



HAL
open science

Chimie de l'eau et transport particulaire dans un crassier sidérurgique : de la zone non saturée à la zone saturée

Orianne Houecande

► **To cite this version:**

Orianne Houecande. Chimie de l'eau et transport particulaire dans un crassier sidérurgique : de la zone non saturée à la zone saturée. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEM022 . tel-01665166

HAL Id: tel-01665166

<https://theses.hal.science/tel-01665166>

Submitted on 15 Dec 2017

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.



N°d'ordre NNT : 2016LYSEM022

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
préparée au sein de
L'École des Mines de Saint-Étienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Sciences et Génie de l'Environnement

Soutenue publiquement le 27/10/2016, par :
Orianne Houecande

**Chimie de l'eau et transport particulaire dans un crassier
sidérurgique : de la zone non saturée à la zone saturée**

Devant le jury composé de :

M ^{me} Marie-Noëlle PONS	Directeur de Recherches CNRS, Université de Lorraine	Présidente
Mr Rafaël ANGULO-JARAMILLO	Chargé de Recherches CNRS, ENTPE, Vaulx-en-Velin	Rapporteur
Mr Mikael MOTELICA-HEINO	Professeur, Polytech'Orléans, Université d'Orléans	Rapporteur
Mr Michel LEGRET	Directeur de Recherches, IFSTTAR, Nantes	Examineur
M ^{me} Mariem KACEM-BOUREAU	Maître de Conférences, ENISE, Saint-Étienne	Examineur
M ^{me} Véronique LAVASTRE	Maître de Conférences, UJM, Saint-Étienne	Examineur
Mr Jacques MOUTTE	Maître de Recherches, MINES-Saint-Étienne	Examineur
Mr Didier GRAILLOT	Directeur de Recherches, MINES-Saint-Étienne	Directeur de Thèse

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCÉDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	X. Delorme, Maître assistant
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR1	Génie Industriel	FAYOL
CHRISTIAN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FOURNIER	Jacques	Ingénieur chercheur CEA	Microélectronique	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Image Vision Signal	CIS
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
ROUSSY	Agnes	MA(MDC)	Génie industriel	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

REMERCIEMENTS

Ce travail ne serait ce qu'il est sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury et tout particulièrement les rapporteurs Messieurs Rafaël Angulo-Jaramillo et Mikael Motelica-Heino pour avoir accepté de donner de leur temps pour évaluer ce travail. Je remercie également la présidente du jury Madame Marie-Noëlle Pons et Monsieur Michel Legret pour leur lecture approfondie de ce document, accompagnée de nombreuses questions et commentaires constructifs.

Je remercie en particulier Didier Graillot, directeur de thèse, qui, malgré ses multiples occupations, a toujours su trouver du temps à me consacrer. J'ai pu apprécier, à de multiples reprises, ses grandes qualités tant scientifiques que relationnelles. Merci pour tous ses conseils avisés, son soutien, et son aide pour l'acquisition du matériel nécessaire pour mener à bien les expérimentations.

Jacques Moutte de par ses multiples compétences m'a beaucoup aidée sur la minéralogie, la physico-chimie, la simulation avec ARXIM et lors des prélèvements sur le terrain. J'ai pu ainsi bénéficier de ses précieuses orientations et connaissances mais aussi de son aide pour certaines analyses. Je le remercie pour son équanimité et surtout pour sa disponibilité de tous les instants à me prêter une oreille attentive ce qui, m'a permis de surmonter les difficultés liées à ce travail. Merci pour toutes ces discussions sans lesquelles ce travail n'aurait pas mûri.

Je remercie également Mariem Kacem-Boureau pour sa contribution scientifique, ses conseils judicieux et ses remarques pertinentes sur la thématique du transport de particules notamment sur les expérimentations. Ma gratitude va également à Véronique Lavastre pour ses conseils enrichissants durant nos échanges et pour son grand intérêt pour ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à ceux sans qui le dispositif expérimental n'aurait pas pris forme : Fabien Chauvy, Richard Dogro, Marie-Claude Bartholin, Yamina Ouabbas et tout spécialement Alain Lallemand. Qu'ils soient ici remerciés pour leur soutien, leur disponibilité et leur aide très précieuse pour faire avancer ce travail.

Je remercie le personnel de SPIN, SMS et toutes les personnes qui m'ont aidée par leur soutien scientifique ou simplement amical et qui se reconnaîtront dans l'aboutissement de ce travail. Puissiez-vous recevoir à travers ces quelques mots mes sincères remerciements.

Que soient remerciés Daniel, Jacques B. et Frédéric P. pour leurs précieux avis. Merci à Fred, Olivier V., Jean-Pierre, Marilyn, Sergio, Colette et Cyrille pour leurs aides diverses et variées.

Un grand merci à tous ceux avec qui j'ai partagé des moments agréables, dans le désordre : Du, Duyen, Aline, Fatima, Hervé, Fayssal, Jordan, Raquel, Johary, Luisa, Omar et spécialement Espéran, Orelle, Pierre-Channel, Kien et Saheb pour leur aide précieuse.

Je ne saurais terminer sans adresser, tout particulièrement, mes vifs et chaleureux remerciements à mes proches et amis qui m'ont toujours soutenue pendant toutes ces années.

SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Sommaire	ii
Liste des Figures	vi
Liste des Tableaux	xiii
Liste des Symboles.....	xv
Liste des Sigles.....	xviii
Introduction : Enjeux environnementaux liés aux sites industriels contaminés	1
Chapitre 1 : Présentation du site d'étude : crassier industriel.....	6
1.1 Description du site-atelier et historique du crassier.....	6
1.2 Géomorphologie et géologie.....	7
1.3 Contexte climatique.....	8
1.4 Hydrographie et qualité des eaux	10
1.5 Apport des programmes Physafimm et Nagis sur la connaissance du site d'étude ..	12
1.5.1 Programme Physafimm	12
1.5.2 Programme Nagis	14
1.6 Synthèse sur les déchets sidérurgiques et les données existantes sur le site d'étude .	15
Chapitre 2 : État de l'art sur les déchets sidérurgiques et le transport particulaire ...	17
2.1 Origine des déchets sidérurgiques	17
2.1.1 Procédé de formation de l'acier et origine des laitiers sidérurgiques.....	17
2.1.2 Composition et valorisation des laitiers sidérurgiques.....	23
2.1.3 Autres types de déchets sidérurgiques et leurs origines.....	32
2.2 Transport et écoulements dans les sols	33
2.2.1 Transport en milieux poreux.....	33
2.2.2 Transport des particules dans le sol	37
2.2.3 Transport particulaire en sol contaminé par les métaux	43
2.2.4 Interactions et forces de surfaces	46
2.2.5 Écoulements dans les sols	51
2.3 Modélisation du transport de solutés avec Hydrus 1-D.....	53
2.4 Synthèse bibliographique et orientation du travail sur le transport des particules dans les déchets sidérurgiques.....	54

Chapitre 3 : Matériels et méthodes	57
3.1 Prélèvements sur site et profil du technosol étudié	57
3.2 Aperçu général sur les techniques analytiques utilisées	59
3.3 Tamisage et analyse granulométrique	60
3.3.1 Tamisage	60
3.3.2 Distribution granulométrique des particules par granulométrie laser	60
3.4 Caractérisation minéralogique et chimique des laitiers	61
3.4.1 Préparation des lames minces en vue d'observations microscopiques	61
3.4.2 Observation en microscopie optique et en cathodoluminescence (CL)	62
3.4.3 Détermination des minéraux par microscopie électronique à balayage (MEB)	63
3.4.4 Identification des phases par diffraction des rayons X (DRX)	63
3.4.5 Analyse des propriétés thermiques	64
3.4.6 Analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence X (XRF) et d'émission atomique à source plasma (ICP-AES)	64
3.4.7 Analyses élémentaires du carbone	66
3.4.8 Analyses "pédologiques" du technosol	66
3.4.9 Synthèse sur les méthodes de caractérisation	66
3.5 Choix des matériaux utilisés pour les expérimentations	68
3.6 Description et fonctionnement du dispositif expérimental	69
3.6.1 Présentation du dispositif expérimental	69
3.6.2 Caractéristique et remplissage des colonnes	70
3.7 Cinétique d'évolution des déchets par des essais en batch	71
3.8 Simulation d'apports de pluie dans les colonnes	72
3.8.1 Estimation des volumes morts	72
3.8.2 Expérimentation avec traceur	72
3.8.3 Essais sur les déchets tamisés et non tamisés	73
3.8.4 Synthèse sur les conditions expérimentales en colonne	77
3.9 Méthodes d'analyse des lixiviats	78
3.9.1 Mesures électrochimiques	78
3.9.2 Analyses chimiques élémentaires	79
3.9.3 Dosage des ions majeurs par chromatographie ionique	79
3.9.4 Mesure de la concentration en particules	80
3.9.5 Observation des grains élués en microscopie optique	81

3.9.6	Distribution granulométrique des particules éluées	81
3.9.7	Synthèse sur les méthodes d'analyse des lixiviats	81
3.10	Limites des méthodes expérimentales	82
3.11	Difficultés liées au contexte expérimental.....	83
Chapitre 4 : Caractérisation des déchets sidérurgiques du site d'étude		85
4.1	Analyse granulométrique par tamisage	85
4.2	Analyse granulométrique de la fraction fine	86
4.3	Diffraction des rayons X	88
4.4	Analyses microscopiques	89
4.4.1	Minéralogie des laitiers de fusion.....	89
4.4.2	Minéralogie des laitiers d'affinage.....	95
4.4.3	Minéralogie des "mélanges"	100
4.5	Caractérisation chimique globale.....	103
4.6	Mesures élémentaires du carbone.....	109
4.7	Analyses thermogravimétriques.....	110
4.8	Analyses "pédologiques" du technosol.....	112
4.9	Synthèse sur la minéralogie et la chimie du crassier.....	113
Chapitre 5 : Résultats des approches expérimentale et numérique du transport de particules dans les déchets sidérurgiques		114
5.1	Expérimentations en batch	114
5.1.1	Essais sur les déchets tamisés et non tamisés	114
5.1.2	Modélisation des équilibres chimiques avec ARXIM.....	121
5.1.3	Essais sur un sol de jardin ouvrier.....	127
5.2	Expérimentations en colonne	129
5.2.1	Essais de traçage en créneau sur des billes de verre.....	129
5.2.2	Essais de lessivage en créneau sur le laitier N°2.....	130
5.2.3	Expérimentations avec des déchets tamisés en ZS et ZNS.....	132
5.2.4	Expérimentations avec des déchets non tamisés en ZNS	134
5.3	Distribution granulométrique des particules mobilisées	150
5.3.1	Observation microscopique des particules éluées.....	150
5.3.2	Analyse granulométrique des particules éluées.....	150
5.4	Synthèse sur les expérimentations batch et colonne.....	151
5.5	Résultats de la modélisation du transport en colonne avec HYDRUS.....	154

5.5.1	Définition du système et conditions aux limites	154
5.5.2	Procédure d'optimisation et critères de validation du modèle	155
5.5.3	Estimation des paramètres hydrodynamiques	156
5.5.4	Résultats de la simulation avec traceur sur le laitier N°2	157
5.5.5	Analyses de sensibilité du modèle	158
5.5.6	Synthèse sur la simulation avec HYDRUS	159
5.6	: Intégration des résultats dans la problématique de gestion des crassiers sidérurgiques.....	159
5.6.1	Risques potentiels de contamination du sol et de la nappe	159
5.6.2	Comparaison des résultats avec ceux des Programmes Physafimm et Nagis ..	161
5.6.3	Conclusion sur les enjeux liés au stockage des déchets sur le site d'étude	162
Conclusion générale et perspectives sur le transport de particules dans les sols industriels contaminés en métaux.....		163
Bibliographie		170
Annexes.....		186
Annexe A : Réseau hydrographique du Gier et de ses affluents (d'après plan local d'urbanisme, commune de Saint Chamond, 2013)		186
Annexe B : Résultats d'analyses DRX sur les déchets sidérurgiques		187
Annexe C : Cartographie sous cathodoluminescence et MEB de quelques laitiers de fusion		193
Annexe D : Cartographie sous cathodoluminescence et MEB de quelques laitiers d'affinage		195
Annexe E : Cinétique de relargage en métaux (sur trois jours) des essais batchs de trois déchets tamisés ou non tamisés (en Log)		197
Annexe F : Cinétique de relargage en métaux (sur un mois) des essais batchs de trois déchets tamisés ou non tamisés (en Log)		198
Abstract.....		.
Résumé.....		.

LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 : Schéma montrant la structure du mémoire.....	5
Figure 1.1 : Vue aérienne du site d'Industeel (ArcelorMittal) à Châteauneuf (adapté de Google Earth).	6
Figure 1.2 : Coupe schématique Sud-Est/Nord-Ouest à travers le crassier du site d'étude, échelle approximative 1/1000 ^e , altitude entre 13 et 20 m (adapté de la coupe schématique du crassier, rapport Programme Physafimmm, 2014).	8
Figure 1.3 : Extrait de carte géologique au 1/50000 ^e de Saint Étienne et de Saint Symphorien sur Coise (adapté de la carte du site, rapport Programme Physafimmm, 2011).....	8
Figure 1.4 : Pluviométrie et températures mensuelles (station météo du site d'étude). 9	
Figure 1.5 : Pluviométrie mensuelle moyenne (station météo France 42053002) et température de 2010 à 2014 à Châteauneuf (station météo du site-atelier), (d'après rapport Programme Physafimmm, 2014).	9
Figure 1.6 : Plan de situation géographique du bassin versant du Gier et de ses affluents (d'après Agence de l'eau Loire-Bretagne, 2011). BV désigne Bassin Versant ; RC Réseau de suivi Complémentaire du Conseil Général de la Loire ; RR : Réseau des sites de Référence ; CS : Contrôle de Surveillance ; DCE : Directive Cadre Européenne.....	10
Figure 1.7 : Carte piézométrique en basses eaux de la nappe du site d'étude (juillet 2010) montrant l'implantation des piézomètres (d'après rapport Programme Physafimmm, 2012).....	11
Figure 1.8 : Vue aérienne du site d'étude montrant les parcelles expérimentales de phytostabilisation et les lysimètres (d'après rapport Programme Physafimmm, 2014).	13
Figure 2.1 : Schéma montrant la formation de l'acier (adapté de Houzé, 2013).	18
Figure 2.2 : Laitiers de haut-fourneau cristallisé (a) et vitrifié (b) (d'après CTPL, 2004).	25
Figure 2.3 : Laitiers d'aciérie de conversion avec vue globale (a) et vue détaillée montrant les nodules de chaux (points noirs) dans un grain (b) (d'après CTPL, 2004).	26
Figure 2.4 : Schéma montrant la formation des laitiers.	28
Figure 2.5 : Tortuosité dans un milieu poreux ; A : Chemin d'écoulement plus long, B : chemin d'écoulement court.	34
Figure 2.6 : Classification par taille des particules rencontrées dans l'eau (adapté de Leblanc, 2011).	37

Figure 2.7 : Courbes de pression capillaire en fonction de la saturation : effet d'hystérésis (d'après Benremita, 2002). S_w est la saturation effective de la phase mouillante.	42
Figure 2.8 : Processus de mobilisation des particules à l'échelle porale (d'après Rousseau, 2003).	43
Figure 2.9 : Interactions entre les éléments traces, le sol et l'eau du sol (les flèches indiquent le sens des réactions chimiques), (adapté du cours sur les ETM de Denis Baize, INRA, 2007).	45
Figure 2.10 : Différents modèles représentant la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée, $+\sigma$ avec les variations du potentiel électrostatique en fonction de la distance. (a) modèle de Helmholtz, (b) modèle de Gouy – Chapman, (c) modèle de Stern ou de la double couche (d'après Canseco Ruiz et al, 2009).	47
Figure 2.11 : Profil DLVO de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces (d'après Canseco Ruiz, 2009).	48
Figure 2.12 : Forces d'interactions de DLVO en fonction de la distance de séparation à pH 7 (d'après Chaibainou, 2012).	49
Figure 2.13 : Profil non DLVO de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces (d'après Canseco Ruiz, 2009).	50
Figure 3.1 : Vue aérienne des différents tas de déchets sidérurgiques présents sur le site et schéma contextuel montrant le profil du technosol étudié.	58
Figure 3.2 : Schéma du principe du diffractomètre des rayons X pour l'analyse des poudres (d'après cours sur les Techniques Spectrométriques, Axe "Génie des Procédés", Centre SPIN, École des Mines de Saint Étienne).	64
Figure 3.3 : Photos des trois laitiers sélectionnés pour les expérimentations.	68
Figure 3.4 : Schéma de fonctionnement du dispositif expérimental (largeur approximative 1000 mm).	70
Figure 3.5 : Diagramme de Hjulström (1935).	74
Figure 3.6 : Schéma du dispositif expérimental : cas de la zone saturée.	76
Figure 3.7 : Courbe d'étalonnage montrant la relation entre la turbidité mesurée et la concentration estimée (précision $\pm 0,01$ NTU).	80
Figure 4.1 : Résultats du tamisage des déchets (N°1 à 4) avec des mailles de tamis comprises entre 5 mm et 63 μm	85
Figure 4.2 : Distribution de la taille des grains en granulométrie laser pour les laitiers de fusion (L2, L3, L6, L8, L9, L12), affinage (L4, L10, L13) et les mélanges (M1, M5, M11).	87
Figure 4.3 : Association entre brownmillérite (CAF), larnite (CS), et wustite avec la présence du Cr dans la brownmillérite.	90

