, Rose, J C and Gallice, P M, 2007. A role for adsorption in lead leachability from MSWI bottom ASH, *Waste Management*, doi:10.1016/j.wasman.2007.07.005.

De Windt, L, Badreddine, R and Lagneau, V, 2007. Long-term reactive transport modelling of stabilised/solidified waste: From dynamic leaching tests to disposal scenarios, *Journal of Hazardous Materials,* 139:529-536.

Ettler, V, Legendre, O, Bodénan, F and Touray, J C, 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Príbram, Czech Republic, *The Canadian Mineralogist,* 39:873-888.

Eusden, J D, Eighmy, T T, Hockert, K, Holland, E and Marsella, K, 1999. Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash, *Applied Geochemistry,* 14:1073-1091.

Gislason, H, Sigurdur, R and Oelkers, E, 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 67:3817-3832.

Hjelmar, O, Holm, J and Crillesen, K, 2007. Utilisation of MSWI bottom ash as sub-base in road construction: First results from a large-scale test site, *Journal of Hazardous Materials,* 137:471-480.

Jeong, S M, Osako, M and Kim, Y J, 2005. Utilizing a database to interpret leaching characteristics of lead from bottom ash of municipal solid waste of incinerators, *Waste Management,* 25:694-701.

Kosson, D S, van der Sloot, H A and Eighmy, T T, 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues, *Journal of Hazardous materials,* 47:43-75.

Manceau, A and Calas, G, 1986. Nickel-bearing clay-minerals. 2. Intracrystalline distribution of nickel – An X-ray absorption study, *Clay Mineralogy,* 21:341-360.

McRae, N D, 1995. Secondary-ion mass spectrometry and geology, *Canadian Mineralogist,* 33:219-236.

Meima, J A and Comans, R N J, 1999. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering, *Applied Geochemistry,* 14:159-171.

Parsons, M B, Bird, D K, Einaudi, M T and Alpers, C N, 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, (California), *Applied Geochemistry,* 16:1567-1593.

Sano, Y, Terada, K and Fukuoka, T, 2002. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: Lack of matrix dependency, *Chemical Geology,* 184:217-230.

Speiser, C, Baumann, T and Niessner, R, 2000. Morphological and chemical characterization of calcium-hydrate phases formed in alteration processes of deposited municipal solid waste incinerator bottom ash, *Environmental Sciences and Technology,* 34:5030-5037.

Zevenbergen, C, van der Wood, T, Bradley, J P, van der Broeck, P F C W, Orbons, A J and Van Reeuwijk, L P, 1994. Morphological and chemical properties of MSWI bottom ash with respect to the glassy constituent, *Hazardous Waste and Hazardous Materials,* 11:371-383.

*E.3 D.Dabo, L. Raimbault, R. Badreddine, P. Chaurand, J. Rose, L. De Windt (2008). Characterisation of glassy and heterogeneous cementing phases of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash. 9th International Congress for Applied Mineralogy, ICAM, Brisbane (Australia), pp. 95-100. (in preparation for Canadian Mineralogist)*

## E.4 D.Dabo, L. De Windt, S. Lidelöw, R. Badreddine, A. Lagerkvist. Reactive transport modeling of MSWI bottom ash evolution in road basement, Hérouville (France) and Dåva (Sweden) sites, in preparation for Waste Management

Afin d'officialiser la collaboration entre l'université de Luleå et l'école des Mines de Paris, nous somme en train de préparer l'article suivant dédié à la modélisation des deux sites expérimentaux (chapitre 6), article qui sera soumis à Waste Management.

# Reactive transport modeling of MSWI bottom ash evolution in road basement, Hérouville (France) and Dåva (Sweden) sites

D. Dabo[a,c], L. De Windt[a], S. Lidelöw[b], R. Badreddine[c], A. Lagerkvist[b]

[a] *Ecole des Mines de Paris, Hydrodynamic reaction Group, 77305 Fontainebleau Cédex, France*
[b] *Luleå University of Technology, Division of Waste Science and Technology, SE-971 87 Luleå, Sweden*
[c] *INERIS, Wastes and Contaminated Sites Unit, 60550 Verneuil-en-Halatte (France)*

*In preparation for Waste Management*

**Abstract**

The recycling of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash as aggregates for road basement requires to better characterize their impact on soil and water local resources over a timescale of many decades. A common reactive transport model is applied to the Hérouville (France) and Dåva (Sweden) pilot roads whose leachate emissions have been sampled during 10 and 6 years, respectively. The model considers simultaneously the hydrodynamic processes (rain water infiltration, advective and diffusive transport), the ageing by carbonation processes, the mineralogical evolution and the leachate chemistry (major elements and trace metals such as Al, Ba, Cu, Pb). Similarities and discrepancies with respect to the leachate emission and mineralogical evolution of both sites are analyzed. Edge effects are shown to be important in both sites with an emphasis of carbonation and release of the non reactive elements (Na, Cl and dissolved organic matter). The evolution of pH is well simulated according to the successive dissolution of four main pH-buffering minerals (portlandite, CSH, ettringite and, finally, calcite). The agreement between the experimental data and the modeling results is good (Ba, Cl, Cu, Na) to fair (Al, Ca, Si, $SO_4$) for both the major and trace elements. Based on a solubility-controlled mechanism, the calculated Pb release is globally overestimated.

**Keywords:** aggregate, bottom ash, environmental impact, geochemical modeling, reactive transport, waste recycling

## 1. Introduction

The recycling of municipal solid waste of incineration (MSWI) bottom ash as aggregates for road basement requires to better characterize their impact on soil and water local resources over a timescale of many decades. A few reliable field data obtained in long-term large scale experimentations are now available for supporting environmental impact assessment of such recycling scenarios (e.g. Lidelöw et al., 2006; Hjelmar et al., 2007, Dabo et al., 2008). The intrinsic mineralogical heterogeneity of the material as well as the variability in the climatic events, especially the rain water infiltration regime, make difficult the interpretation of the leachate data obtained on these pilot sites. Statistical analysis of the leachate have performed by Lidelöw et al. (2006). Apul et al. (2007) provided for a modeling of hydrology and reactive transport in roads, but the complexity of the chemical processes were reduced to a set of Kd parameters only. Geochemical modeling studies have been published on MSWI bottom ash weathering in heap or landfill (Johnson et al.,1999; Guyonnet et al., 2007), but such configurations significantly differ from a road basement.

The aim of this paper is to build a reactive transport model, taking into account the detailed evolution of the chemistry and mineralogy of the MSWI bottom ash, and to apply it to two pilot-site projects developed independently: the Hérouville French site followed during 10 years (Drouadaine and Badreddine, 2003; Dabo et al., 2008) and the Dåva Swedish site followed during 6 years (Lidelöw et al., 2006). Modeling can help to identify and discriminate between the main hydrodynamic and geochemical driving forces, i.e. to give some insights in the release mechanisms and their evolution with time. Reactive transport modeling can also be used as a more relevant alternative to the classical codes used for estimating environmental impact and based on the Kd approach.

The model considers simultaneously the hydrodynamic processes (rain water infiltration with edge effects), the ageing by carbonation processes, the mineralogical evolution and the leachate chemistry (major elements and trace metals such as Al, Ba, Cu, Pb). For sake of progressing step by step, dissolution/precipitation of solid phases, acid/base and complexation aqueous reactions, sorption processes are taken into account but not the redox reactions. Similarities and discrepancies with respect to the leachate emission and mineralogical evolution of both sites are analyzed and the degree of "operationality" of the model is evaluated.

## 2. The modeling approach

### *2.1 Reactive transport processes*

All the calculations were done with the reactive transport code HYTEC (van der Lee et al., 2003). This numerical code simulates advective and diffusive transport of solutes in a porous media, under saturated and unsaturated conditions, and the chemical reactions at equilibrium or with kinetic control. Transport is coupled to chemistry according to the following equation:

$$\frac{\partial \omega c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( Dd \nabla c_i - c_i U \right) - \frac{\partial \omega \overline{c}_i}{\partial t} \quad (1)$$

where the dispersive/diffusive coefficient, Dd = De + α U. The term De is the effective diffusion coefficient, α the dispersivity, U the Darcy velocity, ω is the porosity, $c_i$ and $\overline{c}_i$ are the mobile and immobile concentrations of a element per unit volume of solution respectively. The fixed or solid fraction is evaluated by the chemical calculations, whereas the aqueous fraction is a function of the transport processes only. From a numerical point of view, chemistry and transport are coupled through a sequential iterative algorithm. Chemistry is solved by the basis component method according to an improved Newton-Raphson algorithm. The flow and transport module is based on the representative elementary volume (REV) approach with finite volume calculation.