Figure 4.4 : Association entre larnite (CS), brownmillérite (CAF) et wustite.....	90
Figure 4.5 : Intercroissance à texture lamellaire associant larnite (gris sombre), brownmillérite (gris moyen) et wustite (gris clair) avec la présence de Cr-spinelle en grains idiomorphes disséminés.	91
Figure 4.6 : Association entre CAF, CS et wustite avec la présence des lamelles calciques dans la wustite.	92
Figure 4.7 : Association CS-CA-wustite en forme de cristaux.	92
Figure 4.8 : Cristaux idiomorphes de CS avec inclusion de Cr-spinelle idiomorphe, wustite avec lamelles calciques et CA remplissant les interstices.	93
Figure 4.9 : Observation en microscopie sous cathodoluminescence de la larnite émettant en bleu-violet voire orangé dans les laitiers de fusion L2 (largeur 2,6 mm) et L3 (largeur 1,3 mm).	93
Figure 4.10 : Observation en microscopie sous cathodoluminescence de la carbonatation en bordure de grains des laitiers de fusion L8 (CL orangé) et L12 (CL verdâtre), (largeur 2,6 mm).	94
Figure 4.11 : Zonation de Fe métal en bordure d'un grain du laitier de fusion L2.....	94
Figure 4.12 : Dendrites de sulfure de calcium (CL jaune) et CS (CL verte) dans Ca-aluminate.	96
Figure 4.13 : Association CA et CS en intercroissance dendritique avec inclusions de périclase.	96
Figure 4.14 : Texture réticulaire entre CS-MA et CA.	97
Figure 4.15 : Émission en CL de grains de spinelle (vert et rouge) des laitiers d'affinage (MA= $MgAl_2O_4$), périclase (MgO), CS (CL mauve) et CA/CS (CL bleue).	97
Figure 4.16 : Grain de spinelle MA(Cr) (CL rouge et vert) et MgO dans grain de CA avec exsolutions (CL rouge intense à bordure verdâtre).	98
Figure 4.17 : Émission en CL de grains de CA (CL bleu foncé) dans une matrice de CS (CL bleu clair).	98
Figure 4.18 : Agglomérats de grains de périclase hydratés en brucite (cartes Mg et O) avec CA et CS sous forme d'interstices.	99
Figure 4.19 : Cristal de gehlénite; CL bleu-mauve marquant les phases de croissance de CA en borbure.	99
Figure 4.20 : Bordure d'un grain montrant un nodule (agglomérat) de Fe-Cr-spinelle et de silice (CL rouge) et d'alumine (CL vert).	100
Figure 4.21 : Intercroissance de wustite et lamelles de CS dans le mélange 1.....	101
Figure 4.22 : Texture fibreuse montrant des lamelles d'anorthite dans un grain de mullite, CL vert fluorescent.	101

Figure 4.23 : Texture lamellaire montrant une association CA dans une matrice de silicium et de manganèse.	102
Figure 4.24 : Compositions en éléments majeurs en pourcentage rapporté au poids total de l'échantillon (à gauche) et en ppm pour les traces (à droite) mesurées par fluorescence X dans les déchets sidérurgiques.	104
Figure 4.25 : Taux de mobilisation des éléments métalliques mesurés par ICP-AES après digestion partielle avec l'acide acétique 0,1M.	106
Figure 4.26 : Analyses élémentaires de la fraction mobiliable des déchets M1, L2, L3 en pourcentage de roche totale pour les éléments majeurs et en ppm pour les traces.	107
Figure 4.27 : Analyses chimiques élémentaires par tranche granulométrique sur les déchets M1, L2 et L3 exprimées en pourcentage de roche totale pour les éléments majeurs (à gauche) et en ppm pour les traces (à droite).	108
Figure 4.28 : Résultats des analyses thermogravimétriques des laitiers de fusion.	110
Figure 4.29 : Résultats des analyses thermogravimétriques des laitiers d'affinage. ..	110
Figure 4.30 : Résultats des analyses thermogravimétriques des mélanges M1, M5 et M11.	111
Figure 4.31 : Résultats des analyses thermogravimétriques de la calamine.	111
Figure 5.1 : Cinétique de relargage en métaux sur 1h lors des essais en batch sur les trois déchets tamisés et non tamisés.	116
Figure 5.2 : Cinétique de relargage en métaux sur un mois lors des essais en batch sur les trois déchets tamisés et non tamisés.	117
Figure 5.3 : Évolution de la conductivité électrique lors des essais en batch sur les trois déchets non tamisés et tamisés (précision $\pm 0,5 \%$).	120
Figure 5.4 : Évolution du pH lors des essais en batch sur les trois déchets non tamisés et tamisés (précision $\pm 0,1 \%$).	120
Figure 5.5 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L2 non tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.	122
Figure 5.6 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L2 non tamisé.	123
Figure 5.7 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L2 tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.	123
Figure 5.8 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L2 tamisé.	124
Figure 5.9 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L3 non tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.	124

Figure 5.10 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L3 non tamisé.	125
Figure 5.11 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L3 tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.	125
Figure 5.12 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L3 tamisé.	126
Figure 5.13 : États de saturation de la composition des lysimètres après calcul à l'équilibre avec ARXIM.	126
Figure 5.14 : Cinétique de relargage en métaux sur 1h lors des essais en batch sur un sol de jardin ouvrier non tamisé.	127
Figure 5.15 : Cinétique de relargage en métaux pendant une semaine lors des essais en batch sur un sol de jardin ouvrier non tamisé.	128
Figure 5.16 : Évolution de la conductivité électrique lors de la préparation de l'eau d'équilibre (EQ) avec le laitier L2 et pendant les essais en batch sur un sol de jardin ouvrier (JO) non tamisé (précision $\pm 0,5$ %).	128
Figure 5.17 : Évolution du pH lors de la préparation de l'eau d'équilibre (EQ) avec le laitier L2 et pendant les essais en batch sur un sol de jardin ouvrier (JO) non tamisé (précision $\pm 0,1$ %).	129
Figure 5.18 : Courbes d'élution du NaCl ($0,5g.L^{-1}$) sur des billes de verre en conditions saturée (ZS) et non saturée (ZNS).	130
Figure 5.19 : Évolution de la concentration en NaCl sur le laitier N°2 en zones saturée (ZS) et non saturée (ZNS).	131
Figure 5.20 : Courbes de conductivité et pH après injection de NaCl ($0,5g.L^{-1}$) sur le laitier N°2 en zones saturée (ZS) et non saturée (ZNS) (précision conductivité $\pm 0,5$ %, précision pH $\pm 0,1$ %).	131
Figure 5.21 : Courbes d'élution et de pH après injection d'eau d'équilibre en continu sur le laitier N°2 en conditions saturée (ZS) et non saturée (ZNS) avec C_0 la concentration en particules dans la solution injectée et C la concentration en particules dans le lixiviat.	132
Figure 5.22 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur le mélange M1 et le laitier L2 avec a) et b) des essais de répétabilité : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision ± 2 %), (t_0 = début de sortie de l'écoulement). 135	135
Figure 5.23 : Valeurs de pH après essais en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur le mélange M1 et le laitier L2 avec a) et b) des essais de répétabilité : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 0,1$ %).	137

Figure 5.24 : Composition chimique des lixiviats après essais en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée avec eau d'équilibre) sur le mélange M1 et le laitier L2 avec a) et b) des essais de répétabilité.	138
Figure 5.25 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée sur une semaine) sur le mélange M1 : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).....	139
Figure 5.26 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur le laitier L2 : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).	140
Figure 5.27 : Composition chimique des lixiviats après essai en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée avec eau d'équilibre) sur le mélange M1 et le laitier L2.....	141
Figure 5.28 : Teneurs en anions obtenues par chromatographie ionique pour M1 et L2.	142
Figure 5.29 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur les trois déchets M1, L2 et L3 : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral d'eau ultra pure (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).	144
Figure 5.30 : Composition chimique des lixiviats après essai en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée avec eau ultra pure) sur les déchets M1, L2 et L3.	146
Figure 5.31 : Distribution des particules éluées en zone non saturée après injection de deux créneaux de NaCl sur les déchets M1 et L2 avec c) utilisation d'eau d'équilibre avant et après les créneaux et d) utilisation d'eau ultra-pure avant et après les créneaux (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).	148
Figure 5.32 : Conductivité électrique d'essais en zone non saturée après injection de deux créneaux de NaCl sur L1 et L2 avec c) utilisation d'eau d'équilibre avant et après les créneaux et d) utilisation d'eau ultra-pure avant et après les créneaux (précision $\pm 0,5\%$).....	149
Figure 5.33 : Observation en microscope optique des grains élués, (largeur de chaque photo 2,6 mm).....	150
Figure 5.34 : Distribution de la taille des particules éluées et mesurées au granulomètre laser pour les trois déchets avec a) essai sur matériau non tamisé avec cycle d'infiltration/drainage et b) même essai mais échantillons différents.	151
Figure 5.35 : Courbes d'élution d'injection de NaCl en créneau : comparaison données observées et simulées.	157

Figure 5.36 : Évolution de la concentration de NaCl simulée en fonction de la profondeur sur le laitier N°2 tamisé.	157
Figure 5.37 : Analyse de sensibilité des paramètres du modèle HYDRUS sur la simulation de NaCl sur le laitier L2.	158

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Teneurs moyennes en ppm de quelques éléments traces analysés dans quatre masses d'eau de la nappe alluviale du site d'étude (d'après rapport Programme Physafimmm, 2014).....	14
Tableau 2.1 : Compositions chimiques en pourcentage massique du laitier de hauts-fourneaux extraites de la littérature (d'après Mahieux, 2008).....	24
Tableau 2.2 : Analyse chimique moyenne des LAC de Sollac Dunkerque, Source LCPC (d'après le Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgique ; CTPL, 2004)	26
Tableau 2.3 : Propriétés des laitiers d'aciérie électrique : comparaison laitiers de fusion et d'affinage (d'après Mauthoor, et al., 2016)	29
Tableau 2.4 : Teneurs en constituants majeurs des laitiers d'aciérie de convertisseur à oxygène et électrique (d'après OFRIR, 2013)	30
Tableau 3.1 : Synthèse des caractéristiques des déchets sidérurgiques prélevés	57
Tableau 3.2 : Synthèse des méthodes d'analyse utilisées	59
Tableau 3.3 : Synthèse sur les outils analytiques utilisés pour caractériser les déchets	67
Tableau 3.4 : Porosité des trois laitiers utilisés pour les expérimentations	71
Tableau 3.5 : Synthèse des conditions expérimentales pour les essais en colonne.....	78
Tableau 3.6 : Synthèse des méthodes de caractérisation	81
Tableau 4.1 : Distribution granulométrique de quelques laitiers avec ajout de Nonidet	86
Tableau 4.2 : Résultats d'analyse des grains de laitiers en granulométrie laser.....	87
Tableau 4.3 : Principales phases minéralogiques identifiées dans les déchets.....	89
Tableau 4.4 : Synthèse des principales phases minéralogiques observées dans les laitiers de fusion en cathodoluminescence et au MEB.....	95
Tableau 4.5 : Synthèse des principales phases minéralogiques observées dans les laitiers d'affinage en cathodoluminescence et au MEB	100
Tableau 4.6 : Synthèse des principales phases minéralogiques observées dans les mélanges en cathodoluminescence et au MEB	102
Tableau 4.7 : Tableau récapitulatif des teneurs en éléments majeurs et traces par analyse de fluorescence X (en gras les éléments dominants)	105
Tableau 4.8 : Dosage de l'azote, du carbone et du soufre dans les échantillons ("atq" désigne attaqué)	109

Tableau 4.9 : Propriétés physiques et chimiques des déchets.....	112
Tableau 5.1 : Temps des prélèvements des essais en batch sur la première journée .	115
Tableau 5.2 : Estimation des forces hydrodynamiques, de van der Waals et de gravité	134
Tableau 5.3 : Conditions expérimentales pour les essais de répétabilité	135
Tableau 5.4 : Conditions expérimentales pour les essais d'infiltration avec des temps de pause plus longs.....	143
Tableau 5.5 : Récapitulatif des simulations d'apports de pluie et évaluation qualitative des particules mobilisées.....	153
Tableau 5.6 : Paramètres de simulation sur le laitier N°2 avec injection de NaCl en créneau.....	156
Tableau 5.7 : Comparaison des résultats des expérimentations batch et colonne avec les analyses ICP-AES des eaux des lysimètres et les normes OMS et RMQS	161

LISTE DES SYMBOLES

Alt	[L]	Altitude
b	[-]	Vecteur des paramètres à optimiser dans le modèle Hydrus
C	[M L ⁻¹]	Concentration mesurée en sortie des colonnes
C ₀	[M L ⁻¹]	Concentration initiale
C _{α,β}	[M L ⁻¹]	Concentration du composé β dans la phase α
d	[L]	Distance de séparation
d _p		Diamètre des particules
D	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de diffusion
D _{α,β} ^o	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de diffusion moléculaire du composé β dans la phase α
D _{αβ} ^d	[-]	Tenseur du coefficient de dispersion cinématique du composé β dans la phase α
E	[-]	Critère de Nash
F _G	[M L T ⁻²]	Forces de gravité
F _{Hyd}	[M L T ⁻²]	Forces hydrodynamiques
F _{vdw}	[M L T ⁻²]	Forces d'attraction de van der Waals
g	[L T ⁻²]	Accélération de la pesanteur
b	[L]	Potentiel de pression
h	[L]	Distance de séparation particule – interface ou particule – collecteur
hc	[L]	Distance de séparation critique particule – collecteur
H	[M L ² T ⁻²]	Constante de Hamaker
j	[-]	Types de mesures dans le modèle Hydrus
k	[L ²]	Perméabilité intrinsèque
k _B	[M L ² T ⁻² K ⁻¹]	Constante de Boltzmann
k _{rα}	[L ²]	Perméabilité relative de la phase α
K	[L T ⁻¹]	Conductivité hydraulique
K _s	[L T ⁻¹]	Conductivité hydraulique à saturation
l	[-]	Coefficient de connexion entre les pores
L _c	[L]	Longueur caractéristique du parcours
L _e	[L]	Longueur du chemin parcouru
m	[-]	Paramètre de forme de la fonction de van Genuchten
m _q	[-]	Nombre de types de mesure dans le modèle Hydrus
n	[-]	Paramètre de forme de la fonction de van Genuchten
n _{qj}	[-]	Nombre de mesure dans un type j particulier
N	[-]	Nombre d'observation ou le nombre de mesure
p	[M L ⁻¹ T ⁻²]	Gradient de pression
P	[-] ou [%]	Porosité

P_α	[M L ⁻¹ T ⁻²]	Pression de la phase α
Pe	[-]	Nombre de Péclet
Q	[L ³ T ⁻¹]	Débit
R	[-]	Coefficient de régression linéaire
Re	[-]	Nombre de Reynolds
$R_{\alpha,\beta}$	[-]	Terme Réaction du composé β dans la phase α
Sc	[-]	Nombre de Schmidt
S_e	[-]	Saturation effective
t	[T]	Temps de prélèvement
t_0	[T]	Temps à partir du début de l'infiltration
t_i	[T]	Temps à un instant donné
T	[°C]	Température
T_{\max}	[°C]	Température maximale
T_{\min}	[°C]	Température minimale
T_{moy}	[°C]	Température moyenne
T_K	[K]	Température absolue
u_α	[L T ⁻¹]	Vitesse des pores dans la phase α
U_a	[L T ⁻¹]	Vitesse de l'écoulement dans la phase α
u	[L T ⁻¹]	Vitesse de l'écoulement du substrat
\bar{U}	[L T ⁻¹]	Vitesse d'infiltration
v	[L T ⁻¹]	Vitesse
V	[L ³]	Volume de la colonne
V_{Darcy}	[L T ⁻¹]	Vitesse de Darcy
V_{pore} ou V_{poral} ou V_0	[L ³]	Volume des pores
W_y	[-]	Ecart quadratique maximal
X_0	[-]	Variable observée
\bar{x}_0	[-]	Moyenne de la variable observée
X_m	[-]	Variable simulée
z	[L]	Profondeur

Lettres Grecques

$+\sigma_0$	[C L ⁻²]	Charge par unité de surface
α	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de dispersivité
\emptyset	[L]	Diamètre des particules
ΔP	[-]	Différence de pression
λ	[L]	Dispersivité
λ_L	[L]	Dispersivité longitudinale

Φ_{el}	$[M L^2 T^{-2}]$	Energie électrostatique
Φ_{min1}	$[M L^2 T^{-2}]$	Energie dans le minimum primaire
Φ_{min2}	$[M L^2 T^{-2}]$	Energie dans le minimum secondaire
Φ_{vdW}	$[M L^2 T^{-2}]$	Energie de van der Waals
Φ_{total}	$[M L^2 T^{-2}]$	Energie d'interaction totale
Φ	[-]	Fonction objective
$\Phi(h)$	[-]	Paramètres de la fonction objective à minimiser pour la conductivité hydraulique
$\Phi(\theta)$	[-]	Paramètres de la fonction objective à minimiser pour la teneur en eau
∇_z	$[M L^{-1} T^{-2}]$	Gradient de hauteur selon l'axe z
ρ	$[M L^{-3}]$	Masse volumique
ρ_α	$[M L^{-3}]$	Masse volumique de la phase α
ρ_f	$[M L^{-3}]$	Masse volumique du fluide
ρ_p	$[M L^{-3}]$	Masse volumique de la particule
α	$[L^{-1}]$	Paramètre de la fonction de van Genuchten
v_j	[-]	Poids associé à chaque type de mesure dans le modèle
$\omega_{i,j}$	[-]	Points de mesure dans un type particulier dans le modèle
ε	[-]	Facteur de forme
ψ	[V]	Potentiel électrostatique
ψ_0	[V]	Potentiel électrostatique à la surface des particules
ψ_H	[V]	Potentiel électrostatique de la couche de Helmholtz
ψ_{D-C}	[V]	Potentiel électrostatique du modèle de la double couche
ψ_{G-C}	[V]	Potentiel électrostatique du modèle de Gouy et Chapman
θ	[°]	Angle de diffraction
θ	[-] ou $[L^3 L^{-3}]$	Teneur volumique en eau
θ_r	[-] ou $[L^3 L^{-3}]$	Teneur volumique en eau résiduelle
θ_s	[-] ou $[L^3 L^{-3}]$	Teneur volumique en eau à saturation
τ	[L]	Tortuosité
$+ \sigma$	[-]	Variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance
ν	$[L^2 T^{-1}]$	Viscosité cinématique
μ	$[M L^{-1} T^{-1}]$	Viscosité dynamique
μ_α	$[M L^{-1} T^{-1}]$	Viscosité dynamique de la phase α

LISTE DES SIGLES

ACV : Aggregate Crushing Value
ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AIV : Aggregate Impact Value
AOD : Argon Oxygen Decarburation
ATG : Analyses ThermoGravimétriques
BOF Slag : Basic Oxygen Furnace Slag
BTX : Benzène, Toluène, Xylène
CL : CathodoLuminescence
CTPL : Centre Technique de Promotion des Laitiers sidérurgiques
DCE : Directive Cadre sur l'Eau
DIB : Déchets Industriels Banals
DIS : Déchets Industriels Spécifiques
DRX : Diffraction des Rayons X
EAF Slag : Electric Arc Furnace Slag
EDS : Energie DiSpersive
EMSE : Ecole des Mines de Saint Etienne
EQ : Eau d'Équilibre
GIS sol : Groupement d'Intérêt Scientifique sol
HPLC : Chromatographe en phase Liquide à Haute Performance
IBD : Indice Biologique Diatomées
IBGN : Indice Biologique Global Normalisé
ICP-AES : Emission Atomique à Source Plasma par Couplage Inductif
IFPEN : Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles
LAC : Laitiers d'Acierie de Conversion
LAFE carbone : Laitiers d'Acierie Electrique Filière carbone
LAFE inox et alliés : Laitiers d'Acierie Electrique Filière inox et alliés
LANNO : Laboratoire AgroNomique de NORmandie
LD : Linz-Donawitz
LHF : Laitiers de Hauts-Fourneaux
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MES : Matières En Suspension
MIM : Mobile IMmobile
NAGIS : caractérisation de la Nappe Alluviale du Gier à partir des Isotopes Stables de l'eau et du soufre
NTU : Nephelometric Turbidity Unit
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
PGT : Princeton Gamma Tech
PHYSAFIMM : PHYtoStabilisation, méthodologie Applicable aux FrIches Métallurgiques et Minières
RMQS : Réseau de Mesures de la Qualité des Sols
SETRA : Services d'Etudes sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements
XEDS : X-ray Energy Dispersive Spectrometry
XRF : Fluorescence des Rayons X
ZNS : Zone Non Saturée
ZS : Zone Saturée

INTRODUCTION : ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX LIES AUX SITES INDUSTRIELS CONTAMINES

Le développement des activités humaines, industrielles ou agricoles accroît la production de déchets et de contaminants qui peuvent s'infiltrer dans les sols et atteindre les ressources en eau souterraine. La mise en œuvre de diagnostics ou de plans de suivi de la qualité des nappes d'eau en cas de contamination reste difficile d'application contrairement à celle des eaux de surface. Depuis plusieurs décennies, l'évaluation de l'impact des activités humaines sur l'environnement et sur la qualité des sols et des eaux en particulier, suscite davantage d'intérêts de la part des scientifiques et des industriels concernés dans la mesure où, les sites pollués peuvent augmenter les risques de contamination localement ou à plus grande échelle. Ainsi, les problématiques liées à la gestion des sites et sols pollués et à la préservation des ressources naturelles y attenantes sont devenues des préoccupations majeures.

L'industrie sidérurgique est l'une des principales sources de contamination métallique d'origine industrielle dans l'environnement. Elle génère chaque année des quantités importantes de sous-produits ou déchets sidérurgiques principalement composés de laitiers. Ces derniers sont des co-produits issus de la formation de la fonte ou de l'acier et sont formés à 1500°C environ. Les laitiers sont des matériaux riches en chaux (CaO), en fer (Fe), en silice (SiO₂), et en magnésie (MgO). Ils sont parfois peu valorisés au regard de la quantité annuelle produite en raison de leur hétérogénéité chimique et de leur forte réactivité due à la présence de chaux et de magnésie. Selon une étude statistique réalisée en 2015 par le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL), la production de laitiers pour l'année 2014 s'élève, à l'échelle nationale, à 3,4 millions de tonnes de Laitiers de Hauts-Fourneaux (LHF) issus des trois principaux centres producteurs que sont Dunkerque (59), Fos-sur-Mer (13), Pont-à-Mousson (54) ; et 1,9 millions de tonnes pour les laitiers d'aciérie dont :

- 62 % des tonnages pour les Laitiers d'Acierie de Conversion (LAC), connus en anglais sous le nom de « Basic Oxygen Furnace Slag » ou « BOF Slag »,
- 26 % des tonnages pour les Laitiers d'Acierie Electrique issus de la Filière "carbone" (LAFE carbone), connus en anglais sous le nom de « Electric Arc Furnace Slag » ou « EAF Slag »,
- 11 % des tonnages pour les Laitiers d'Acierie Electrique issus de la Filière "inox et alliés" (LAFE inox et alliés).

Les laitiers sont constitués de minéraux stables et en équilibre dans les conditions de températures élevées auxquelles ils sont formés. Dans les conditions de température ambiante, ces minéraux se transforment et s'altèrent au contact des composés atmosphériques notamment en présence d'H₂O et du CO₂. Il s'en suit une mise en solution des minéraux primaires et une précipitation des phases secondaires. Ces dernières forment alors "une couche de protection" à la périphérie des grains de laitiers, isolant ainsi les

minéraux primaires des altérations météoriques (CTPL, 2006). Ce revêtement analogue à celui d'une cimentation confère aux laitiers une faible porosité et une stabilité relative dans les conditions de température ambiante. Cette stabilité face aux conditions climatiques leur concède un caractère de matériaux relativement "inertes" d'un point de vue contamination bien que plusieurs études soient menées pour évaluer leur risque potentiel de relargage en métaux (e.g. Fällman, 2000; Chaurand, et al., 2006; Haudrechy, et al., 2006).

Depuis plusieurs années, les laitiers font l'objet d'une dynamique d'amélioration continue pour faire évoluer leur statut (CTPL, 2009). Sur le plan réglementaire, ils sont considérés comme des « déchets non dangereux provenant de procédés thermiques » et répertoriés dans la catégorie « Déchets des laitiers de hauts fourneaux et d'aciérie » selon le Décret n° 2002-540 relatif à la classification des déchets (DEC, 2002). Ils ne sont donc ni des Déchets Industriels Spécifiques (DIS), ni des Déchets Industriels Banals (DIB). Selon la Directive Cadre Européenne 2008/98/CE relative aux déchets, « les laitiers de hauts-fourneaux bénéficient du statut de "sous-produits" (article 5) tandis que les laitiers d'aciérie entrent potentiellement dans le champ des matières amenées à perdre leur statut de déchets (article 6) », (CTPL, 2009). Cette modification du "statut de déchet" des laitiers d'aciérie suscite quelques questions quant à leur articulation avec d'autres réglementations qui leurs étaient applicables comme celle sur « les substances dangereuses réglementées dans les produits de construction ». Actuellement, les laitiers d'aciérie n'ont pas encore perdu leur "statut de déchet". Plusieurs dossiers et/ou demandes sont en cours dans le cadre de la modification du statut juridique de ces matériaux sidérurgiques (CTPL, 2016).

Selon les centres de production, les "déchets sidérurgiques" peuvent être recyclés en interne, être revalorisés dans les travaux publics ou stockés sur place. Les sites de stockage de ces "déchets sidérurgiques" et/ou miniers sont historiquement connus sous le nom de crassier. Le stockage sur site était jadis une solution courante car avantageuse sur le plan économique. Avec un contexte réglementaire évolutif qui impose le retraitement et le recyclage des déchets, seuls les déchets ultimes peuvent être stockés à terme (Motelica-Heino, et al., 1998). En conséquence, la majorité des quantités désormais stockées est temporaire en attendant l'exploitation des flux de ces déchets sidérurgiques. Il en résulte une diminution croissante des quantités annuelles mises en stock, de façon pérenne, sur les sites de production. D'après une étude statistique du CTPL (2015), réalisée sur la production de 2014, 62 % des laitiers de hauts-fourneaux sont valorisés dans les travaux publics en tant que ciments ou liants hydrauliques, 17 % sont utilisés comme granulats, 8 % sont stockés contre 15 % en 2013, et 13 % sont valorisés dans d'autres domaines sous forme de béton prêt à l'emploi, de préfabriqués, etc. Quant aux laitiers d'aciérie, 54 % sont valorisés dans les travaux publics en tant que remblais routiers, remblais de tranchées ou couches de chaussées ; 27 % sont stockés en 2014 contre 38 % en 2013, 10 % sont recyclés en interne et 9 % sont valorisés dans d'autres domaines comme la fabrication des liants hydrauliques. Cependant, l'un des problèmes rencontrés par les industriels de la sidérurgie est celui de la valorisation des stocks historiques issus des décennies précédentes qui comportent des déchets de natures diverses et variées les rendant difficilement exploitables en l'état.

Le site d'étude est une usine sidérurgique située en bordure du Gier, un affluent du Rhône en rive droite. Le contexte historique de ce site est caractérisé par le stockage de "déchets sidérurgiques" variés, accumulés depuis quelques décennies, ce qui rend leurs usages inappropriés dans les filières actuelles de valorisation. Le stockage était apparu comme une solution satisfaisante pour l'usine sur les plans économique et environnemental en raison de la quantité annuelle produite, du caractère relativement inerte des matériaux stockés et du faible nombre de filières existantes pour leur valorisation. Ces "déchets" stockés ont donc progressivement recouvert l'ancien sol formé de jardins ouvriers pour laisser place à un technosol essentiellement composé de laitiers sidérurgiques. Ce technosol, avec des teneurs élevées en éléments métalliques dont le fer (Fe), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le vanadium (V), est devenu une préoccupation pour l'usine encore en activité. Une telle préoccupation rejoint les études déjà menées sur d'autres sites sidérurgiques sur la mobilité des minéraux constitutifs de ces "déchets" dans le sol et dans la solution du sol en particulier (Fällman, 2000; Haudrechy, et al., 2006; Chaurand, et al., 2006; Cornelis, et al., 2008; De Windt, et al., 2011; van Zomeren, et al., 2011; Engström, et al., 2014; Piatak, et al., 2014). De plus, dans le contexte d'étude, le Gier est soumis à un contrat de rivière qui vise à mener des actions concertées entre les communes qu'il traverse afin d'améliorer sa qualité et réduire les contaminations d'origine agricole, domestique ou industrielle auxquelles il est sujet.

Après des événements pluvieux successifs, certains minéraux des phases primaires ou secondaires de ces déchets peuvent migrer à travers le milieu poreux et atteindre la nappe phréatique. Leur mobilité dans le sol peut être source de contamination soit directement ou en tant que vecteurs d'éléments métalliques. La nature et la composition du substrat jouent aussi un rôle important dans leur transport sous forme particulière dans le sol. Durant le transport, ces particules peuvent interagir entre elles ou avec le milieu poreux rendant ainsi difficile la compréhension des mécanismes qui s'y produisent. En effet, selon l'intensité de la pluie, les matières particulaires peuvent véhiculer des polluants de natures diverses avec une célérité plus élevée que sous forme dissoute (Benamar, et al., 2005). La qualité des ressources en eau pourrait donc être directement altérée par le transport des particules lorsqu'elles sont des polluants intrinsèques (c'est-à-dire qu'elles renferment soit des polluants ou sont elles-mêmes des polluants) ou indirectement lorsque ces polluants sont fixés sur la surface des particules ; auquel cas on parle de transport facilité de polluants. Plusieurs recherches ont été menées sur le transport des éléments dissouts (e.g. Bai, et al., 1995; Besnard, 2003) et sur les colloïdes (e.g. Elimelech, et al., 1998; Kretzchmar, et al., 1999; DeNovio, et al., 2004; Bradford & Torkzaban, 2008) mais très peu concernent le transport des particules dans les déchets sidérurgiques (Fällman, 2000; Engström, et al., 2014; Gurtubay, et al., 2014; Rondi, et al., 2016).

Suite à une prise de conscience environnementale, les responsables du site ont mis en place une approche de gestion des anciens stocks. Elle est basée entre autres sur une atténuation des envols de poussières susceptibles de gêner le voisinage et une diminution du flux d'éléments traces pouvant être drainés vers la nappe. Cette approche a été testée dans le cadre d'un programme pilote de trois ans (2010-2013) PHYSAFIMM (PHYtoStabilisation, une

méthodologie Applicable aux Friches Métallurgiques et Minières). Étant dédié à la phytostabilisation, Physafimm se limite d'un point de vue chimique à l'analyse des eaux des lysimètres. Un autre programme de trois ans (2011-2014), NAGIS (caractérisation de la Nappe Alluviale du Gier à partir des Isotopes Stables de l'eau et du soufre), créé dans la continuité de Physafimm, permet de compléter les données existantes sur l'impact que peuvent avoir certains éléments traces sur la nappe phréatique. Les travaux présentés dans ce document ont été effectués indépendamment de ces deux programmes.

Objectifs scientifiques du travail de thèse

Ce travail est axé sur la problématique du transport, en particulier sous forme particulaire, dans le crassier métallurgique du site d'étude. Le but est d'étudier les interactions physico-chimiques qui sont à l'origine du transport des déchets dans le sol et des éléments traces qui leur sont associés, et ce depuis la Zone Non Saturée (ZNS) jusqu'à la Zone Saturée (ZS). La prise en compte du transport dissout étant nécessaire pour bien élucider le transport des particules dans le sol, les variations chimiques dans la solution du sol ont été prises en compte. Ce travail vise également à évaluer l'impact des déchets sur la nappe phréatique grâce à une compréhension des mécanismes impliqués. La méthodologie globale adoptée peut être résumée en six points :

- effectuer une caractérisation précise des différents déchets sidérurgiques stockés sur le site pour aboutir à une description complète du technosol en place,
- faire des calculs de spéciation et d'équilibres chimiques de la solution du sol avec le code ARXIM,
- identifier les mécanismes qui influencent le transport des métaux, sous forme particulaire et dissoute, *via* des essais expérimentaux en colonne,
- déterminer la minéralogie des particules de déchets mobilisées,
- décrire et simuler la dynamique du transport de soluté avec le modèle HYDRUS,
- étudier l'effet du stockage sur le site de ces déchets sur les risques de contamination du sol et de la nappe.

En résumé, l'objectif consiste dans un premier temps à élaborer une méthodologie pour caractériser ces déchets sidérurgiques à partir d'un ensemble ordonnancé de techniques et de méthodes appropriées puis dans un second temps comprendre les mécanismes qui contribuent au transport solide dans les crassiers industriels.

Structure du mémoire

La structure générale du document est organisée en 5 chapitres (Figure 0.1). Le premier porte sur une description du site d'étude et donne un aperçu des déchets sidérurgiques qui y sont stockés. Le Chapitre 2 est un état de l'art sur la formation de ces déchets et le transport particulaire notamment en sol contaminé par les éléments traces métalliques. A la fin de ce chapitre, une synthèse bibliographique permet de situer le travail dans son contexte et de l'orienter par rapport aux connaissances déjà acquises sur le transport des particules dans les sols et, dans les crassiers sidérurgiques en particulier.

Le Chapitre 3 regroupe les matériels et méthodes analytiques utilisés pour caractériser les déchets sidérurgiques d'une part et ceux sur les expérimentations en batch et en colonne d'autre part. Il est suivi des Chapitre 4 et Chapitre 5 qui portent respectivement sur la présentation des résultats de la caractérisation et ceux de l'approche expérimentale et numérique. Une intégration des résultats dans une approche globale de gestion des sites industriels contaminés permettra de clore ce dernier chapitre.