*2.2 Thermodynamic database*

The thermodynamic database of reference was MINTEQ (Allison, 1990), with additional data for cement-type phases. The analysis of the saturation indices was made with the full database, while a reduced set of mineral was selected for the reactive transport calculations (see Table 1). The Dzombak-Morel surface complexation data were taken into account to simulate metal sorption on goethite (see Table 2). The B-dot model was used for activity correction.

*2.3 The geochemical model for the MSWI bottom ashes*

The MSWI bottom ash of Dåva originates from a power plant mainly fueled with MSW and small fractions of sorted industrial wastes such as wood, rubber and plastic. Prior to utilization, the bottom ash was screened to remove magnetic material and particles >50 mm, and then stored outdoors for 6 months. By comparison, metallic aluminum was also removed in addition to magnetic materials from the Hérouville bottom ash. Storage was shorter (less than 3 months) and the degree of maturation lower. For instance, the pH measured in compliance leaching tests (L/S=10) is equal to 12.3 for the Hérouville ash but 10.5 for the Dåva ash.

The geochemical model of the MSWI bottom ash was built on: i) mineralogical considerations, from XRD and SEM analysis of the Hérouville ash but also a literature review, ii) batch experiments, iii) calculated saturation indices and plots of leachate data on solubility diagrams.

Table 3 gives the reactive minerals of the MSWI bottom ashes in its initial state taken into account in the reactive transport calculations. The proportions of these main minerals are "semi-quantitative". The content in halite, sylvite and portlandite are deduced from the batch experiments. The balance between gypsum (equivalently, anhydrite) and ettringite varies with a predominance of ettringite, field data modeling was better assuming a low content in gypsum. Calcium silicate hydrate (CSH) are not detectable by XRD but are often mentioned in the literature as a product of the MSWI oxide hydration process and can be observed in SEM. The modeling of quenched glass dissolution leads to CSH precipitation too. They should be considered as possible phases useful for a simplified modeling of the pH transient stage typical of MSWI hydrolysis (pH about 10 - 11.5). Quartz (12.5%) and relic glass such as bottles (25%) are assumed to be non reactive in the calculations in a first approximation.

The distribution and speciation of the metallic pollutants within the bottom ash are very wide (native metal, oxide, substitution in CSH, sorption on goethite). Therefore, as a first approach, metals are introduced in the modeling as oxide (Cu, Pb, Zn), (hydr)oxide (Fe), hydroxy-sulfate (Al) or sulfate (Ba). These phases are assumed as possible secondary phases controlling the metal solubility and their content is arbitrarily set to a trace level (0.1% in weight). Sorption on the goethite surface is also introduced as an option in the modeling.

The characteristic time of dissolution and precipitation of the minerals introduced in Table 3 is sufficiently short as to consider thermodynamic equilibrium in a first approach for sake of simplicity. Indeed, thermodynamic equilibrium modeling relies on thermodynamic formation constant only whereas kinetics requires additional parameters such as intrinsic rate constant, specific surface and its evolution with time, and catalytic or inhibiting factors. The kinetics of quenched glass, microcline and pseudo-wollastonite is not considered in the base model but was investigated as an option of the calculations.

**3. Hydrodynamic modeling**

*3.1 Configuration and hydrodynamic parameters*

The Hérouville test site consists of a small road characterized by a low traffic, about 10 vehicles per day, built in 1997 in the Parisian region (France). The road is 4 m wide and 20 m long and contains a 25 cm thick subbase layer of MSWI bottom ash covered by a 15 cm thick, slightly permeable, bitumen which does not present any significant cracks after 10 years. The bottom of the ash layer stands on an impermeable geomembrane. The road itself is embedded in a calcareous/clayey soil. The Dåva experimental road was built in 2001, close to the city of Umeå in the Northern part of Sweden, and is mainly used by trucks for transport of incineration residues. The test road is 7 m wide and 80 m long. A 0.4 m thick layer of bottom ash is sandwiched between an asphalt cover and a sandy subgrade layer of 0.4 m. The slopes of the road were built with the same bottom ash without any cover. More details on the collection system and the sampling protocol are given in Dabo et al. (2008) and Lidelöw (2007), for the Hérouville and Dåva sites respectively. Fig. 2 shows the HYTEC grids used as a simplification of geometry of the two test roads. A full cross section is required for modeling the Hérouville site due to the asymmetric location of the sampling system (at the right-hand side of the road) which generates a dissymmetric water flow. Half a cross section is only needed for the Dåva road.

The hydrodynamic parameters considered in the reactive transport calculations are reported in Table 4. The hydraulic conductivity at water saturation has been estimated *in situ* at Hérouville (after removal of the asphalt cover). The other parameters were not determined but set within the range of data given in the scientific and technical literature. The same hydrodynamic parameters were assigned to the Hérouville bottom ash in lack of specific measures. It is worthy noting that the effective porosity of Hérouville corresponds to a water saturation state of 50 %, excepted along the geomembrane where the ash were found to be close to water saturation (porosity around 30%). Circulation along the geomembrane seems to act as a preferential flow pathway in the Hérouville test road.

By simplicity, the calculations were performed assuming water saturated condition with rain water infiltration as boundary conditions. The average annual values of the effective rain water infiltration (runoff subtracted) through the asphalt covers and the slope were fitted on the chloride release profiles. A detailed unsaturated modeling of the Hérouville site was not performed. Such a refinement is complex and costly in terms of computer time. It is also not necessary since the experimental chloride profiles have been sampled every two weeks only. The MSWI bottom ash were saturated by rainwater when the road was built at Hérouville and an initial “gravitational” release of water was noticed during the first weeks. This process has been taken into account in the modeling. Temperature is fixed to 20 C in all the calculations.

*3.2 Release of chloride*

Fig. 2 shows the calculated Darcy flow fields within the test roads. The runoff at the surface of the asphalt covers goes towards the lateral soil (Hérouville) or the ditch (Dåva). The maximum water infiltration is calculated at the uncovered slopes of the Dåva road. A moderate water infiltration takes place at the road edges at Hérouville and is further canalized by the geomembrane towards the collector.

Fig. 3 shows the calculated distribution of chloride concentration within the test roads after 3 years of evolution. The release of chloride is globally slow inside the road, which is protected by the asphalt cover. The leaching of chloride is more efficient in the uncovered slopes at Dåva. The evolution with time of chloride concentration at the sampling points of the test roads is also reported in Fig. 3. The chloride profile is correctly fitted in both sites, with a faster decrease in the uncovered slopes at Luleå.

**4. Reactive transport modeling**

*4.1 Initial pore water chemistry*

The calculated initial state of the pore water chemistry is given in Table 5 for the two MSWI bottom ashes. The pH of the Hérouville bottom ash is high (pH = 12.4) and clearly buffered by portlandite. The pH of the Umeå pore water is significantly lower, about 10.8, and is buffered by the CSH phases not portlandite. Many metals are stabilized in solution as hydroxyl complexes. Cu is, however, essentially stabilized in solution by complexation with the dissolved organic matter. Sorption on goethite seems significant for Ca and Pb, and to a lesser extent Zn, but not for Ba and Cu.

*4.2 Evolution of pH with time*

The three main possible driving forces with respect to the long term bottom ash evolution are: i) the transport of dissolved species by rain water infiltration (as well as diffusion at the edges), ii) the neutralization of the alkalinity by reaction with carbon dioxide (either from atmosphere or microbial respiration) and iii) oxidation by atmospheric oxygen. A forth, but less intense, process is the slow hydrolysis of the glassy phases which is not considered in the present calculations.

Fig. 4 shows the evolution with time of pH at the sampling points in the two test roads. All the pH profiles are related to the carbonation process, which is simulated in the present modeling as a permanent input of $CO_2$ in the system fitted to the pH evolution. $CO_2$ input is assumed to be minimized in the road basement (first order rate of 5 mmol/dm$^3$/y) but more pronounced in the slope at Umeå (180 mmol/dm$^3$/y) and along the preferential flow pathway at Hérouville (30 mmol/dm$^3$/y).

As shown by the bottom graphs of Fig. 4, the pH profile of the bottom ash at Hérouville can be simulated according to the successive dissolution of four main pH-buffering minerals:

$$\text{portlandite} + H_2CO_3 \rightarrow \text{calcite} + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$\text{CSH } 1.1 + 1.1\,H_2CO_3 \rightarrow 1.1\,\text{calcite} + \text{chalcedony} + 2.2\,H_2O \quad (3)$$

$$\text{ettringite} + 3\ H_2CO_3 \rightarrow 3\ \text{calcite} + 3\ \text{gypsum} + 2\ Al(OH)_3(am) + 32\ H_2O \quad (4)$$

$$2\ \text{calcite} + H_2CO_3 \rightarrow 2\ Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- \quad (5)$$

These buffering processes have been reported in the literature of MSWI bottom weathering (e.g. Johnson et al., 1999; Meima and Commans, 1999). As shown in Fig. 4, the pH would remain constantly high without any $CO_2$ input.

The pH evolution of the Dåva leachate (Fig. 4) is characterized by a longer stabilization period around a pH value of 11, modeled in the present study by CSH 1.1 dissolution (buffering). Doubling the $CO_2$ input (denoted by the term "max. $CO_2$" in the graphs) eventually leads to a significant drop of pH. The complete depletion of CSH and ettringite occurs after 6 years of evolution in the slope.

The present modeling is relatively simple compared to the complexity and heterogeneity of the MSWI bottom ash layer. However, beside pH evolution, the main tendencies of the modeling are also relatively well supported by saturation indices of a selection of leachate representative of successive weathering stages, reported in Table 5. Portlandite is close to equilibrium at the early stage of the Hérouville leachate (pH = 12.4), CSH 1.1 and ettringite are close to equilibrium in the pH range 11.4 – 10.7 for both Hérouville and Dåva leachates, and finally calcite is the single pH-buffering mineral to remain at equilibrium at neutral pH (pH = 8 for Hérouville). The strong undersaturation of the Dåva leachate with respect to calcite at pH 7.8 is related to a very short residence time event, since calcite is present everywhere in the system and its kinetics of dissolution is fast.

*4.3 Release of the major elements*

Fig. 5 shows the evolution with time of the Na, Ca, $SiO_2$ and $SO_4$ concentrations in the leachates at the sampling points of the two test roads. The agreement between experimental data and modeling results is globally satisfactory, particularly during the first two years of evolution (the Ca concentration at Umeå makes exception).

The release of Na closely follows the release of Cl, that is to say essentially driven by hydrodynamics during the first years (transport of the initial NaCl dissolved content). There is a constant Na source on the long-term, which could be induced by the dissolution of quenched glasses.

The relatively high Ca concentrations calculated for the Hérouville leachate are linked to portlandite dissolution. After the depletion of portlandite, the calculated Ca concentration become controlled by CSH 1.1 and ettringite dissolutions. The calculated $SO_4$ concentration is controlled by ettringite, as long as the pH remains above 10, and by gypsum when pH drops to 8. The transformation of ettringite into calcite, gypsum and aluminum hydroxide in the MSWI bottom ashes is reported in Fig. 6. The dissolution of ettringite produces a step-like increase in Ca and $SO_4$ concentrations in an thermodynamic equilibrium approach. In field, the dissolution of ettringite may be more progressive due to kinetics constraints. Furthermore, ettringite is probably not the only buffering mineral at pH around 10 in reality. However, the possible control of ettringite on $SO_4$ (and Al) concentrations is fairly well supported by the plot of the leachate experimental data on the solubility diagrams of Fig. 7, and this for both Hérouville and Dåva.

The calculated concentration of the dissolved $SiO_2$ is controlled by CSH during the first years of evolution and then by quartz precipitation. Quartz has been identified as a secondary mineral

species inside weathered MSWI bottom ash and the Hérouville leachates seem to be close to equilibrium with quartz after 10 y (Table 5). A similar $SiO_2$ trend is obtained if quartz is substituted by chalcedony in the modeling.

*4.4 Release of the trace metals*

Fig. 8 shows the evolution with time of the Al, Ba, Cu and Pb concentrations in the leachates at the sampling points of the two test roads.

The agreement between the experimental data and the modeling results is globally fair for Al, expect at the beginning for pH above 12 in the Hérouville leachates. The Al concentration is controlled by the dissolution of ettringite in the modeling during the first years of evolution. When pH drops below 10, the precipitation of amorphous aluminum hydroxides (see also Fig. 6) lowers the Al concentrations in the leachates. This is relatively well corroborated by the saturation indices of the leachates not far from equilibrium with $Al(OH)_3$(am), given in Table 5, for pH below 10.

The agreement between the experimental data (only measured at Dåva) and the modeling is particularly good in the case of Ba. In the modeling, the Ba concentration is controlled by the solubility of barite whatever the pH. This assumption is clearly enforced by the saturation indices of the Dåva leachate, demonstrating of an equilibrium state with respect to barite (Table 5).

The dissolved organic matter of the MSWI bottom ashes is known to have a strong affinity for Cu. The dissolved organic matter was deduced from the dissolved organic carbon (DOC) experimental data. A very simple model was used to model Cu complexation by organic matter:

$$DOC^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow DOC{-}Cu, \log K = 18, \quad (6)$$

where the molecular weight of DOC is 700 g/mol, representative of fulvic acids which are responsible for Cu-binding in bottom ash (van Zoemeren and Comans, 2004). There is a good agreement between the experimental and the calculated releases of Cu. This release is clearly driven by the combination of transport by complexation with dissolved organic matter, which shows a decreasing profile similar to the Cl profile, and the equilibrium with tenorite. The latter mechanism becomes predominant on the long-term while the dissolved organic matter of the bottom ashes is depleted, which is supported by the saturation indices of the Hérouville and Dåva leachates with respect to tenorite (Table 5).

The modeling of Pb release at Hérouville is globally satisfactory compared to the experimental data, with a decrease of two orders of magnitude over the first two years of evolution (a similar trend is obtained for Zn). As shown in Fig. 9, the modeling indicates the successive precipitation of several Pb secondary minerals:

$$\text{litharge} + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2(s) \quad (7)$$

$$2\,Pb(OH)_2(s) + Cl^- \rightarrow Pb_2(OH)_3Cl + OH^- \quad (8)$$

$$Pb_2(OH)_3Cl + 2\,H_2CO_3 \rightarrow 2\,\text{cerussite} + 3\,H_2O + H^+ + Cl^- \quad (9)$$

However, the calculated concentration of Pb becomes ten times too high compared to the field data on the long-term even if Pb sorption on goethite is considered. By contrast to Hérouville, the

model completely fails to reproduce the Pb (and Zn) concentrations measured on the Dåva leachates. Pb release from the Dåva bottom ash is very low, whatever the pH, and is probably not driven by a solubility-controlled mechanism as assumed in the present modeling. This assumption is conservative with respect to environmental risk assessment since the calculated concentrations are systematically above the field data (i.e. maximized the dissolved Pb concentrations).

**5. Conclusions**

A common reactive transport model has been applied to the Hérouville (France) and Dåva (Sweden) pilot roads whose leachate emissions are representative of a road lifespan. The model considers simultaneously the hydrodynamic processes (rain water infiltration, advective and diffusive transport), the ageing by carbonation processes, the mineralogical evolution and the leachate chemistry (major elements and trace metals such as Al, Ba, Cu, Pb). The evolution of pH is well simulated according to the successive dissolution of four main pH-buffering minerals (portlandite, CSH, ettringite and, finally, calcite). The effect of temperature on pH should be further investigated however. The agreement between the experimental data and the modeling results is good (Ba, Cl, Cu, Na) to fair (Al, Ca, Si, $SO_4$) for both the major and trace elements. Based on a solubility-controlled mechanism, the calculated Pb release is globally overestimated. A more detailed primary source-term of Pb is required in combination with sorption processes. The evolution of the bottom ash under the asphalt cover remains limited, with bottom ash still alkaline. By contrast, edge effects are shown to be important in both sites with an emphasis of carbonation and release of the non reactive elements (Na, Cl and dissolved organic matter) in the slopes and lateral preferential pathways. The quantity of $CO_2$ dissolved in the percolating rain water is largely not sufficient as to explain the pH evolution and carbonation processes. However, the estimation and modeling of $CO_2$ input in the system either by gaseous diffusion from the atmosphere or microbial respiration is still a challenging process.