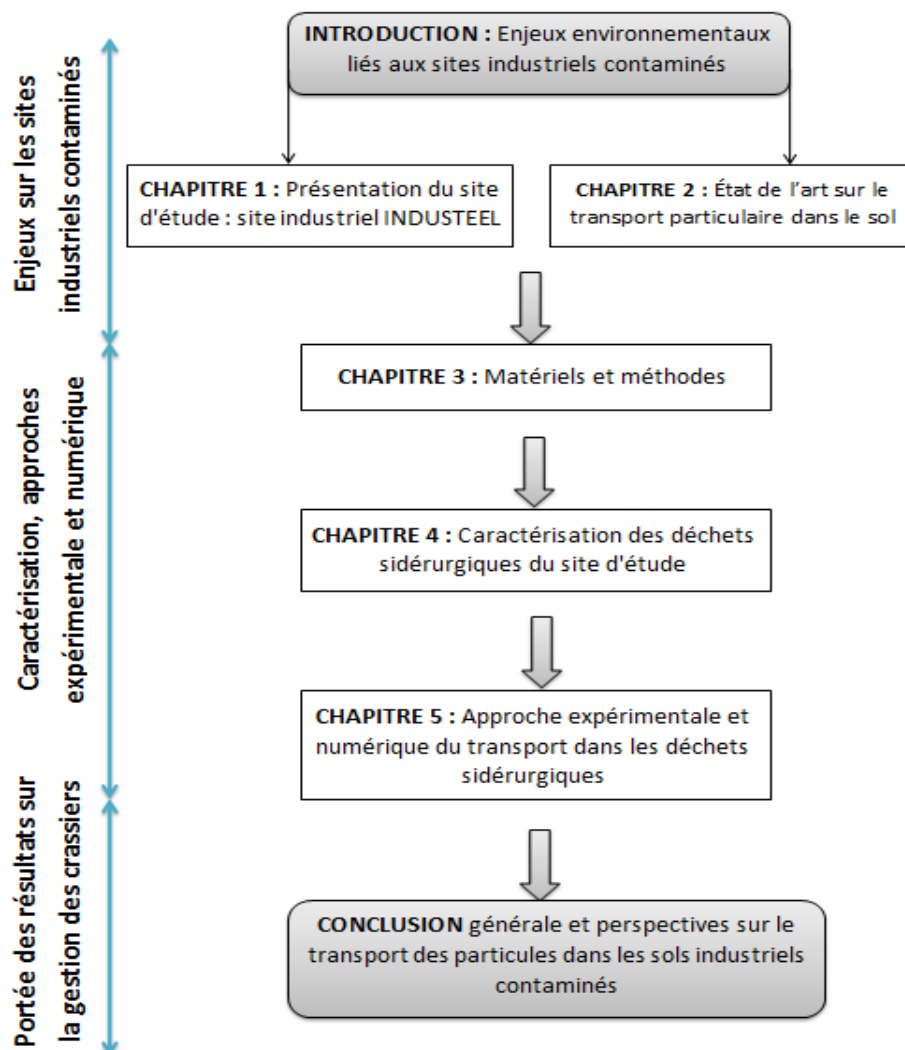


Figure 0.1 : Schéma montrant la structure du mémoire.

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE : CRASSIER INDUSTRIEL

Il débute par une description de la situation géographique du site d'étude et des activités menées par l'usine après sa création. Sa géomorphologie et sa géologie ainsi que son contexte climatique et hydrographique seront ensuite présentés. Une partie des études déjà menées sur le site dans le cadre d'autres programmes y sera aussi abordée car certains résultats peuvent être utiles pour étayer les résultats de la caractérisation et des expérimentations en colonne.

1.1 Description du site-atelier et historique du crassier

Le site étudié est un crassier métallurgique. Il est situé à Châteauneuf dans le département de la Loire (Figure 1.1). Il est localisé le long de la vallée du Gier, au Nord-Est de Rive de Gier, à une altitude moyenne de 230 m. Il s'étend sur une longueur d'environ 1 500 m et une largeur de 200 m. Il recouvre environ 30 ha dont 7 ha occupés par les installations de l'usine, les 23 ha restant sont partagés entre la plateforme et le crassier. La zone d'étude est bordée au Nord par les Monts du Lyonnais, le massif du Pilat au Sud-Est et l'autoroute A47 à l'Ouest. Le site d'Industeel France est répertorié dans la base de données BASOL des sites et sols pollués (Physafimm, et al., 2014), et la nappe phréatique sise sur cette zone d'étude fait l'objet d'une surveillance régulière par l'usine.

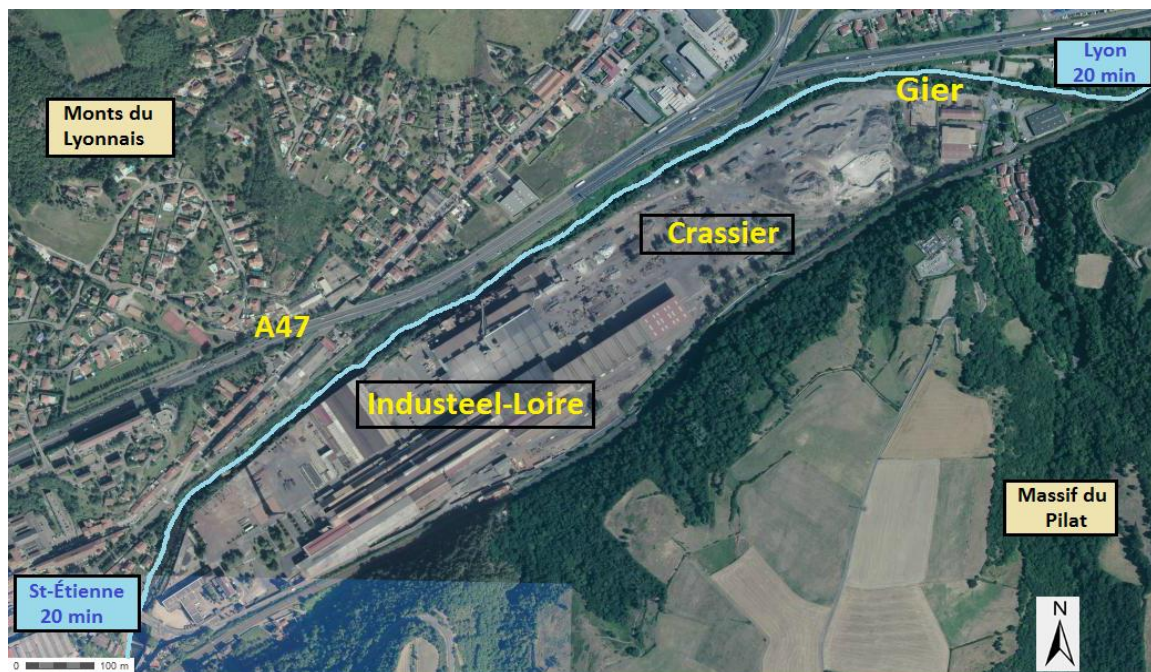


Figure 1.1 : Vue aérienne du site d'Industeel (ArcelorMittal) à Châteauneuf (adapté de Google Earth).

Au début de son exploitation en 1865, l'usine disposait de fours Martin qui lui ont permis de produire successivement des lingots et des laminés d'acier allié (acier contenant par alliage des

éléments autres que le fer et le carbone). Vers 1888, des tôles épaisses y sont fabriquées. En 1930, l'usine produit des blindages puis vers 1938 de l'acier carbone faiblement allié (à 50 % environ). Depuis 1975, elle fabrique de l'acier électrique carbone grâce à ses fours à arc électrique. A partir de 1984, l'usine comporte deux pôles de production : l'aciérie et la tôlerie. C'est de l'aciérie qu'est issue la majeure partie des déchets stockés sur le site. Ils contiennent :

- des laitiers de fusion et d'affinage,
- des poussières d'aciérie électrique,
- des oxydes métalliques de flammage et d'oxycoupage,
- de la calamine (débris sidérurgiques ferreux) en plaque ou pulvérulent,
- des pneus et meules usagés,
- des huiles, réfractaires et fraisils usés (résidus de roche volcanique),
- des battitures (mélange de calamines et fibres de toiles de jute),
- des scraps (particules de métal résiduelles),
- du sable, des palettes de bois, etc.

Depuis sa mise en service, l'usine a stocké sur place une partie de ses déchets non valorisés. La quantité de déchets d'aciérie présents sur le site d'étude est estimée à 500 000 m³ sur une surface d'environ 10 ha. Ces déchets qui ont progressivement pris la place de l'ancien sol s'étendent sur une profondeur pouvant varier entre 2 et 9 m selon l'endroit. A partir de l'an 2000 et dans le cadre d'une politique de gestion durable des friches industrielles, l'usine a mis en place un schéma de valorisation de ses déchets. Ainsi, ceux formés a posteriori sont orientés vers des filières de valorisation appropriées et partiellement recyclés en interne. Les anciens stocks composés de déchets de nature diverses et difficilement valorisables ont été aplanis vers fin 2015 en lieu et place de l'ancien crassier et seront progressivement recouverts avec des plantes accumulatrices de métaux. Cette solution a préalablement été testée, *via* des essais pilotes de phytostabilisation réalisés sur des parcelles expérimentales du site, dans le cadre des programmes Physafimm et Nagis (§1.5).

1.2 Géomorphologie et géologie

Le contexte géomorphologique du crassier est celui de la vallée du Gier. Elle traverse une entité montagneuse érodée sur la bordure Est du massif central. Dans la zone d'étude, la vallée (250 m) est encaissée entre deux versants abrupts : les Monts du Lyonnais (850 m) au Nord-Ouest et le massif du Pilat (1 000 m) au Sud-Est (Figure 1.2). Les formations des Monts du Lyonnais correspondent à des micaschistes et des gneiss anciens dont le métamorphisme, de plus haut degré que celui du Pilat, date du Précambrien et de l'orogénèse calédonienne. Dans le massif du Pilat affleure un socle cristallophyllien constitué de gneiss à cordiérite et sillimanite. Le fond de la vallée du Gier est recouvert d'alluvions récentes composées de sables et de galets. Cette formation sablo-caillouteuse dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 12 m s'étend sur une largeur d'environ 8 km à hauteur de Saint Chamond pour atteindre une largeur de 300 m à Rive de Gier.

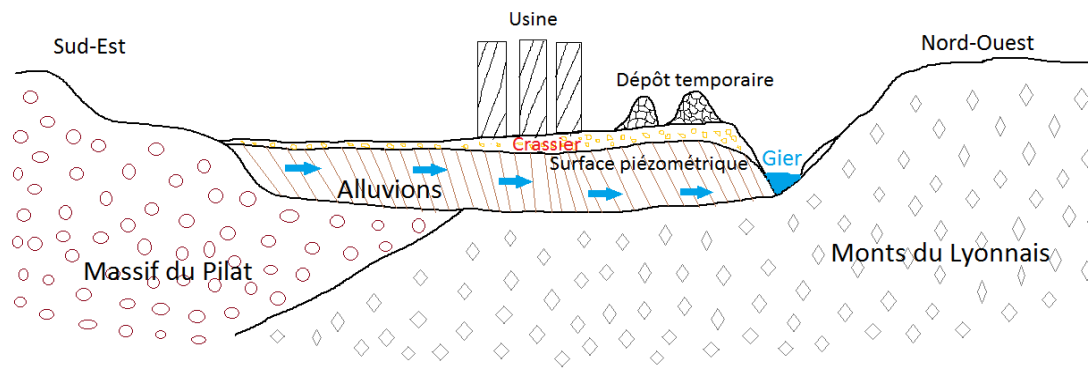


Figure 1.2 : Coupe schématique Sud-Est/Nord-Ouest à travers le crassier du site d'étude, échelle approximative 1/1000^e, altitude entre 13 et 20 m (adapté de la coupe schématique du crassier, rapport Programme Physafimmm, 2014).

La structure géologique du site d'étude date du Carbonifère et correspond à la terminaison orientale du bassin houiller stéphanois. C'est un bassin intracontinental limnique (Mattauer & Matte, 1998) d'âge Stéphaniens supérieur (300 Ma) à Autunien (270 Ma). D'importantes failles délimitent ce bassin et les Monts du Lyonnais dans sa partie Nord et, le massif du Pilat au Sud (Figure 1.3). Le Gier s'écoule selon une direction Sud-Ouest/Nord-Est parallèlement aux grandes failles marquant les structures métamorphiques des reliefs du Lyonnais et du Pilat.

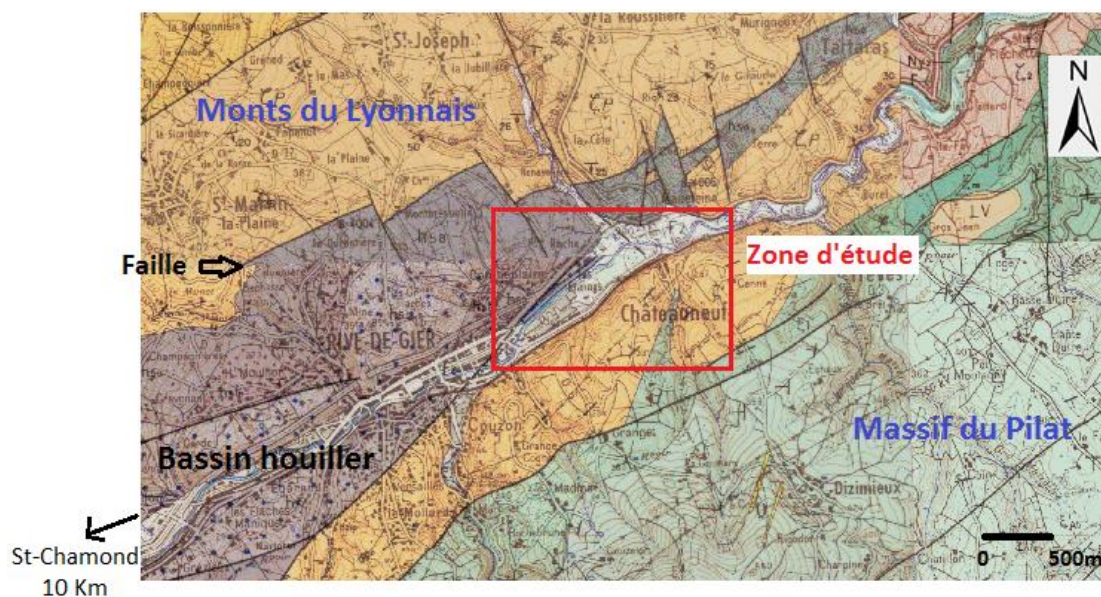


Figure 1.3 : Extrait de carte géologique au 1/50000^e de Saint-Étienne et de Saint-Symphorien sur Coise (adapté de la carte du site, rapport Programme Physafimmm, 2011).

1.3 Contexte climatique

La région de Saint-Étienne dont fait partie Châteauneuf présente des événements pluvieux plus marqués l'hiver que l'été. Cette tendance serait vraisemblablement liée aux montagnes situées au sud de Châteauneuf et formant le massif du Pilat. La rivière du Gier, qui borde le site expérimental, a un régime d'écoulement caractérisé par des périodes de fortes eaux en fin d'hiver et début de printemps et de faibles écoulements l'été. La pluviométrie moyenne

enregistrée sur la station météo du site d'étude est d'environ 60 mm de hauteur d'eau mensuelle. Les températures moyennes fluctuent entre 10°C l'hiver et 20°C l'été (Figure 1.4).

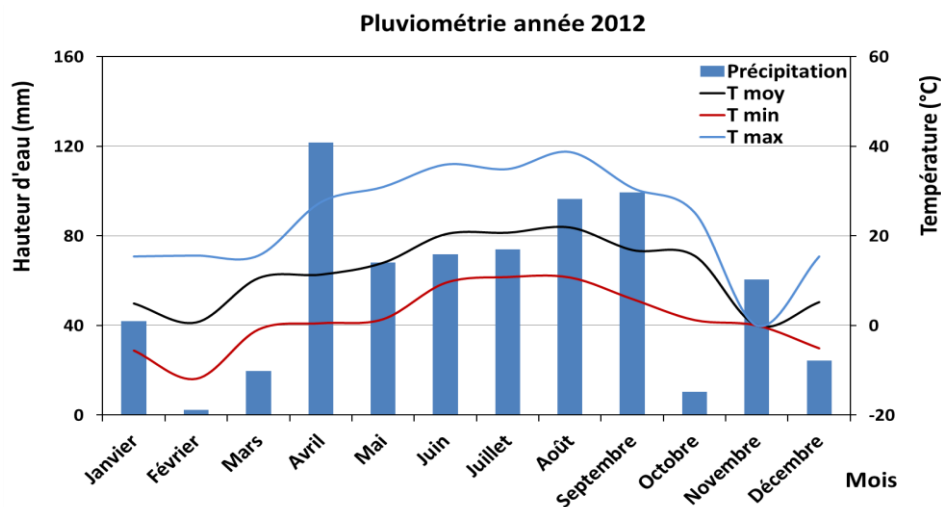


Figure 1.4 : Pluviométrie et températures mensuelles (station météo du site d'étude).

La pluviométrie moyenne mensuelle enregistrée sur la région de Châteauneuf sur plusieurs années et les températures mesurées sur le site sont présentées sur la figure ci-dessous.