**References**

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J. 1990. MINTEQA2/PRODEF2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual, U.S. Environ. Prot. Agency, Athens (USA).

Apul, D.S., Gardner, K.H., Eighmy, T.T., 2007. Modeling hydrology and reactive transport in roads : The effect of cracks, the edge, and contaminant properties, Waste Manag. 27, 1465-1475.

Balistrieri, L., Murray, J.W., 1982, The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. Geoch. Cosmoch. Acta, 46, 1253-1265.

Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., Johnson, C.A., 2004. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cem. Concrete Res. 34, 341-348.

Bendtz, D., Flyhammar, P., Arm, M., Lyth, M., Sjöstrand K., Westberg, G., 2006. The accumulated effects of long–term leaching of MSW bottom ash in a sub-base layer in a test road. WASCON 2006 Proceed. (Belgrade), 791-802.

Bethke, C.M., 1996. Geochemical reaction modeling, Oxford University Press (New York, USA).

Bothe, J., Brown, P., 2004. PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23C. Cement Concr. Res. 34, 1057-1063.

Dabo, D., Badreddine, R., Drouadaine, I., De Windt, L., 2008. Evaluation of the environmental impact of MSWI bottom ash reused in road construction: a ten-year field experimentation, 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, WasteEng08, Patras (Greece), 8p.

Delville, N., 2004. Etude minéralogique et physico-chimique des mâchefers d'incinération des ordures ménagères en vue d'une utilisation en technique routière. Ph.D. thesis, Lab. Central Ponts et Chaussées (France).

De Windt, L., Badreddine, R., 2007. Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste, Waste Manag. 27, 1638-1647.

De Windt L., Badreddine R., Lagneau V., 2007. Long-term reactive transport modelling of stabilised/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios, J. Hazard. Mater. 139, 529-536.

Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2008. A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash, Appl. Geochem. 23, 1544-1562.

Drouadaine, I., Badreddine, R., 2003. Valorisation des MIOM en technique routière : évaluation de leur impact sur l'environnement par la réalisation d'une chaussée expérimentale, Déchets - Revue francophone de l'écologie industrielle n° spécial MIOM, 32 (in French).

Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modeling : Hydrous Ferric Oxide. Wiley (New York, USA).

Eusden, J.D., Eighmy, T.T., Hockert, K., Holland, E., Marsella, K., 1999. Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash, Appl. Geoch. 14, 1073-1091.

Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroural, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D., Baudron, J. C., 2002. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. Waste Manag. 22, 159–172.

Gislason, H., Sigurdur, R., Oelkers, E., 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature, Geoch. Cosmoch. Acta 67, 3817-3832.

Guyonnet, D., Bodénan, F., Brons-Laot, G., Burnol, A., Chateau, L., Crest, M., Méhu, J., Moszkowicz, P., Piantone, P., 2007. Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash, Waste Manag., in press.

Hjelmar, O., Holm, J., Crillesen, K., 2007. Utilisation of MSWI bottom ash as subbase in road construction : First results from a large-scale test site, J. Hazard. Mat. A137, 471-480.

Johnson, C.A., Kaeppeli, M., Brandenberger, S., Ulrich, A., Baumann, W. 1999. Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash: Part II. The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland, J. Cont. Hydr. 40, 239-259.

Knauss, K.G., Wolery, T.J. 1988. The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. Geochim. Cosmoch. Acta 52, 43-53.

Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Eighmy, T.T., 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues, J. Hazard. Mat. 47, 43-75.

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Comput. Geosc. 29, 265-275.

Lidelöw, S., Lagerkvist, A., 2006. Evaluation of leachate emissions from crushed rock and municipal solid waste incineration bottom ash used in road construction, Waste Manag. 27, 1356-1365.

Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1997. Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash, Environ. Sci. Technol. 31, 1269-1276.

Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1999. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering, Appl. Geoch. 14, 159-171.

Perkins, R., Palmer, C., 1999. Solubility of ettringite ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$) at 5-75°C. Geoch. Cosmoch. Acta 63, 1969-1980.

Piantone, P., Bodénan, F., Chatelet-Snidaro, L., 2004. Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash : implications for the modelling and trapping of heavy metals, Appl. Geoch. 19, 1891-1904.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm $pCO_2$. Chem. Geol. 217, 239-255.

Read, D., Glasser, F.P., Ayora, C., Guardiola, M.P., Sneyers, A., 2001. Mineralogical and microstructural changes accompanying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland cement. Adv. Cement Res. 13, 175-183.

Speiser, C., Baumann, T., Niessner, R., 2000. Morphological and chemical characterization of calcium-hydrate phases formed in alteration processes of deposited municipal solid waste incinerator bottom ash, Environ. Sci. Technol. 34, 5030-5037.

Stronach, S.A., Glasser, F.P., 1997. Modeling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the $CaO-SiO_2-H_2O$ systems at 25°C: $Na^+$, $K^+$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ and $CO_3^{2-}$. Adv. Cement Res. 9, 167-181.

Zevenbergen, C., van der Wood, T., Bradley, J.P., van der Broeck, P.F.C.W., Orbons, A.J., Van Reeuwijk, L.P., 1994. Morphological and Chemical Properties of MSWI Bottom Ash with Respect to the Glassy Constituent, Hazard. Waste Hazard. Mater. 11, 371-383.

Steefel, C.I., Lichtner P.C., 1998. Multicomponent transport in discrete fractures. II : Infiltration of hyperalkaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analogue site. J. Hydr. 209, 200-224.

Wolery, T., 1992. EQ3/6. A software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0). Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory, USA.

van Zoemeren, A., Comans, R. N. J., 2004. Contribution of natural organic matter to copper leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash, Environ. Sc. Techn. 38, 3927–3932.

Table 1. Thermodynamic equilibrium constants of the minerals considered in the reactive transport calculations.

| Mineral | Reaction of formation | LogK (25 °C) | Ref. |
|---|---|---|---|
| Amorphous $Al(OH)_3$ | $Al^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Al(OH)_3\ (am) + 3\ H^+$ | -10.4 | [a] |
| Calcite | $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ | 8.5 | [a] |
| Chalcedony | $H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2O$ | 3.5 | [a] |
| CSH 0.8 | $0.8\ Ca^{2+} + H_4SiO_4 - 0.4\ H_2O \rightarrow CSH\ 0.8 + 1.6\ H^+$ | -11.1 | [b] |
| CSH 1.1 | $1.1\ Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 0.2\ H_2O \rightarrow CSH\ 1.1 + 2.2\ H^+$ | -16.7 | [b] |
| CSH 1.8 | $1.8\ Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 1.6\ H_2O \rightarrow CSH\ 1.7 + 3.6\ H^+$ | -32.6 | [b] |
| Ettringite | $2\ Al^{3+} + 6\ Ca^{2+} + 3\ SO_4^{2-} + 38\ H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}{:}26H_2O + 12\ H^+$ | -56.9 | [c] |
| Friedel's salt | $4\ Ca^{2+} + 2\ Al^{3+} + 2\ Cl^- + 16\ H_2O \rightarrow Ca_4Al_2Cl_2(OH)_{12}{:}4H_2O + 12\ H^+$ | -73.0 | [d] |
| Goethite | $Fe^{3+} + 2\ H_2O \rightarrow FeOOH + 3\ H^+$ | -0.5 | [a] |
| Gypsum | $Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow CaSO_4{:}2H_2O$ | 4.9 | [a] |
| Halite | $Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$ | -1.6 | [a] |
| Monosulfoaluminate | $2\ Al^{3+} + 4\ Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 12\ H_2O \rightarrow Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12} + 12\ H^+$ | -73.0 | [e] |
| Portlandite | $Ca^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\ H^+$ | -22.7 | [a] |
| Quartz | $H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2O$ | 4.0 | [a] |
| PseudoWollastonite | $Ca^{2+} + H_4SiO_4 - H_2O \rightarrow CaSiO_3 + 2\ H^+$ | -13.9 | [a] |
| Sylvite | $K^+ + Cl^- \rightarrow KCl$ | -0.9 | [f] |
| | | | |
| Anglesite | $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ | 7.8 | [a] |
| Barite | $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ | 10.0 | [a] |
| Cerussite | $Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3$ | 13.1 | [a] |
| $CuCO_3$ | $Cu^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CuCO_3$ | 9.6 | [a] |
| $Cu(OH)_2$ | $Cu^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + 2\ H^+$ | -8.6 | [a] |
| Hydrocerussite | $3\ Pb^{2+} + 2\ CO_3^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 2\ H^+$ | 17.5 | [a] |
| Hydrozincite | $5\ Zn^{2+} + 2\ CO_3^{2-} + 6\ H_2O \rightarrow Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 + 6\ H^+$ | -9.7 | [f] |
| Litharge | $Pb^{2+} + H_2O \rightarrow PbO_2 + 2\ H^+$ | -12.7 | [a] |
| Malachite | $2\ Cu^{2+} + CO_3^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2 + 2\ H^+$ | 5.2 | [a] |
| $Pb(OH)_2$ | $Pb^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 + 2\ H^+$ | -11.0 | [g] |
| $Pb_2(OH)_3Cl$ | $2\ Pb^{2+} + Cl^- + 3\ H_2O \rightarrow Pb_2(OH)_3Cl + 3\ H^+$ | -8.8 | [a] |
| Tenorite | $Cu^{2+} + H_2O \rightarrow CuO + 2\ H^+$ | -7.6 | [a] |
| Zincite | $Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnO + 2\ H^+$ | -11.1 | [a] |
| Witherite | $Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$ | 8.6 | [a] |

[a] MINTEQ, Allison et al. (1991), [b] fit from Stronach and Glasser (1997), [c] Perkins and Palmer (1999), [d] Bothe and Brown (2004), [e] Damidot and Glasser (1993), [f] , EQ3/6, Wolery (1992), [g] Adjusted LogK from the Hatches database (see subsection xxx).
(1) Minerals modeled by kinetic dissolution rates in the calculations.

Table 2
Thermodynamic equilibrium constants of the surface complexation reactions considered for sorption on goethite.

| Reaction of formation | Log K (25°C) | Ref. |
|---|---|---|
| $Fe_1\text{-}OH + H^+ \rightarrow Fe_1\text{-}OH_2^+$ | 7.3 | [a] |
| $Fe_1\text{-}OH \rightarrow Fe_1\text{-}O^- + H^+$ | -8.9 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH + H^+ \rightarrow Fe_2\text{-}OH_2^+$ | 7.3 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH \rightarrow Fe_2\text{-}O^- + H^+$ | -8.9 | [a] |
| | | |
| $Fe_1\text{-}OH + Ba^{2+} \rightarrow Fe_1\text{-}OHBa^{2+}$ | 5.5 | [a] |
| $Fe_1\text{-}OH + Ca^{2+} \rightarrow Fe_1\text{-}OHCa^{2+}$ | 5.0 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH + Ca^{2+} \rightarrow Fe_2\text{-}OCa^+ + H^+$ | -5.9 | [a] |
| $Fe_1\text{-}OH + Cu^{2+} \rightarrow Fe_1\text{-}OCu^+ + H^+$ | 2.9 | [a] |
| $Fe_1\text{-}OH + Pb^{2+} \rightarrow Fe_1\text{-}OPb^+ + H^+$ | 4.7 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH + Pb^{2+} \rightarrow Fe_2\text{-}OPb^+ + H^+$ | -1.8 | [b] |
| $Fe_1\text{-}OH + Zn^{2+} \rightarrow Fe_1\text{-}OZn^+ + H^+$ | 1.0 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH + Zn^{2+} \rightarrow Fe_2\text{-}OZn^+ + H^+$ | -2.0 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Fe_2\text{-}SO_4^- + H_2O$ | 7.8 | [a] |
| $Fe_2\text{-}OH + SO_4^{2-} \rightarrow Fe_2\text{-}OHSO_4^{2-}$ | 0.8 | [a] |
| | | |
| Site density $Fe_1\text{-}OH = 9\times10^{-8}$ mol/m$^2$ | | [a] |
| Site density $Fe_2\text{-}OH = 3.75\times10^{-6}$ mol/m$^2$ | | [a] |

[a] Dzombak et Morel (1990), [b] Balistrieri (1982).

Table 3
Reactive initial minerals(1) of the MSWI bottom ashes taken into account in the reactive transport calculations.

| *Weight content* | Hérouville | | Dåva |
|---|---|---|---|
| *[% of dry material]* | base model | with glass | base model |
| *Thermodynamic equilibrium* | | | |
| Calcite | 12.5 | 12.5 | 12.5 |
| CSH | 3 | 3 | 3 |
| Ettringite | 6 | 6 | 6 |
| Goethite | 2 | 2 | 2 |
| Gypsum | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Halite | 0.4 | 0.4 | 0.6 |
| Portlandite | 1 | 1 | no |
| Sylvite | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Barite | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Litharge | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Tenorite | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Zincite | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| *Kinetics* | | | |
| Microcline | no | 6 | no |
| Glass - reactive | no | 12.5 | no |
| Pseudo wollastonite | no | 12.5 | no |

(1) Quartz (12.5%) and relic glass such as bottles (25%) are assumed to be non reactive in the calculations. (2) Metallic pollutants are introduced in the modeling as oxide (Cu, Pb, Zn), (hydr)oxide (Fe), hydroxy-sulfate (Al) or sulfate (Ba).

Table 4
Hydrodynamic parameters considered in the reactive transport calculations.

| | Effective porosity ω [%] | Hydraulic conductivity K [m/s] | Pore diffusion coefficient $D_p$ [$m^2$/s] |
|---|---|---|---|
| Hérouville | | | |
| Asphalt | 1 | $2x10^{-7}$ | $10^{-13}$ |
| MSWI BA | 16 | $5x10^{-6}$ | $10^{-10}$ |
| MSWI BA pathway | 32 | $10^{-3}$ | $10^{-9}$ |
| | | | |
| Dåva | | | |
| Asphalt | 1 | $5x10^{-6}$ | $10^{-13}$ |
| MSWI BA | 30 | $10^{-5}$ | $10^{-9}$ |
| Sub-base | 30 | $10^{-5}$ | $10^{-9}$ |

Table 5.
Calculated initial chemistry of the pore water of the MSWI bottom ashes.

| | Total conc. [mg/L] Hérouville | Dåva | Common dominant species |
|---|---|---|---|
| Temperature | 25 °C | 25 °C | |
| Porosity | 32 % | 30 % | |
| | | | |
| *Dissolved species* | | | |
| pH | 12.4 | 10.8 | |
| Al | 0.0001 | 70 | $Al(OH)_4^-$ |
| Ba | 0.025 | 0.1 | $Ba^{2+}$ |
| Ca | 1 115 | 205 | $Ca^{2+}$ |
| Cu, no DOC | | 0.05 | $Cu(OH)_2$ |
| with DOC | 14 | 8 | $Cu(DOC)_n$ |
| Fe | 0.0001 | $5x10^{-6}$ | $Fe(OH)_4^-$ |
| K | 1 890 | 1 730 | $K^+$ |
| Na | 4 720 | 7 080 | $Na^+$ |
| Pb | 6 | 0.05 | $Pb(OH)_3^-$ |
| Zn | 3 | 0.2 | $Zn(OH)_3^-$ |
| DOC | 250 | 90 | - |
| $CO_3$ | 0.5 | 2 | $CaCO_3$ |
| $SiO_2$ | 2.5 | 120 | $H_3SiO_4^-$ |
| Cl | 8 990 | 12 490 | $Cl^-$ |
| $SO_4$ | 1 115 | 390 | $SO_4^{2-}$ |
| | | | |
| *Sorbed species* | | | |
| Ba | 0.0001 | 0.0003 | $Fe_1$-$OHBa^{2+}$ |
| Ca | 515 | 365 | $Fe_2$-$OCa^+$ |
| Cu | $5x10^{-5}$ | 0.001 | $Fe_1$-$OCu^+$ |
| Pb | 18 | 75 | $Fe_1$-$OPb^+$ |
| Zn | 0.002 | 0.2 | $Fe_1$-$OZn^+$ |
| $SO_4$ | 0.0005 | 0.3 | $Fe_2$-$OHSO_4^{2-}$ |