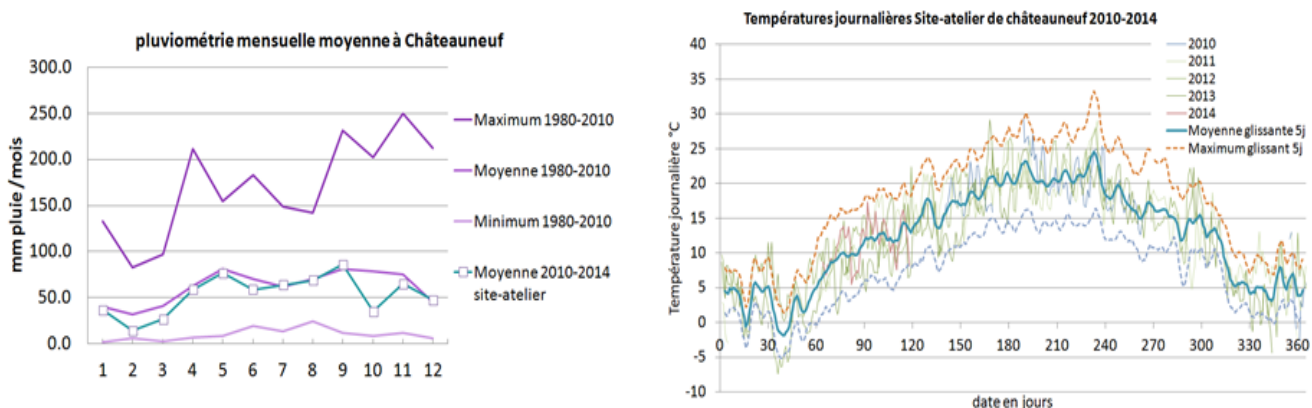


Figure 1.5 : Pluviométrie mensuelle moyenne (station météo France 42053002) et température de 2010 à 2014 à Châteauneuf (station météo du site-atelier), (d'après rapport Programme Physafimmm, 2014).

La moyenne des précipitations mensuelles varie entre 10 et 60 mm de 2010 à 2014 (Figure 1.5). Sur la station météorologique de Châteauneuf de 1980 à 2010, les mois de mai et de septembre sont les plus pluvieux. La tendance est la même pour le pluviomètre du site d'étude de 2010 à 2014. Pour ces mêmes années, la température annuelle moyenne sur la station du site est d'environ 10°C. Les mois les plus froids s'étendent de décembre à février tandis que les plus chauds se situent entre juillet et août avec des températures moyennes qui sont respectivement de 4°C l'hiver et 21°C l'été. Les relevés thermiques observés sur le site et dans la région montrent une forte amplitude entre ces deux saisons. La zone d'étude est exposée à des épisodes cévenols intenses pouvant causer d'importantes crues.

1.4 Hydrographie et qualité des eaux

Le bassin versant du Gier s'étend sur 425 Km² entre les départements de la Loire et du Rhône. Le Gier, principal cours d'eau de la zone d'étude, a un réseau hydrographique assez dense (Annexe A). Il prend sa source dans le Pilat au lieu-dit "la Jasserie" (Figure 1.6) à 1 300 m d'altitude en dessous du Crêt de la Perdrix (Alt : 1 400 m). Il rejoint le creux de la vallée au niveau de St-Chamond (Alt : 360 m) et, à partir de là, il collecte les eaux de ruissellement provenant du massif du Pilat (Alt : 1 000 m) et des Monts du Lyonnais (Alt : 850 m). Le Gier traverse au total 40 communes dont 28 dans le département de la Loire et 12 dans celui du Rhône. Il suit un linéaire de cours d'eau de 40 km et se jette dans le Rhône à Givors à 153 m d'altitude. Les inondations les plus marquantes sont celles de décembre 2003 et de novembre 2008. Les débits instantanés enregistrés en raison des épisodes cévenols étaient respectivement de 338 et 300 m³.s⁻¹ pour un débit moyen de 3,2 m³.s⁻¹ vers l'aval à Givors (extrait du rapport Programme Physafimm, 2014). Selon cette même source, ces crues ont entraîné le lessivage de plusieurs friches industrielles dont celle du site d'étude contribuant ainsi à une altération de la qualité des eaux du Gier.

Les points de mesure existant sur le Gier (Figure 1.6) révèlent une qualité des eaux de très bonne à moyenne dans sa partie amont se dégradant progressivement vers l'aval. Cette mauvaise qualité est principalement due à l'utilisation de produits phytosanitaires pour des besoins liés à l'agriculture, aux rejets domestiques ou urbains (ponctuels) et aux rejets d'origine industrielle (agroalimentaire, sidérurgie, etc.).

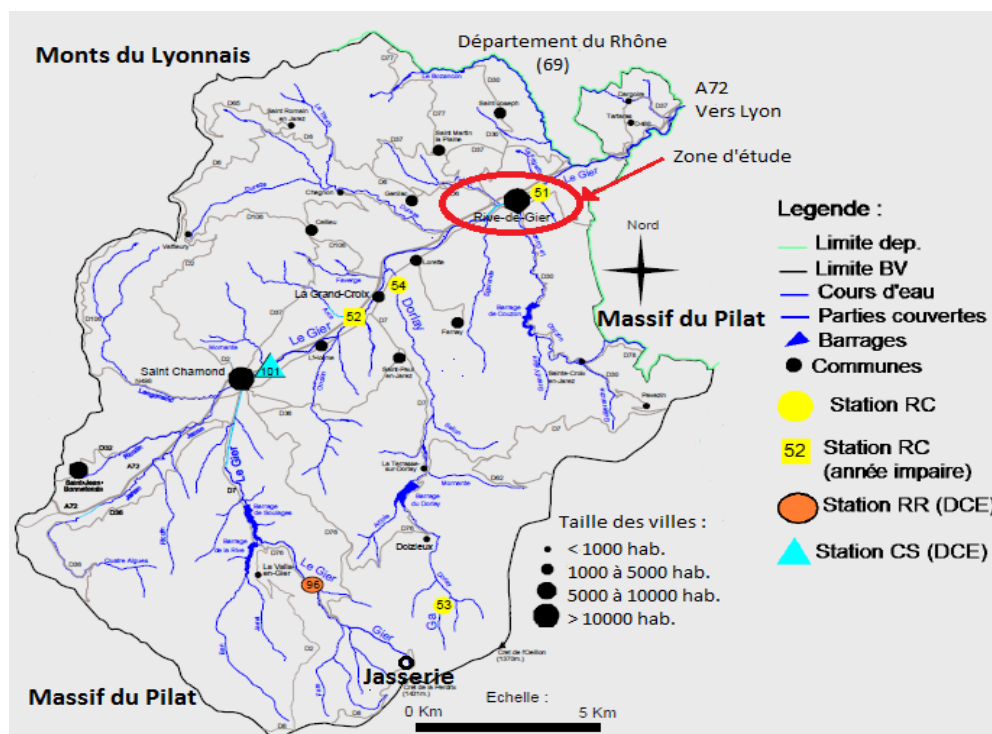


Figure 1.6 : Plan de situation géographique du bassin versant du Gier et de ses affluents (d'après Agence de l'eau Loire-Bretagne, 2011). BV désigne Bassin Versant ; RC Réseau de suivi Complémentaire du Conseil Général de la Loire ; RR : Réseau des sites de Référence ; CS : Contrôle de Surveillance ; DCE : Directive Cadre Européenne.

Des études menées sur l'Indice Biologique Global Normalisé (IBGN) et l'Indice Biologique Diatomées (IBD) montrent que le Gier a une qualité biologique médiocre dans sa partie aval (Plan Local d'Urbanisme Saint-Chamond, 2013; Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, 2013). Il renferme essentiellement des truites Fario et quelques goujons et vairons.

L'analyse de la carte piézométrique du site d'étude en période de basses eaux sur le mois de juillet 2010 (Figure 1.7), réalisée dans le cadre du programme Physafimm, révèle que la recharge de la nappe se fait à partir :

- des eaux en provenance de la partie amont du site,
- des eaux de précipitation qui traversent le crassier,
- des eaux venant des versants Nord et Sud drainés par les affluents du Gier.

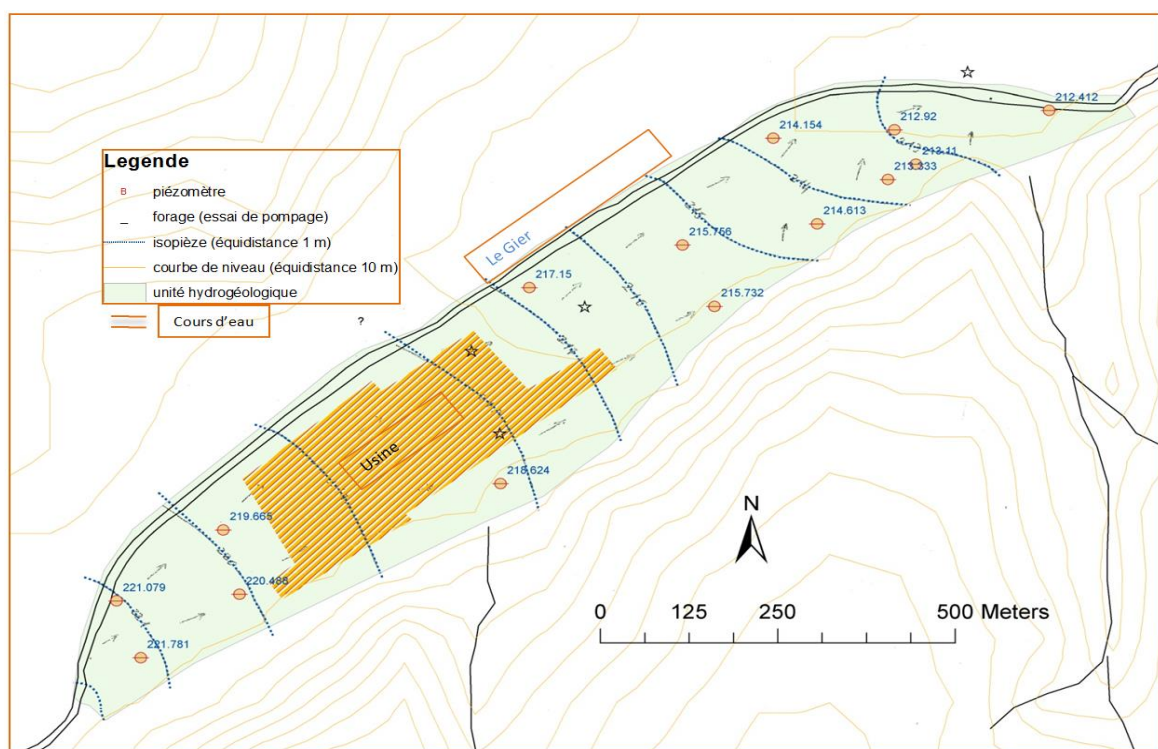


Figure 1.7 : Carte piézométrique en basses eaux de la nappe du site d'étude (juillet 2010) montrant l'implantation des piézomètres (d'après rapport Programme Physafimm, 2012).

Selon la même source, la fluctuation annuelle moyenne de la nappe est de 0,70 m en période d'étiage. Les échanges nappe-rivière sont plutôt marqués par une faible recharge de la nappe. Le drainage s'effectue globalement de la nappe vers le Gier suivant une direction Sud-Ouest/Nord-Est.

1.5 Apport des programmes Physafimm et Nagis sur la connaissance du site d'étude

Pour une meilleure compréhension du comportement du crassier face aux évènements pluvieux, deux programmes pilotes Physafimm et Nagis ont été mis en place sur une période de trois ans sur le site d'étude. PHYSAFIMM (PHYtoStabilisation : méthodologie Applicable aux Friches Métallurgiques et Minières), cofinancé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), a pour but de limiter les flux et les transferts d'éléments traces métalliques vers la nappe en utilisant la technique de phytostabilisation. NAGIS (caractérisation de la Nappe Alluviale du Gier à partir des Isotopes Stables de l'eau et du soufre), financé par Saint Étienne Métropole et les établissements impliqués, permet d'évaluer l'impact des eaux de percolation du crassier sur sa nappe alluviale.

1.5.1 Programme Physafimm

Le programme Physafimm, lancé en 2010 et achevé en 2013, a pour but d'évaluer l'effet d'ensemencements de végétaux sur la mobilité des éléments traces métalliques du sol vers les plantes et l'impact du crassier sur la nappe phréatique du site d'étude. Ses objectifs sont :

- définir une méthodologie de mise en œuvre et de suivi du procédé de phytostabilisation extrapolable à un ensemble de friches industrielles, métallurgiques ou minières,
- limiter les flux issus d'un réservoir contaminé (crassier métallurgique ou minier) vers les milieux avoisinants et les récepteurs biologiques qui en dépendent.

Physafimm utilise la technique de phytostabilisation pour réduire l'impact environnemental du crassier. Le développement du couvert végétal permet de diminuer l'envol des poussières et l'infiltration des eaux de pluie en provenance du crassier. Cette infiltration est certes atténuée mais elle n'est pas totalement supprimée car, même avec un couvert végétal, les eaux de pluie continuent de lessiver les métaux du crassier et de les transporter vers la nappe.

Ce travail, comme énoncé dans l'introduction, ne s'aligne pas dans la même thématique de recherche que celle du programme Physafimm et a été mené indépendamment de celui-ci. Cependant, le dispositif de suivi hydrologique utilisé (lysimètres, piézomètres, station météorologique) est le même. Les prélèvements effectués en vue d'analyses et expérimentations au laboratoire ont été faits en dehors des parcelles expérimentales de phytostabilisation mais sur des matériaux analogues (Figure 1.8).



Figure 1.8 : Vue aérienne du site d'étude montrant les parcelles expérimentales de phytostabilisation et les lysimètres (d'après rapport Programme Physafimm, 2014).

Les résultats d'études réalisées dans le cadre de ce programme ont cependant montré que les "sols" en place sur le site sont majoritairement constitués :

- de 60 à 70 % de laitiers de fusion et d'affinage,
- d'environ 10 % de scories (oxydes métalliques),
- de 6 à 13 % de calamine (résidus sidérurgiques ferreux),
- de 3 à 7 % de résidus de battitures (mélange de calamines et fibres de toiles de jute),
- d'environ 2 % de réfractaires,
- de 0,1 à 1 % de fraaisls usés (résidus de roche volcanique).

Le pilote expérimental du programme Physafimm a été installé sur une partie du crassier ayant été longtemps utilisée pour le stockage de plusieurs sous-produits tels que : laitiers, scraps, ferrailles, refus de criblage des déchets sidérurgiques, etc. Il est constitué de neuf parcelles P1 à P9 et neuf lysimètres L1 à L9 séparés par des allées de 1 m de largeur (Figure 1.8). Les parcelles correspondent à des planches de sol non remaniées de longueur 10 m et de largeur 5 m sur lesquelles sont menés des essais de phytostabilisation. Les lysimètres sont de même dimension que les parcelles et ont une profondeur de 1,5 m. Chaque lysimètre permet de collecter dans des conditions réelles de drainage l'eau ayant traversé le sol sus-jacent en vue d'analyses géochimiques. Celles-ci révèlent que les laitiers comportent des phases réactives d'où les teneurs anormalement élevées de certains lixivités en Cr, Mo et Al. Le calcaire total et actif a été mesuré sur leur fraction solide afin de connaître respectivement la quantité totale de calcaire et celle capable de se retrouver plus facilement dans l'eau du sol. Les résultats montrent qu'ils sont abondants dans la fraction en dessous de 2 µm et contrôlent la basicité du milieu d'où les pH basiques observés dans les parcelles et les lysimètres (Figure 1.8). Ils sont aussi responsables de la saturation calcique relevée dans les échantillons solides des laitiers.

Les résultats issus de ces analyses ne permettent pas de connaître explicitement l'empreinte du crassier sur ses eaux souterraines d'où la mise en place du projet Nagis pour compléter les données existantes sur l'impact du crassier sur la chimie des eaux de la nappe phréatique (<http://www.ademe.fr/physafimm-phytostabilisation-methodologie-applicable-friches-industrielles-metallurgiques-minieres>).

1.5.2 Programme Nagis

Le programme Nagis lancé en 2011 pour une durée de trois ans dans la continuité de Physafimm, vise à évaluer l'impact des flux d'eau issus du crassier sur sa nappe alluviale. Il a pris fin en 2014 et comporte trois axes principaux :

- identifier les différentes contributions hydrologiques à la nappe phréatique *via* des campagnes de prélèvements suivies d'analyses physico-chimiques et isotopiques,
- déterminer d'éventuels transferts d'éléments traces métalliques vers la nappe,
- compléter les études et modélisations hydrogéologiques existantes sur la nappe phréatique du Gier.

Dans le cadre de Nagis des analyses géochimiques ont été effectuées dans le Gier en amont et en aval du site d'étude grâce à onze piézomètres implantés sur le site (par l'usine et dans le cadre du programme), et sur deux autres affluents respectivement situés en amont et en aval du Gier. Il s'agit du Bozançon prenant sa source dans les monts du Lyonnais et un autre cours d'eau temporaire en provenance du massif du Pilat nommé "cours d'eau Pilat" (Lavastre, et al., 2014). Ces analyses réalisées selon la fréquence des événements pluvieux ont permis d'identifier que la nappe du site est alimentée par quatre masses d'eau :

- les eaux de pluies ayant percolé le crassier (lixiviats),
- les eaux souterraines profondes,
- le cours d'eau du Gier,
- une masse d'eau en provenance du Pilat.