Table 6
Evolution of the calculated saturation indices for a selection of leachate representative of successive weathering stages. The figures written in italic indicate that the mineral is close to the saturation state (in equilibrium).

| | Hérouville test road | | | | Dåva test road (slope) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Time | 01/07/97 | 19/05/98 | 16/06/98 | 10 y | 13 d | 251 d | 6 y |
| pH | 12.4 | 11.4 | 9.2 | 7.6 | 11.1 | 10.7 | 7.8 |
| Calcite | *0.0* | *0.0* | *0.0* | *0.1* | *0.2* | *0.4* | -1.5 |
| CSH 0.8 | -0.6 | -0.9 | - | -5.1 | - | - | - |
| CSH 1.1 | *0.6* | *-0.1* | - | -7.0 | - | - | - |
| CSH 1.8 | 0.5 | -1.8 | - | -14.2 | - | - | - |
| Portlandite | *-0.1* | -2.4 | -7.0 | -10.5 | - | - | - |
| Gehlenite | -6.4 | -7.7 | - | -17.2 | - | - | - |
| P-wollastonite | 1.2 | 0.7 | - | -5.7 | - | - | - |
| Quartz | -3.5 | -1.7 | - | *0.1* | - | - | - |
| $Al(OH)_3$ | -3.9 | -3.2 | *-0.3* | *-0.5* | -1.6 | 0.9 | *-0.4* |
| Ettringite | 6.3 | *0.2* | -7.4 | -16.7 | *2.0* | *0.3* | -17.6 |
| (normalized) | *(1.0)* | *(0.0)* | (-1.2) | (-2.8) | *(0.3)* | *(0.0)* | (-2.9) |
| Gibbsite | -2.3 | -1.6 | 1.3 | 1.1 | *0.1* | 0.9 | 1.2 |
| Gypsum | -0.9 | -1.2 | -1.0 | -0.6 | -0.9 | -1.0 | -1.4 |
| Barite | - | - | - | - | *0.2* | *-0.1* | *0.2* |
| Cerussite | -7.1 | -4.9 | *0.1* | -2.1 | -5.7 | -4.2 | -3.6 |
| Litharge | -1.9 | -2.0 | -1.6 | -7.5 | -3.9 | -3.5 | -6.8 |
| $Pb(OH)_2(s)$ | -0.1 | *0.2* | *0.2* | -5.4 | -2.1 | -1.6 | -5.0 |
| $Pb_2(OH)_3Cl$ | -1.1 | -0.8 | 2.0 | -8.2 | -2.7 | -2.4 | -7.2 |
| Tenorite | 2.1 | 1.6 | 1.4 | *0.2* | 1.6 | 1.0 | *-0.3* |

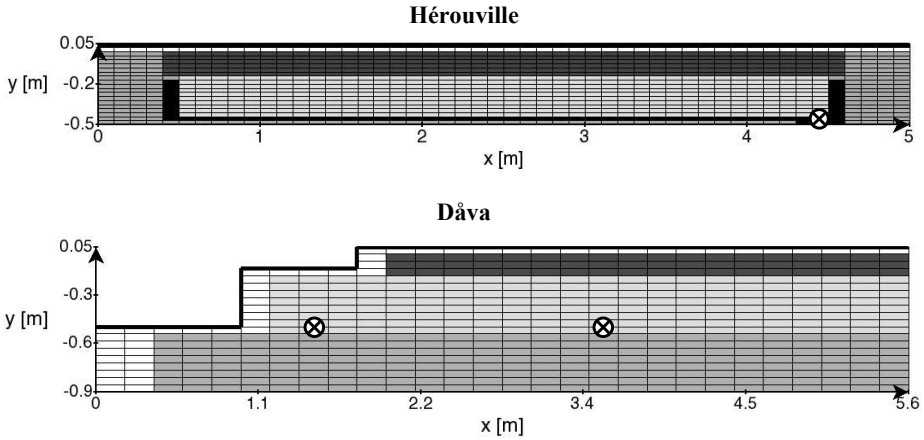


Fig. 1. Modeling grids of the test roads. The time profiles are calculated at the sampling points referenced by the symbol ⊗. The configuration of the Hérouville test road is asymmetric, which requires to consider the whole cross section, while half a cross section is only needed for the Dåva test road. The grid nodes in dark grey stand for the asphalt cover, in medium grey for the lateral soil (Hérouville) or the sub-base layer (Dåva), in light grey for the MSWI bottom ash layer, in black for the geomembrane (Hérouville). The black upper thick line stands for the boundary condition of rain water infiltration and the grid nodes in white are useful to simulate the partial run-off of rain water at the surface.

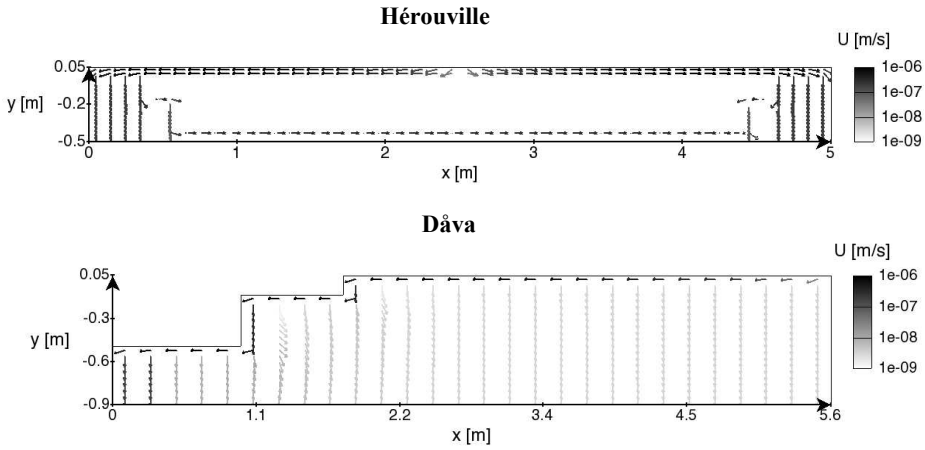


Fig. 2. Calculated Darcy flow fields within the test roads. The upper vectors correspond to water run off at the surface of the asphalt towards the lateral soil (Hérouville) or the ditch (Dåva). The maximum rain water infiltration in the MSWI bottom ash layers occurs through the uncovered slope at the Dåva test road. A moderate water infiltration takes place at the road edges at Hérouville and is further canalized by the geomembrane towards the sampling well.

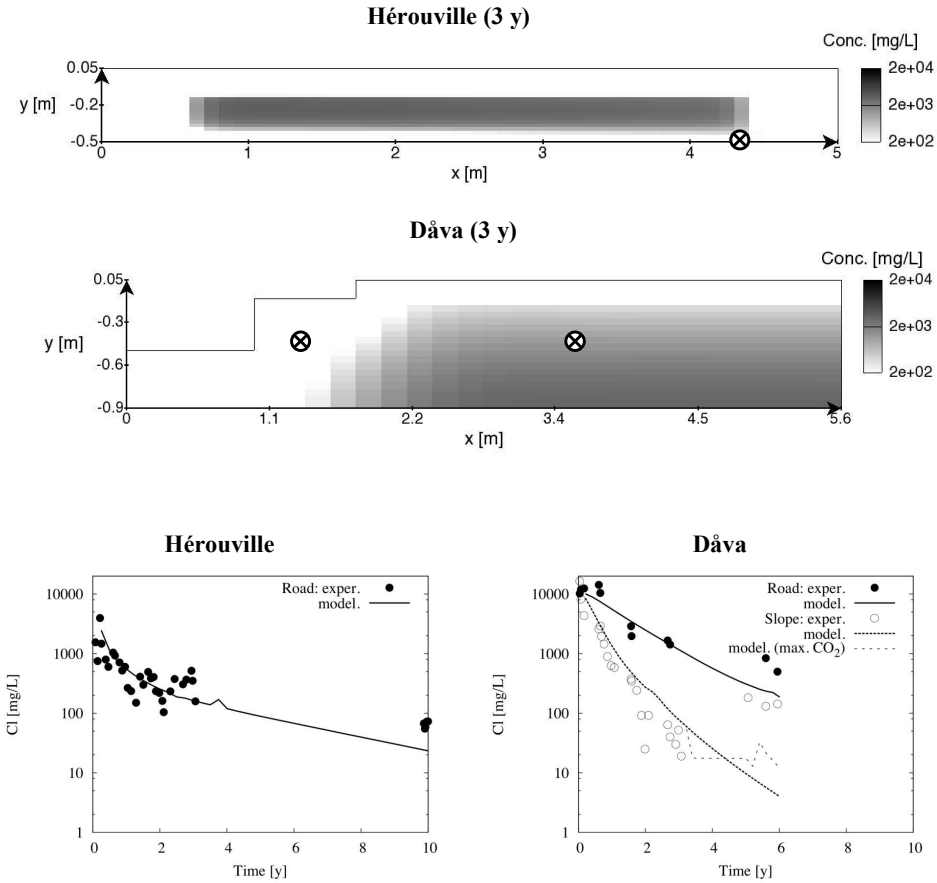


Fig. 3. Top: calculated distribution of chloride concentration within the test roads after 3 years of evolution. Bottom: evolution with time of chloride concentration at the sampling points (symbol ⊗) of the test roads.