Le Tableau 1.1 renseigne sur les teneurs en ETM analysées sur trois de ces masses d'eau ; les eaux profondes du site n'ayant pu être prélevées pour des raisons pratiques. Les eaux du Bozançon ont également été prélevées et leurs teneurs en ETM ont été analysées puis comparées avec celles de ces masses d'eau. Les valeurs indiquées dans ce tableau ont été moyennées sur l'ensemble de la période d'échantillonnage soit de 2011 à 2013. Elles montrent que les ETM majoritairement rencontrés sont le chrome, le cuivre, le fer, le zinc, l'aluminium et le strontium. La présence du chrome, du cuivre et de l'aluminium s'accorde avec les analyses géochimiques effectuées dans les lysimètres dans le cadre du programme Physafimm.

Tableau 1.1 : Teneurs moyennes en ppm de quelques éléments traces analysés dans quatre masses d'eau de la nappe alluviale du site d'étude (d'après rapport Programme Physafimm, 2014)

Cours d'eau	Cr	Cu	Fe	Zn	Al	Sr
Gier	0,0035	0,0028	0,3511	0,01318054	0,1354	0,1371
Bozançon	0,0071	0,0038	1,01	0,0084	0,7636	0,1736
Cours d'eau Pilat	0,9384		3,0730	0,9793	2,4939	1,2696
Lixiviats	85,73	21,94	0,0192	0,6866	16,26	15,96

Les concentrations mesurées en fer sont en dessous de celles des trois autres eaux analysées. Cependant, les valeurs du zinc dans les eaux de lixiviats dépassent nettement celles observées dans le Gier et le Bozançon mais restent néanmoins inférieures à celles du cours d'eau Pilat. Les eaux du Gier sont de type bicarbonaté calcique à chloruré calcique tandis que celles des trois masses d'eau restant sont uniquement de type bicarbonaté calcique. Il a aussi été montré dans Nagis que les eaux du Gier présentent des teneurs en sodium élevées en proportion relative par rapport aux autres masses d'eau. Celles du Bozançon et du cours d'eau Pilat sont plutôt très concentrées en magnésium alors que les eaux de pluie qui traversent le crassier sont marquées par de faibles teneurs en magnésium, sulfate et chlorure.

En complément de ces données, les résultats de la modélisation de la nappe alluviale du Gier, effectués dans le cadre de Nagis, mettent en exergue la présence de quatre zones source/puits contribuant aux échanges nappes-rivières dans le sous-sol. Ces échanges, abondants en régime permanent, sont alimentés par des apports importants en provenance des versants amont et des écoulements latéraux vers l'aval. En période d'étiage, les eaux souterraines du site sont marquées par des échanges nappes-rivières avec de faibles apports venant de l'amont. Pour les écoulements en régime transitoire, sur des données de 2010 à 2012, seule la recharge hivernale de 2010 est la plus importante avec une amplitude de variation pouvant atteindre jusqu'à 1 m.

1.6 Synthèse sur les déchets sidérurgiques et les données existantes sur le site d'étude

Les déchets du site d'étude sont majoritairement composés de laitiers et en proportion moindre d'autres sous-produits issus de la formation de la fonte et de l'acier tels que la ferraille, les réfractaires, la calamine, les battitures, les oxydes métalliques de flammage et d'oxycoupage, etc. Ces déchets stockés depuis quelques décennies ont progressivement remplacé l'ancien sol formé de jardins ouvriers pour donner lieu à un technosol. Depuis les années 2000, un schéma de valorisation a été mis en place par l'usine pour assurer dorénavant l'écoulement de la quantité annuelle des déchets produits. La principale difficulté est liée à l'accumulation historique de déchets de natures très variées et non valorisables. La solution qui est apparue satisfaisante tant d'un point de vue environnemental qu'économique est de laisser en place les anciens stocks qui ne peuvent être recyclés, en les recouvrant de plantes accumulatrices de métaux, pour limiter en partie leurs impacts sur la nappe. Il reste cependant la question de leurs teneurs en certains éléments tels que Cr, Al, Mo qui sont susceptibles d'être relarguées par le crassier vers la nappe au fil des années.

Les résultats d'analyses issus de Physafimm et Nagis montrent que la mobilité dans le sol de certains éléments comme le chrome, l'aluminium, le molybdène et ponctuellement le calcium, le fer, le cuivre, le zinc, le strontium ou le vanadium est avérée; bien que leurs impacts sur les eaux de la nappe soient limités. Les analyses élémentaires réalisées sur les piézomètres présents sur le site indiquent un impact hétérogène du crassier sur sa nappe alluviale pour chaque élément et d'un point de prélèvement à l'autre. L'élément pour lequel l'impact est le plus marqué est le chrome avec des variations spatiales dans la nappe.

Les principales conclusions issues des données de ces deux programmes et qui pourront faciliter l'interprétation des résultats des expérimentations menées sont les suivantes :

- les éléments qui présentent des valeurs supérieures à celles mesurées dans les eaux de pluie et susceptibles de mobilité vers les eaux du sol et de la nappe sont : le chrome, l'aluminium, le molybdène et ponctuellement le calcium, le fer, le manganèse, le magnésium, le cuivre, le zinc, le strontium ou le vanadium,
- le dosage de certains éléments comme le plomb, l'arsenic, ou le cadmium révèle qu'ils sont souvent en dessous de la limite de détection,
- les parcelles et les lysimètres ont des valeurs de pH de sol, basiques, quasi-stables entre 2010 et 2013. La basicité des deux milieux est liée à l'abondance de chaux dans les matériaux et en particulier dans la fraction inférieure à 2 μm des laitiers,
- une légère différence de composition chimique en CaO, MgO et Na₂O est parfois observable en faveur des eaux des lysimètres entre 2010 et 2013 à cause du vieillissement des laitiers au fil des années ce qui crée un gradient de concentration décroissant de la surface vers la profondeur,
- le taux de transfert des eaux de pluie vers la nappe du site est supérieur à 50 % avec une perméabilité plus élevée dans les lysimètres que dans les parcelles,
- la perméabilité moyenne mesurée sur une portion de sol non remanié au voisinage des lysimètres est d'environ $3.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour une surface d'infiltration de 0,1 m² et une hauteur de charge de 10 cm,
- les eaux des cours d'eau du secteur d'étude et de la nappe alluviale du Gier sont de type bicarbonaté calcique.

Enfin, la modélisation de la nappe du site, effectuée dans le cadre de Nagis, a mis en évidence quatre zones source/puits marquées par des échanges nappe-rivières importantes en régime permanent et des apports importants provenant des versants amont et des écoulements latéraux vers l'aval.

CHAPITRE 2 : ÉTAT DE L'ART SUR LES DÉCHETS SIDÉRURGIQUES ET LE TRANSPORT PARTICULAIRE

Dans ce second chapitre, un état de l'art sur le procédé de formation de l'acier et l'origine des déchets sidérurgiques, en particulier les laitiers, est présenté en premier. La composition minéralogique des différents types de déchets ainsi que les principales filières de production et de valorisation seront aussi développées. L'accent sera mis sur les laitiers d'aciérie électrique issus de la filière carbone qui sont ceux présents sur le site d'étude. Ensuite, un état de l'art sera présenté sur l'écoulement de l'eau, les mécanismes du transport particulaire en milieux poreux ainsi que les interactions et forces de surfaces. Il est suivi par une section sur la modélisation du transport de soluté avec le modèle Hydrus 1-D. Enfin, une synthèse bibliographique permettra d'orienter le travail sur le transport des particules dans les déchets sidérurgiques.

2.1 Origine des déchets sidérurgiques

Les procédés de formation de l'acier ainsi que l'origine des laitiers sidérurgiques sont développés en premier dans cette partie. Ensuite, la composition minéralogique de chaque type de laitiers et leurs filières de valorisation seront abordées. Les autres types de déchets pouvant être produits dans les centres de production d'acier seront enfin passés en revue.

2.1.1 Procédé de formation de l'acier et origine des laitiers sidérurgiques

L'acier est un alliage essentiellement composé de fer et de carbone (entre 0,008 et 2 % en masse). Il peut également contenir d'autres éléments en très faibles proportions mais parmi tous les éléments d'alliage, c'est le carbone qui confère le plus à l'acier ses propriétés de résistance et de dureté. L'acier est conçu pour répondre à de fortes sollicitations mécaniques et/ou chimiques. Il est couramment utilisé dans la construction, la marine, dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, de l'électroménager ou du *packaging* (emballages métalliques, boîtes de conserve, canettes, etc.). L'acier peut être élaboré à partir de :

- la filière « fonte », par laquelle un minerai de fer et de coke sont réduits en fonte puis en acier grâce à un convertisseur,
- la filière « ferraille » dans laquelle la ferraille ou l'acier de récupération est fondu dans un four électrique.

Les laitiers sidérurgiques sont des sous-produits générés à différentes étapes du procédé de formation de l'acier (Figure 2.1). Selon l'Article 1 de la Directive 75/442, les sous-produits ou co-produits sont : "les biens, matériaux ou matières premières, résultant d'un processus industriel ou d'extraction dont le but principal n'est pas la production de cet article, considéré non pas comme résidus, et que l'entreprise ne souhaite pas mettre au rebut mais qu'elle a

l'intention d'exploiter ou de commercialiser dans des conditions avantageuses, dans un processus postérieur, sans aucune transformation supplémentaire avant la réutilisation".

Leur production est inévitable lors de la formation de l'acier. Ils sont indésirables dans le produit fini et considérés comme des matières résiduelles dans les centres de production d'acier. En réalité, ils servent à purifier l'acier en absorbant les impuretés issues de la matière première (minerai de fer ou ferraille). Ils servent donc de "dépôt" pour les rebuts issus du procédé et permettent d'affiner la fonte liquide pour atteindre la précision et la qualité recherchées. Les deux types de laitiers produits dans la filière « fonte » sont les Laitiers de Hauts-Fourneaux (LHF) et les Laitiers d'Acierie de Conversion (LAC) encore appelés laitiers de convertisseur. Dans la filière « ferraille », ce sont les laitiers d'acierie électrique qui sont formés. Il en existe deux catégories : les Laitiers d'Acierie Electrique Filière carbone (LAFE carbone) et les laitiers d'acierie électrique "inox et alliés" (LAFE "inox et alliés"). Ces quatre laitiers issus des filières « fonte » et « ferraille » sont produits lors de la métallurgie primaire et sont aussi appelés "laitier de four" ou "laitier de fusion". Si l'acier liquide obtenu en métallurgie primaire est acheminé dans un wagon puis versé dans un four "poche" pour y être affiné, il se forme de l'acier en poche et des "laitiers de poche" ou "d'affinage" : c'est la métallurgie secondaire ou en poche (Figure 2.1). A la fin du procédé, l'acier issu de la métallurgie en poche peut être coulé en continu (bloom, brame, billette) ou en lingot.

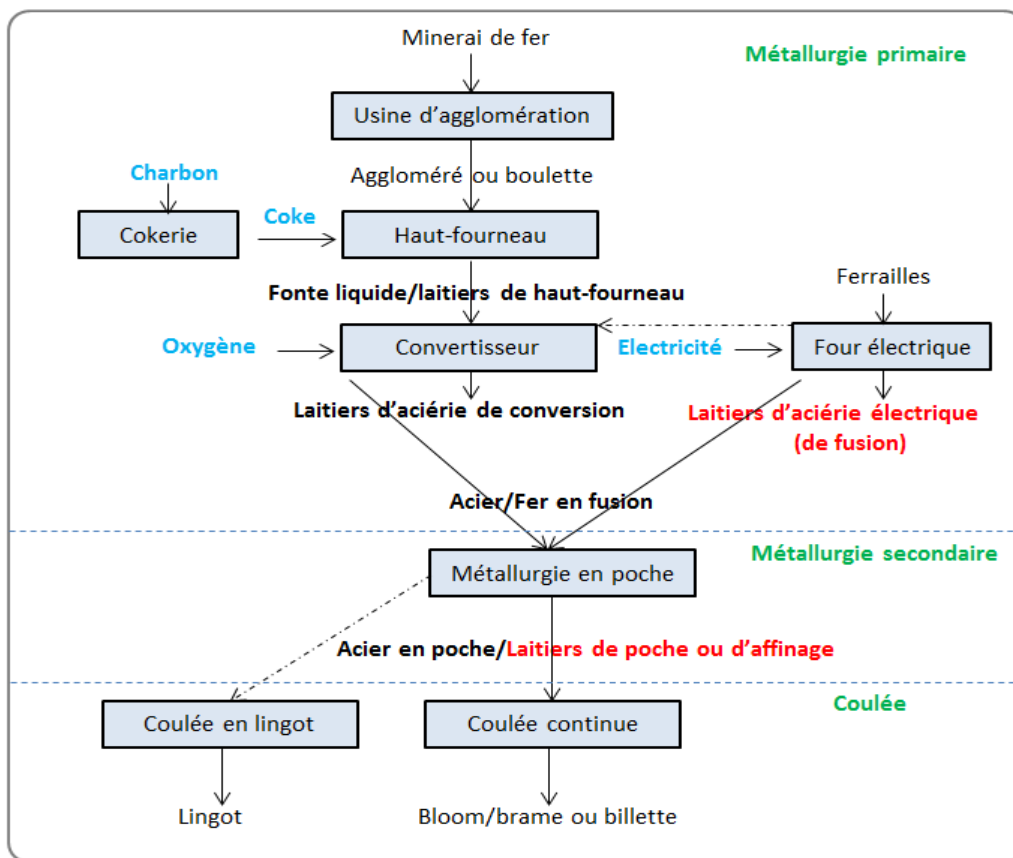
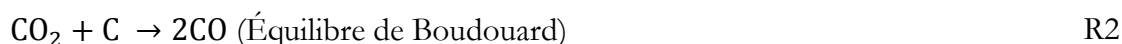


Figure 2.1 : Schéma montrant la formation de l'acier (adapté de Houzé, 2013).

2.1.1.1 Filière « fonte » : formation des laitiers de hauts-fourneaux et d'aciérie de conversion

La filière fonte génère à elle seule 65 % de la production mondiale d'acier et permet d'élaborer de la fonte dans une usine intégrée dont les principales divisions sont l'agglomération, la cokerie et le haut-fourneau (Postiglione, 2006). Dans cette filière, le procédé de formation de l'acier consiste à réduire un minerai de fer (Fe_2O_3) et de coke dans un haut-fourneau (Figure 2.1). Après concassage et criblage, le minerai de fer est aggloméré ou bouleté puis chargé au-dessus du haut-fourneau en couches alternées avec du coke. L'insufflation d'air chaud à la base du haut-fourneau provoque la combustion du coke. Ainsi, le minerai descend progressivement vers la base du haut-fourneau à mesure que le fer en est extrait et s'accumule au fond, recouvert par une couche de laitier liquide plus léger. La chaleur libérée pendant la combustion réduit les oxydes de fer du minerai en métal et forme du CO et du CO_2 . Les réactions chimiques impliquées dans la combustion et la réduction du minerai de fer s'écrivent.

Combustion du carbone :



Cette réaction est très exothermique et peut atteindre des températures avoisinant 2000 à 2200°C. D'après Mahieux (2008), les composés libérés pendant la combustion sont le CO (35 %), le H_2 (2 à 5 %) et le N_2 (environ 60 %). Selon l'auteur, lorsque la température atteint 1050°C, l'équilibre de Boudouard est ralenti, la production du CO est limitée et le coke n'est plus consommé. Au-dessus de 1200°C, le fer et certains oxydes non ferreux tels que le chrome, le manganèse et le silicium peuvent être réduits.

Réduction du fer :



L'énergie de la combustion fait fondre le minerai de fer et sa gangue (minerai de valeur moindre qui entoure la matière première de fer). Lors de cette fusion, la gangue a une densité d'environ 3, plus faible que celle de la fonte liquide de densité 7 et contenant 96 % de Fe et 4 % de C (Houzé, 2013). Cette gangue flotte alors à la surface du mélange et est séparée par gravimétrie : il s'agit du laitier de haut-fourneau (LHF) (Figure 2.1). Ce laitier est une roche liquide formée à 1500°C environ et est constitué de parties non métalliques du minerai combinées à la chaux (CTPL, 2004). Il est déversé dans un "cuvier" mobile et acheminé vers des fosses où il est coulé puis refroidi à l'air libre ou par aspersion d'eau pour accélérer le refroidissement. Après solidification, le laitier est traité puis concassé pour en extraire au maximum l'acier encore présent qui sera à nouveau recyclé. Chaque tonne de fonte génère en

moyenne 300 kg de LHF et nécessite 1,7 tonnes de minerai de fer pour 600 kg de coke (Postiglione, 2006).

Selon le processus de refroidissement utilisé dans le haut-fourneau, il peut se former des laitiers cristallisés ou des laitiers vitrifiés. Si après séparation de la fonte, le laitier est refroidi à l'air libre puis arrosé au début de sa solidification, il se cristallise. Dans le cas où le laitier séparé de la fonte est "trempé", c'est-à-dire arrosé violemment et abondamment d'eau sous haute pression, celui-ci se vitrifie. L'énergie contenue dans le laitier en fusion entraîne alors une explosion et forme soudainement de fines particules vitreuses désordonnées. L'énergie de ces laitiers vitrifiés les rend plus réactifs chimiquement comparativement aux laitiers cristallisés (Divet, et al., 2006). En raison de leur faible résistance mécanique, ils sont utilisés comme liant hydraulique ou interviennent dans la fabrication du ciment ou du béton. Le laitier cristallisé quant à lui sert de granulats dans la construction routière. Il est caractérisé par une masse volumique comprise entre 2,6 et 2,8 tonne.m⁻³. Il est gris et généralement poreux. Il présente une forte résistance mécanique et a une faible conductivité thermique.

Pour obtenir l'acier, la fonte liquide issue du haut-fourneau est ensuite acheminée vers un convertisseur chargé de ferrailles pour y être transformée. L'oxygène de l'air est insufflé dans le convertisseur pour éliminer les impuretés de la fonte et abaisser sa teneur en carbone de 4 % à moins de 2 %. Ce procédé d'affinage de la fonte avec l'oxygène est connu sous le nom de "décarburation" et sera détaillé dans la section 2.1.1.2. Pendant cette deuxième étape de transformation de la fonte liquide en acier le sous-produit minéral formé est un laitier d'aciérie de conversion (LAC) (figure 2.1).

2.1.1.2 Filière « ferraille » : formation des laitiers d'aciérie électrique carbone et "inox et alliés"

La filière « ferraille » fournit 35 % de la production mondiale en acier élaboré à partir d'une usine d'aciérie électrique (Postiglione, 2006). C'est une filière qui est plus souple que celle de la fonte car elle consomme moins d'énergie, a un coût d'investissement et d'entretien réduit, a un faible impact sur l'environnement et procure un gain de temps pour la fusion et l'affinage de l'acier liquide. Ce dernier est obtenu en introduisant de la ferraille, du fer précuit, de la fonte ou de l'acier de récupération dans un four à arc électrique ou Electric Arc Furnace (EAF) en anglais. Le four à arc n'est pas en mesure de réduire directement un minerai de fer (Fe₂O₃) comme dans le cas de la filière « fonte » ; la principale matière première utilisée reste donc la ferraille. Pour fabriquer l'acier inoxydable, des ferro-alliages tels que ferrochrome et ferronickel sont ajoutés à la ferraille (Lamtigui & Bendani, 2013). Trois électrodes faites de carbone et enrobées de graphite surplombent le four et servent à faire fondre la matière première par rayonnement des arcs électriques. Le four est constitué d'une cuve dont la paroi intérieure est revêtue de briques réfractaires en magnésite. Les matériaux réfractaires ont un point de fusion élevé et peuvent supporter des températures au-dessus de 1600°C. Ils protègent donc la structure du four des flammes et fumées émises pendant la fusion. Le four électrique a pour avantage de permettre un affinage sous atmosphère oxydante et/ou réductrice.

Pour fabriquer l'acier, l'usine du site d'étude achemine de la ferraille dans des fours électriques d'environ 60 à 70 tonnes à l'aide de bras aimantés. Lorsqu'une forte tension électrique est appliquée sur les électrodes, elles émettent un arc électrique d'intensité équivalente qui fait fondre la ferraille. Un bain métallique assure le contact entre les électrodes et la charge solide à faire fondre. Les électrodes servent également à réguler la température nécessaire pour la fusion (environ 1250°C). Pendant cette fusion, la fonte (fer liquide) est "décarburee" avec de l'oxygène dans le four électrique ou dans un convertisseur pour la filière « fonte ». La décarburation permet d'abaisser la teneur en carbone de 4 % à 0,05 % (Dao, 2010) et confère à l'acier une dureté supérieure à celle de la fonte.

Les réactions chimiques qui contrôlent la réduction du carbone en CO et en CO₂ sont :

Décarburation de la fonte :



La combustion provoquée par la fusion entraîne une augmentation de la température qui passe alors de 1250°C à 1600 ou 1700°C, ce qui transforme la fonte en acier liquide et crée en parallèle des laitiers dits « de fusion ». L'insufflation de l'oxygène dans la fonte permet en même temps que l'élimination du carbone, le transfert du silicium, du manganèse, du soufre et du phosphore vers le laitier (Houzé, 2013). A cette étape du procédé, la chaux est introduite dans le four électrique (ou le convertisseur selon la filière) en tant que fondant et est majoritairement sous forme d'oxyde de calcium (CaO). Elle permet de séparer le fer oxydé des impuretés qu'il contient en rendant plus fusibles les minéraux de la gangue de sorte que les impuretés n'interfèrent avec le métal fondu (Blondeau, 2004). La chaux joue aussi un rôle majeur dans la fixation des éléments indésirables (C, Si, Mn, S et P) vers le laitier en réagissant avec eux compte tenu de leur affinité avec l'oxygène. Les principales équations qui gouvernent ces mécanismes d'affinage de la fonte sont :

Élimination du manganèse :



Élimination du silicium (désiliciation) :



Élimination du soufre (désulfuration) :



Élimination du phosphore (déphosphoration) :



La chaux permet d'obtenir un acier pur en le débarrassant des éléments indésirables fixés dans les laitiers. Elle permet de baisser le point de fusion du laitier et de protéger, grâce à sa basicité, les parois du four électrique ou du convertisseur faites de briques réfractaires en magnésie. En effet, la silice confère au laitier une certaine acidité qui érode la paroi du four et facilite la dissolution de la magnésie qui se retrouve alors dans le laitier (OFRIR, 2006). Pour y remédier, la chaux magnésienne (CaOMgO ; $5\% < \text{MgO} < 34\%$) ou parfois dolomitique ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; $34\% < \text{MgO} < 42\%$) est injectée dans le four en excès pour favoriser sa saturation en chaux et en magnésie. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers pour analyser la teneur en certains éléments comme le cuivre, l'arsenic, l'étain, le chrome, le nickel, le vanadium, le molybdène, et ajuster la composition de l'acier liquide à son utilisation ultérieure et à la précision recherchée. Dans le cas contraire, l'acier liquide peut être encore affiné par injection de composés chimiques notamment Mn, Cr, Si, Ni, Zr afin d'atteindre les nuances désirées par le fabricant. Il en résulte des impuretés qui peuvent être à nouveau transférées vers le laitier. L'aluminium est aussi rajouté à la coulée pour diminuer son effervescence avant l'acheminement vers la métallurgie en poche. Pendant cette étape le sous-produit formé est un "laitier de poche" ou "d'affinage".

Les laitiers obtenus en métallurgie primaire et secondaire surnagent l'acier et sont récupérés pour être ensuite refroidis à l'air ou granulés à l'eau. Une fois les laitiers refroidis, ils subissent un traitement puis sont concassés afin d'en extraire la majorité de l'acier encore présent qui sera ensuite recyclé en aciérie. Ils sont ensuite criblés puis séparés en tas de différentes granulométries. Selon la branche de production, l'acier obtenu est soit faiblement allié et appelé acier "carbone" soit allié, c'est-à-dire inoxydable, et dit acier "inox". Dans le cas d'étude seul l'acier "carbone" est produit sur le site d'étude. Pendant l'élaboration de cet acier "carbone", les laitiers qui sont produits sont des laitiers d'aciérie électrique issus de la filière carbone (LAFE carbone). Dans le cas de l'acier "inox et alliés", ce sont les laitiers d'aciérie électrique issus de la filière "inox et alliés" (LAFE "inox et alliés") qui sont formés.

2.1.1.3 Synthèse sur les filières de formation de l'acier et les différents types de laitiers

L'acier est obtenu à partir de deux grandes filières : la filière « fonte » et la filière « ferraille ». Dans la première, un minerai de fer et le coke sont réduits en fonte (fer liquide) puis en acier grâce à un convertisseur tandis que dans la seconde, la ferraille ou l'acier de récupération est

fondu dans un four électrique. Il se forme plusieurs types de laitiers selon le mode de production de l'acier. Ce sont des matériaux intermédiaires produits en même temps que l'acier liquide et leur production est inévitable durant le procédé. Ils servent à purifier l'acier en le débarrassant des éléments indésirables tels que le silicium, le manganèse, le soufre ou le phosphore : c'est la métallurgie primaire. Une deuxième étape permet d'affiner et/ou d'ajuster l'acier liquide obtenu en métallurgie primaire afin d'atteindre des nuances ou des précisions voulues : il s'agit de la métallurgie secondaire.

Les différents laitiers formés, en métallurgie primaire, lors la production de l'acier sont :

- filière « fonte » :
 - les laitiers de hauts-fourneaux (LHF) qui peuvent être cristallisés ou vitrifiés selon la méthode de refroidissement utilisée et qui sont formés dans un haut-fourneau,
 - les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) issus d'un four à convertisseur.
- filière « ferraille » :
 - les laitiers d'aciérie électrique issus de la filière carbone (LAFE carbone) et formés dans un four électrique,
 - les laitiers d'aciérie électrique issus de la filière "inox et alliés" (LAFE "inox et alliés") et qui proviennent d'un four électrique.

Ces laitiers sont produits lors de la fusion du minerai de fer pour les LHF et les LAC, et de la ferraille pour les LAFE. Ils sont aussi appelés laitiers de « four » ou de « fusion ». Lorsque la fonte ou l'acier liquide est acheminé en métallurgie secondaire ou en poche pour y être affiné, les nouveaux laitiers obtenus sont dits laitiers de « poche » ou « d'affinage » et ce, quelle que soit leur filière de provenance.

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse aux laitiers issus de la filière « ferraille » et plus précisément ceux de la branche « carbone » formés en métallurgie primaire et secondaire car ce sont ceux produits par l'usine du site d'étude. Il s'agit :

- des **laitiers d'aciérie électrique issus de la filière carbone** (LAFE carbone) qui sont des laitiers dits de « fusion » car produits pendant l'étape de fusion lors de la métallurgie primaire,
- des **laitiers de poche ou d'affinage** formés lors du procédé d'affinage de l'acier liquide issu de la branche « carbone » en métallurgie secondaire ou en poche.

2.1.2 Composition et valorisation des laitiers sidérurgiques

Les analyses géotechniques, mécaniques, minéralogiques et chimiques des laitiers montrent que ce sont des matériaux à forte valeur ajoutée (Verma, 1995; Alexandre & Sebileau, 1998; Motz & Geiseler, 2000; Kourounis, et al., 2007). Chaque laitier peut être considéré comme un matériau unique d'un point de vue composition car il résulte du type d'acier pour lequel il a été produit. Leur composition peut donc être hétérogène au sein d'une même usine de production. Étant donné que les conditions de production (température, pression) et les

matières premières utilisées sont sensiblement identiques d'une usine à l'autre, les phases minérales majeures des laitiers sont peu variables (Boudonnet, 1994; Thomas, 2001). Les éléments souvent retrouvés dans la plupart des laitiers sont : le calcium, le fer, le silicium, le magnésium, l'aluminium, le chrome et le manganèse. Ils peuvent se présenter sous diverses formes chimiques oxydées ou non selon les conditions physico-chimiques auxquelles ils sont soumis. Leur valorisation se fait majoritairement en technique routière et est encadré par le guide SETRA (Services d'Etudes sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements) sur «l'Acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs en techniques routière : les laitiers sidérurgiques» d'octobre 2012 (OFRIR, 2013).

2.1.2.1 Laitiers de hauts-fourneaux (LHF)

Les laitiers de hauts-fourneaux ont une composition stable au sein d'une même usine mais variable selon les centres producteurs d'acier. Les principaux minéraux constitutifs des LHF sont les oxydes de fer, la chaux, la silice, l'alumine et la magnésie. Ils peuvent avoisiner en proportion 95 à 97 % de la composition totale du laitier (Houzé, 2013). D'après le CTPL (2004), les composés chimiques majeurs présents dans les laitiers de hauts-fourneaux sont : la chaux (CaO, 40 % environ), la silice (SiO₂, 35 % environ), l'alumine (Al₂O₃, 11 % environ) et la magnésie (MgO, 8 % environ). Leur risque de gonflement est assez limité compte tenu de leur faible teneur en chaux libre et en magnésie libre (Houzé, 2013). Les laitiers issus des hauts-fourneaux, en raison de leur qualité et de leur stabilité dimensionnelle, sont valorisés en grande quantité sous forme de liants hydrauliques (LHF vitrifié), de granulats (LHF cristallisé) ou d'adjuvants dans l'industrie cimentière ou pour des applications routières. Ils peuvent aussi être utilisés en remplacement partiel du ciment dans la fabrication de bétons. Le Tableau 2.1 illustre les compositions chimiques extraites de la littérature sur les laitiers de hauts-fourneaux.

Tableau 2.1 : Compositions chimiques en pourcentage massique du laitier de hauts-fourneaux extraites de la littérature (d'après Mahieux, 2008)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S ²⁻	Références
34,39	12,88	-	41,65	7,80	-	0,22	0,30	1,04	(Murgier et al, 2004)
35,00	13,50	0,90	36,50	9,50	-	-	-	1,00	(Javelle, 1968)
38,00	8,74	0,55	32,00	18,60	2,45	0,22	0,76	-	
35,10	9,34	0,98	40,10	9,62	2,90	0,18	0,22	-	(Douglas, 1990)
38,80	6,55	1,30	35,10	12,10	3,30	0,37	0,47	-	
33,78	13,11	0,23	42,47	7,46	0,15	0,16	0,32	1,14	(Schneider et al., 2001)

Les laitiers de hauts-fourneaux cristallisés résultent d'un procédé de refroidissement lent du laitier liquide, formé à environ 1500°C (§ 2.1.1.1). Ce sont des matériaux poreux de couleur grise (Figure 2.2-a) et dont la masse volumique peut varier entre 1,2 et 1,4 tonne.m⁻³. Ils présentent une faible conductivité thermique et une résistance mécanique élevée. Leurs usages sont identiques à ceux des roches naturelles présentant les mêmes caractéristiques

physico-chimiques. Ils peuvent être utilisés en tant que granulats pour le béton, comme enrobés bitumeux ou ballasts. L'un des principaux avantages des laitiers de hauts-fourneaux cristallisés est qu'ils sont deux fois plus isolants qu'un béton classique. Ils ne présentent pas de risque environnemental avéré et répondent à la norme « granulats » XP P18-545 d'un point de vue réglementaire (XP, 2008).

Les laitiers de hauts-fourneaux vitrifiés sont formés suite à un processus de refroidissement rapide encore appelé "trempe" et décrit en section 2.1.1.1. Ils ont une réactivité ou "hydraulicité" élevée ce qui leur attribue un usage répandu en tant que liants hydrauliques. L'hydraulicité des laitiers caractérise leur aptitude à faire prise en présence d'eau et/ou d'un agent activateur. Ils ont une couleur jaunâtre et sont friables (Figure 2.2-b). Ils sont utilisés comme du sable dans les constructions et valorisés dans l'industrie du verre comme source d'alumine et de silice. Ils interviennent dans la production du ciment, la réalisation de graves hydrauliques pour les routes ou en tant que principal constituant des liants hydrauliques.



Figure 2.2 : Laitiers de haut-fourneau cristallisé (a) et vitrifié (b) (d'après CTPL, 2004).

2.1.2.2 Laitiers d'aciérie de conversion (LAC)

Les LAC ont une densité 20 à 25 % supérieure à celle des laitiers de hauts-fourneaux cristallisés. Ils ont une couleur gris foncé (Figure 2.3-a) et possèdent une forte dureté et une résistance mécanique élevée. Leur rugosité de surface leur confère une bonne adhérence ce qui augmente leur utilisation dans les enrobés bitumeux sous forme de gravats. En effet, la porosité élevée des LAC favorise leur absorption d'eau et la formation de rugosités qui sont propices à la formation de liants utilisés dans les bitumes (Dao, 2010).

Malgré leurs qualités géotechniques, les LAC nécessitent quelques précautions complémentaires à cause de leur potentiel de gonflement dû à la présence, sous forme d'inclusion de quelques microns à quelques centimètres, de magnésie (MgO) et notamment de chaux libre (CaO libre) (Dao, 2010). La présence importante de ces composés dans les laitiers est due à leur utilisation dans le procédé d'affinage de l'acier liquide. L'excédent de chaux libre qui n'a pas réagi se retrouve alors dans le laitier sous forme de nodules inclus dans les grains (Figure 2.3-b). Elle peut atteindre en proportion massique 1 à 17 % du laitier (Bompay, 2004). La chaux en présence d'H₂O et du CO₂ atmosphérique peut s'hydrater ou se carbonater. Elle provoque une instabilité et un accroissement volumique des grains de laitier et, leur délitement sous l'action des forces d'expansion (Auriol, 2004).

Selon la teneur en eau des nodules et la taille des grains, il y a gonflement suivi de l'éclatement des graves (granulats de tailles variables entre 0/14 mm et 0/150 mm) et la détérioration des ouvrages dans lesquels ils sont utilisés. L'hydratation de la chaux vive s'accompagne d'un doublement de volume (Bompay, 2004). Pour diminuer les risques de gonflement des laitiers d'aciérie de conversion, ceux contenant de faibles teneurs en chaux libre (< à 7 %) subissent un "vieillissement" par stockage à l'air libre sur une période plus ou moins longue. C'est un procédé coûteux non adapté aux laitiers dont la teneur en chaux est > à 7 %. Ceux dont la teneur en chaux est en dessous de 6 à 7 % sont valorisés comme gravats, granulats pour enrobés ou enduits superficiels si leur teneur en chaux libre est inférieure à 1 ou 2 %.



Figure 2.3 : Laitiers d'aciérie de conversion avec vue globale (a) et vue détaillée montrant les nodules de chaux (points noirs) dans un grain (b) (d'après CTPL, 2004).

Le Tableau 2.2 indique les quantités moyennes des composés retrouvés dans les LAC.