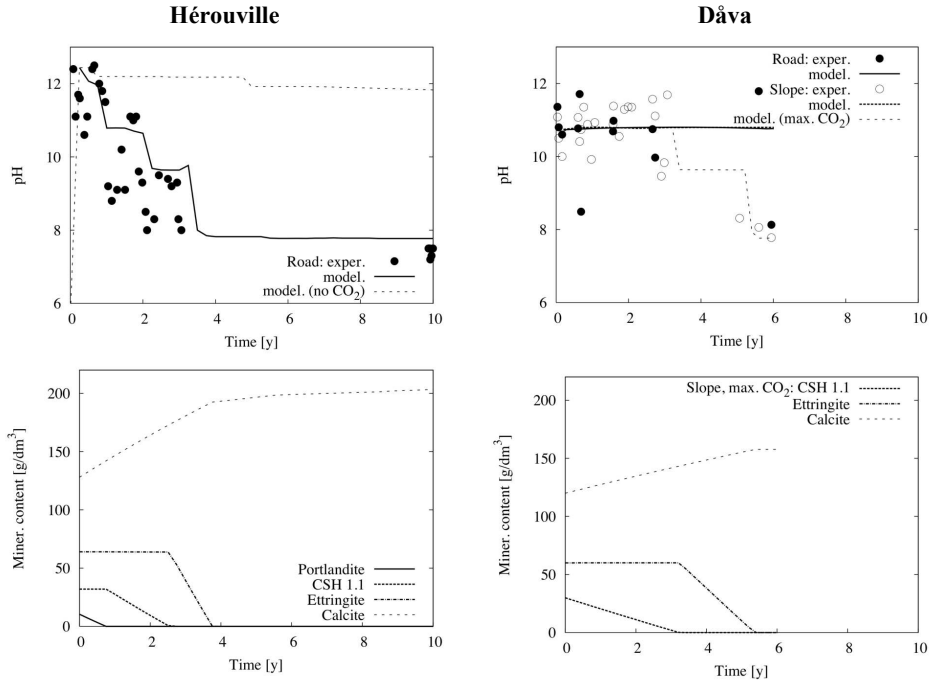


Fig. 4. Top: evolution with time of the pH at the sampling points (symbol ⊗ of Fig. 1) of the test roads, considering or not an external input of carbon dioxide in the MSWI bottom ash layers. Bottom: evolution with time of the pH-buffering minerals of the MSWI bottom ashes, located close to the sampling point at Hérouville and in the slope sampling point at Dåva.

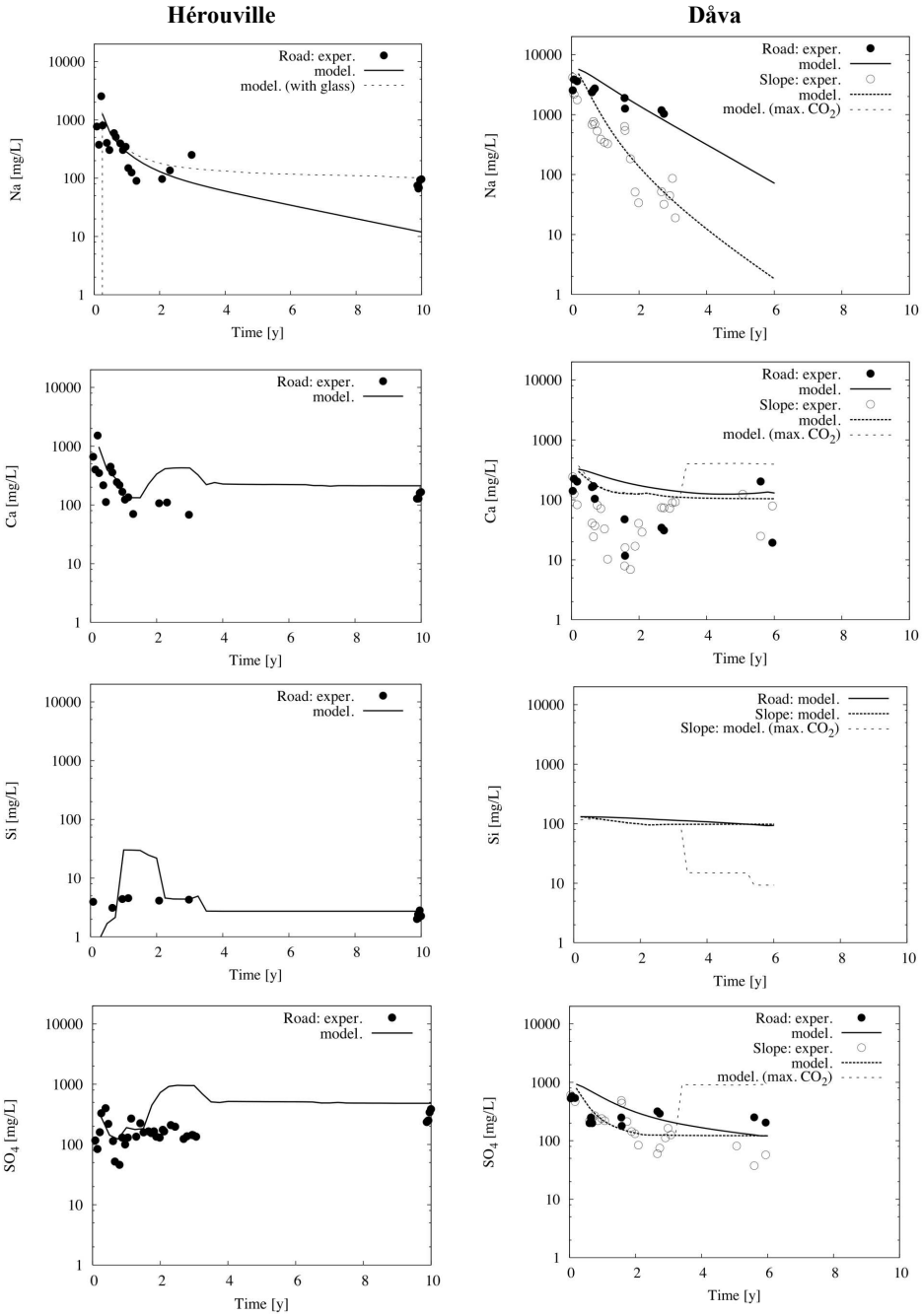


Fig. 5. Evolution with time of sodium, calcium, silica and sulfate concentrations at the sampling points (symbol ⊗ of Fig. 1) of the test roads.

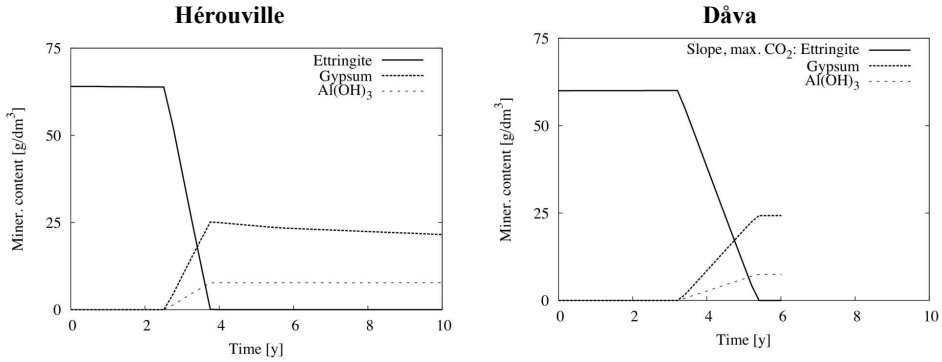


Fig. 6. Transformation of ettringite into calcite (not shown, see Fig. 4), gypsum and aluminum hydroxide in the MSWI bottom ashes, located close to the sampling point at Hérouville and in the slope sampling point at Dåva in the case of the maximum $CO_2$ input.

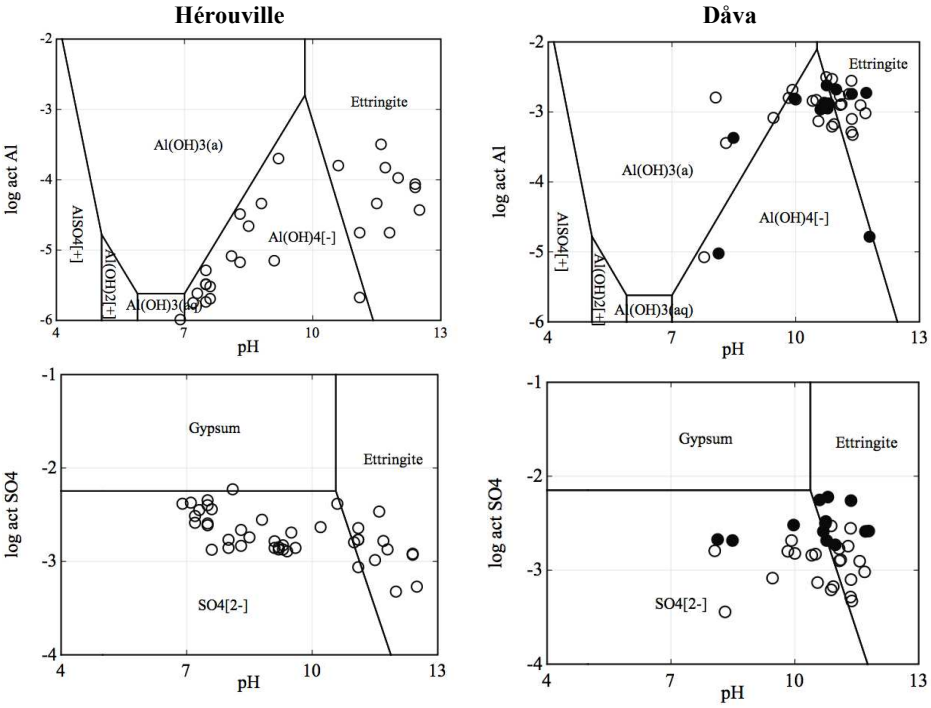


Fig. 7. Plot of the leachate experimental data on aluminum and sulfate solubility diagrams for the two test roads (in the Dåva case, the symbols ○ and ● stand for the lysimeter under the slope and the road, respectively).

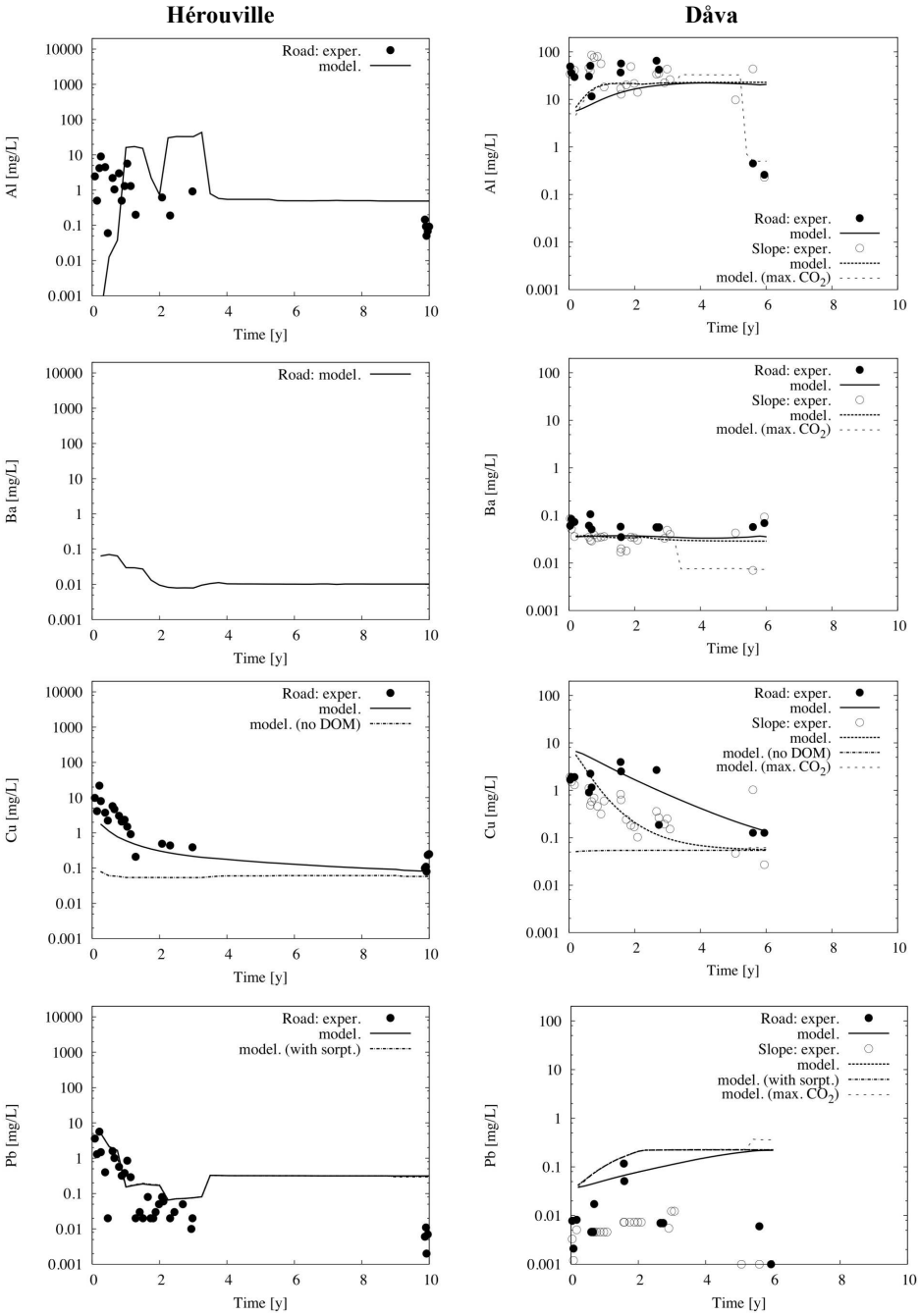


Fig. 8. Evolution with time of aluminum, barium, copper and lead concentrations at the sampling points (symbol ⊗ of Fig. 1) of the test roads.

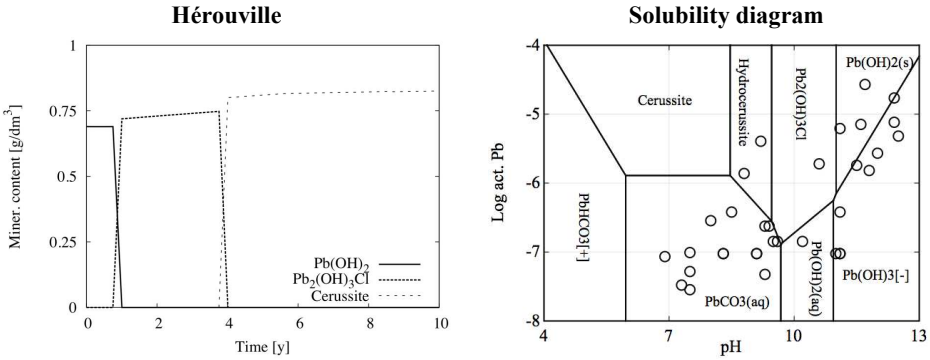


Fig. 9. Left: evolution with time of the mineral phase controlling Pb solubility (also reported on the solubility diagram) in the MSWI bottom ashes located close to the sampling point at Hérouville. Right: plot of the leachate experimental data on a lead solubility diagram.