Tableau 2.2 : Analyse chimique moyenne des LAC de Sollac Dunkerque, Source LCPC (d'après le Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgique ; CTPL, 2004)

Éléments	Teneur (%)
SiO ₂	12,09
Al ₂ O ₃	1,11
TiO ₂	0,24
Fe ₂ O ₃	12,00
CaO	41,88
MgO	5,44
Na ₂ O	0,05
K ₂ O	0,03
MnO	2,04
S ⁻	0,86
F ⁻	0,10
Cl ⁻	Traces
SO ₄ ⁻	0,12
HPO ₄ ⁻	1,29
Total des éléments mesurés	77,26
Résidus insolubles	20,81

Les LAC peuvent être utilisés dans les techniques routières sous forme d'enrobés bitumeux ou merlons, de ballasts pour ouvrages maritimes, de matériaux de remblais en couche de forme ou de matériaux de renforcement d'ouvrages hydrauliques (digues, rives). Ils peuvent également servir de récifs artificiels pour le développement des coraux, être valorisés dans l'agriculture en tant qu'amendement calcique ou engrais (norme NF U 44-001) ou utilisés pour le traitement du phosphore dans les stations de traitement des eaux usées.

2.1.2.3 Laitiers d'aciérie électrique de la filière carbone (LAFE carbone)

Les laitiers d'aciérie électrique produits par l'usine du site d'étude sont issus de la filière carbone. Ils sont formés dans des fours électriques puis coulés dans des cuiviers avant d'être déversés dans des fosses. Ils sont ensuite arrosés lentement d'eau jusqu'à leur solidification puis refroidis. L'agglomérat massif de laitier ainsi obtenu est concassé mécaniquement de façon grossière puis finement pour favoriser la récupération des scraps. Un traitement complémentaire par criblage successif permet de transformer les laitiers en granulats. Ces laitiers obtenus après l'étape de fusion de la ferraille ou de ses dérivés ont une bonne tenue au compactage, une forte résistance à l'abrasion et une densité élevée. Ils sont de couleur gris foncé et composés majoritairement de FeO (entre 20 et 45 %), CaO (entre 20 % et 40 %), SiO₂ (entre 10 % et 35 %), Al₂O₃ environ 5 à 10 % et de MgO 8 %. Les autres composés parfois présents en faible proportion dans les laitiers d'aciérie électrique sont : le phosphore (2 % P₂O₅), le titane (1 % TiO₂), le soufre (1 % S) et les alcalins 1 %.

Les laitiers d'aciérie électrique "carbone" présentent un faible risque de relargage en métaux. Cependant, les compositions chimiques des lixiviats peuvent varier en fonction des nuances de l'acier et selon que ces laitiers proviennent de la métallurgie primaire (laitiers de fusion) ou secondaire (laitiers d'affinage). Ces laitiers possèdent des qualités géotechniques qui leur permettent d'être valorisés en techniques routières, en sous couches d'assises de parking, comme remblais ou granulats. Leur bonne résistance mécanique et abrasive leur permet d'être aussi utilisés comme enrobés bitumeux. Ils sont également valorisés dans les stations d'épuration où ils jouent un rôle majeur dans l'élimination des phosphates et des éléments traces métalliques. Les laitiers d'affinage issus de cette filière nécessitent souvent une maturation visant à les rendre inerte avant leur utilisation comme granulats.

2.1.2.4 Laitiers d'aciérie électrique "inox et alliés" (LAFE "inox et alliés")

Comparativement à la filière LAFE carbone où la ferraille est introduite dans le four, ici ce sont les ferro-alliages tels que ferrochrome ou ferronickel qui sont rajoutés. La formation de l'acier inoxydable se fait en trois étapes : dans le four électrique, dans un convertisseur AOD (Argon Oxygen Decarburation) et en métallurgie secondaire. Chacune de ces étapes génère respectivement : les laitiers de four ou EAF inox, les laitiers AOD et les laitiers de poche ou d'affinage. Les laitiers AOD sont formés pendant les phases de désulfuration et de décarburation de l'acier inoxydable. Les propriétés mécanique et géotechnique des laitiers LAFE "inox et alliés" sont similaires à celles des laitiers de la filière carbone. Ils subissent un

traitement identique à ceux des LAFE carbone jusqu'à l'obtention des granulats. Les laitiers EAF inox sont essentiellement composés de CaO et SiO₂. Les laitiers AOD quant à eux contiennent du CaO (50 %), du SiO₂ (30 %), du MgO (2 à 7 %), des oxydes métalliques en particulier le CrO₂ (1 à 3 %) (Adegoloye, 2015). Selon ce même auteur, les laitiers EAF inox ont un indice de basicité de 1,2 contre 2 pour les laitiers AOD. Les teneurs en carbone de ces derniers sont comprises entre 1,5 et 2 % (Lamtigui & Bendani, 2013). Les LAFE "inox et alliés" sont valorisés dans les travaux publics comme matériaux de remblai ou couches de chaussée. En raison de leur faible quantité en oxydes de fer et leur stabilité face au gonflement, ils servent de granulats pour béton ou de liants hydrauliques.

2.1.2.5 Comparaison laitiers de fusion et d'affinage

La différence essentielle entre ces deux laitiers réside dans leur étape de production respective. Les laitiers de fusion encore appelés laitiers de four sont produits en métallurgie primaire, c'est-à-dire au moment de la fonte du minerai de fer ou de la ferraille. Les laitiers d'affinage quant à eux viennent de la métallurgie secondaire ou métallurgie en poche (Figure 2.4). Ces derniers sont des matériaux de couleur blanchâtre, plus friables et donc plus poreux comparativement aux laitiers de fusion qui ont une couleur foncée et sont plus denses. Les laitiers d'affinage contiennent des teneurs élevées en chaux, magnésium, nickel et zinc. A l'opposé, les laitiers de fusion se distinguent par des teneurs plus élevées en fer et la présence de certains éléments indésirables notamment le chrome et, selon le processus de production, le molybdène. Les teneurs en phosphates, oxyde de manganèse, cuivre et vanadium sont sensiblement égales dans les deux types de laitiers.

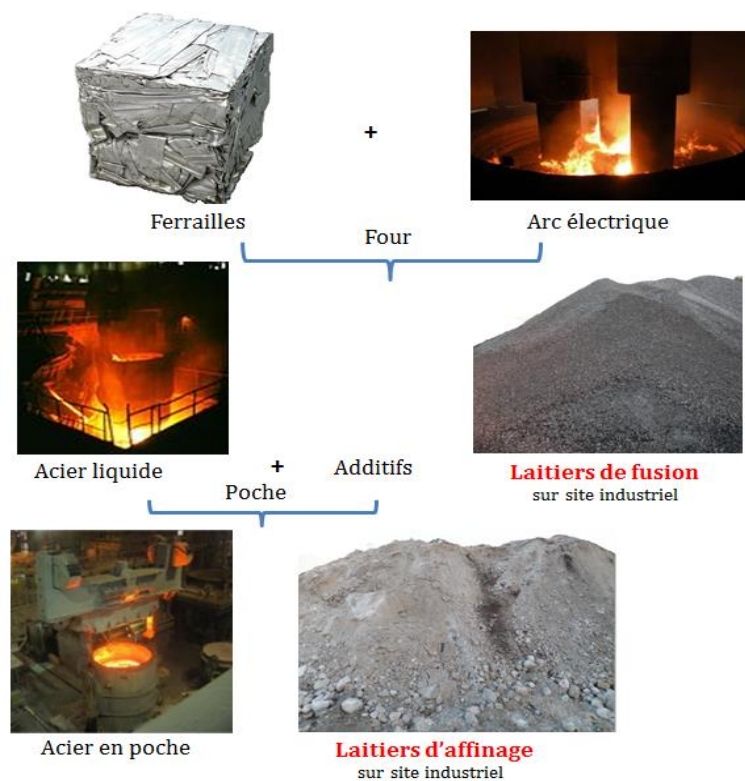


Figure 2.4 : Schéma montrant la formation des laitiers.

Mauthoor, et al. (2016), ont fait une étude comparative des caractéristiques des laitiers de fusion et d'affinage issus de la filière LAFE. Ils ont rapporté que l'absorption en eau des laitiers de fusion est très faible (0,81 %) ce qui rend leur utilisation plus appropriée dans les granulats pour béton par rapport aux laitiers d'affinage (6,4 %). En effet, une absorption élevée augmente les risques d'hydratation et de gonflement et peut causer des problèmes d'instabilité sur le long terme ; la limite maximale admissible étant de 2 %. Elle a aussi un impact négatif sur les propriétés de rétrécissement par séchage des laitiers (Tanabe, et al., 2008). D'autres travaux (Alizadeh, et al., 2003; Abu-Eishah, et al., 2012) ont cependant montré que l'absorption en eau de certains laitiers d'affinage pouvait être inférieure à 2 %.

En raison de leur forte dureté et de leur densité trois fois supérieure à celle des laitiers d'affinage (Tableau 2.3), les laitiers de fusion résistent très bien à l'usure et au polissage et sont utilisés dans les techniques routières (Motz & Geiseler, 2001; Rastovcan-Mioc, et al., 2009; Abu-Eishah, et al., 2012), pour la construction des murs de soutènement, des fondations ou pour les dalles de sous-sols (Arribas, et al., 2015).

Tableau 2.3 : Propriétés des laitiers d'aciérie électrique : comparaison laitiers de fusion et d'affinage (d'après Mauthoor, et al., 2016)

Tests	Laitiers de fusion	Laitier d'affinage
Masse volumique à saturation (kg.m ⁻³)	3 480	2 239
Absorption (%)	0,81	6,40
Abrasion de Los-Angeles (%)	22,43	45,06
Densité	3,64	1,34
Valeur d'impact des granulats (%) (Aggregate Impact Value, AIV)	11,13	48,68
Valeur d'écrasement des granulats (%) (Aggregate Crushing Value, ACV)	16,04	Ne peut être déterminé

L'indice d'abrasion de Los-Angeles traduit la résistance d'un matériau à la fragmentation. L'AIV et l'ACV indiquent respectivement l'aptitude d'un grain à résister à des impacts ou chocs brusques, et à l'écrasement sous une charge de compression progressive.

2.1.2.6 Synthèse sur la composition et le devenir des laitiers sidérurgiques

L'état de l'art sur les laitiers de hauts-fourneaux et d'aciérie montre que les phases minérales majeures qu'ils contiennent diffèrent peu d'une usine à l'autre. Les teneurs élevées en calcium dans les laitiers sont essentiellement dues à l'utilisation de la chaux pour enlever le silicium, le soufre, le manganèse et pour faciliter la récupération du phosphore (Lamtigui & Bendani, 2013). La chaux permet aussi grâce à sa basicité de protéger les parois des fours et d'éviter la dissolution de la magnésite qu'ils renferment. Outre l'utilisation de la chaux (CaO) comme fondant, les autres fondants couramment utilisés sont la castine (c'est-à-dire du calcaire) et les fondants magnésiens tels que l'olivine Mg₂SiO₄ et la dolomie MgCa(CO₃)₂ (Mahieux, 2008).

Ainsi, la présence du magnésium dans les laitiers résulte d'une part de l'usage de ces fondants magnésiens et d'autre part de l'érosion des parois des fours. L'aluminium résulte de son ajout dans la coulée avant l'étape de mise en poche. Le fer provient de la matière première utilisée en début de procédé, c'est-à-dire du minerai de fer, de la ferraille ou de ses dérivés (copeaux d'usinage, feuilles de tôle mortes issues des constructeurs automobiles par exemple). Les teneurs en oxyde de fer peuvent atteindre jusqu'à 60 % de la matière première (CTPL, 2004).

L'ajout du chrome augmente les propriétés de résistance de l'acier à l'oxydation tandis que le nickel lui concède une bonne ductilité. Le molybdène et le cuivre permettent de diminuer les risques de corrosion de l'acier et lui confère une stabilité face aux conditions météorologiques. L'ajout d'alliages ou de réfractaires dans le procédé de formation est à l'origine de la présence de certains éléments comme la silice ou le zirconium retrouvés sous forme de zircon ($ZrSiO_4$) ou d'alumine (Al_2O_3) dans les laitiers. Parmi les éléments traces que contiennent les laitiers, on retrouve souvent le chrome, le nickel, le molybdène, le cuivre, le vanadium, le zinc, le titane et, en faibles quantités, l'arsenic, l'étain, le zirconium, le baryum, le bore, le cadmium, le cobalt, le mercure, le plomb, l'antimoine, le sélénium et le tellurium.

Le Tableau 2.4 résume les teneurs moyennes en éléments majeurs recensés dans les laitiers d'aciérie de conversion et électrique.

Tableau 2.4 : Teneurs en constituants majeurs des laitiers d'aciérie de convertisseur à oxygène et électrique (d'après OFRIR, 2013)

Constituants chimiques typiques	Teneur en % Laitiers d'aciérie de conversion	Teneur en % Laitiers EAF aciers carbone	Teneur en % Laitiers EAF aciers inox et alliés
CaO	40-60	25-45	25-55
SiO ₂	10-15	15-25	20-30
Al ₂ O ₃	1-5	5-13	2-10
Fe ₂ O ₃	5-7	-	-
FeO	10-25	25-45	1-10
MgO	1-8	5-10	4-15
MnO	-	3-8	1-5
P ₂ O ₅	0,5-3	0,2-1	-
Cr ₂ O ₃	-	1-3	1-15
F total	-	-	1-5
TiO ₂	-	-	0,5-2

Le calcium est l'élément dominant dans les trois types de laitiers présentés dans le tableau tout comme les oxydes de fer. La teneur en CaO varie entre 25 et 60 % du poids total des laitiers. Les teneurs en silice sont non négligeables (entre 10 et 30 %) et celles de la magnésie ou de l'alumine sont en moyenne de 5 ou 10 %. Très peu de phosphates sont mesurés dans ces laitiers. Les teneurs en chrome dans les laitiers d'aciérie électrique carbone sont plus faibles que dans les laitiers issus de la filière "inox et alliés".

Les principales phases minérales rencontrées dans les laitiers d'après Boudonnet (1994), Thomas (2001), Mahieux (2008) et Dao (2010) sont :

- le silicate dicalcique (Ca_2SiO_4) correspondant en général à la larnite ou bélite et de formule C_2S en notation cimentaire,
- le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5) appelé alite (C_3S),
- la whitlockite, qui est un phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou C_3P),
- l'alumino ferrite de calcium ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$) ou la brownmillerite (C_4AF) ; le pôle Fe de cette solution solide est la srébrodolskite (C_2F),
- la magnésio wustite (MgO_xFeO_y) ou Mw en notation cimentaire,
- la magnétite (Fe_3O_4), qui peut provenir de l'altération de la wustite,
- les oxydes de manganèse (MnO),
- le fer métal Fe qui peut s'associer au chrome sous forme de chromferide (Fe, Cr),
- les oxydes ferriques Fe (III) dont les minéraux sont l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$),
- le périclase (MgO), qui donne sur les laitiers vieillis de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) susceptible de se carbonater en magnésite (MgCO_3),
- la chaux vive (CaO) donnant par hydratation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encore appelé chaux éteinte et, par carbonatation, de la calcite (CaCO_3).

Certains laitiers (LHF cristallisé et LAFE) n'apparaissent pas comme ayant un risque de contamination majeur pour l'environnement et répondent aux normes « granulats », c'est-à-dire les normes NF EN 12620 et XP P18-545 (XP, 2008) (CTPL, 2012 & 2013). Les laitiers peuvent être recyclés en interne dans l'usine de production, valorisés dans des filières appropriées, être stockés sur site ou dans des installations réglementées de stockage des déchets comme les centres d'enfouissement techniques. Ils possèdent en général d'excellentes qualités mécanique, géotechnique et hydraulique. Ils ont une forte dureté, une bonne résistance mécanique, une bonne adhérence et une forte résistance à l'abrasion. Leurs principales caractéristiques physiques sont la résistance à l'usure et à la compression.

Les laitiers ont des qualités intrinsèques qui leur confèrent une plus-value dans plusieurs filières de valorisation. C'est le cas des laitiers de hauts-fourneaux vitrifiés qui peuvent être utilisés dans la construction ou ceux cristallisés qui sont deux fois plus isolants qu'un béton classique. Les laitiers d'aciérie de conversion en revanche nécessitent des traitements complémentaires en vue d'une stabilisation ou une diminution de leur teneur en chaux avant leur valorisation. Aussi, les laitiers d'affinage quelle que soit leur filière d'origine (fonte ou ferraille) nécessitent une maturation en vue de les rendre plus stables.

Les laitiers sont souvent valorisés dans les applications suivantes :

- dans la construction comme enrobés bitumeux, granulats pour béton (LHF cristallisé ou LAFE) ou sable pour construction (uniquement dans le cas des LHF vitrifiés),

- dans les techniques routières en tant que remblais de chemins, sous-couches d'assises de parking, couches de chaussées (entre autres pour les circuits d'automobiles ou les barrières de péages d'autoroutes),
- dans les travaux publics comme liants hydrauliques, remblais routiers, merlons, remblais en couche de forme, remblais de tranchées, enrobés bitumeux, granulats,
- dans les ouvrages maritimes ou hydrauliques sous forme de matériaux de renforcement des digues ou des rives,
- dans l'agriculture en tant qu'amendement calcique ou engrais,
- dans les stations d'épuration des eaux usées comme filtres neutralisant les phosphates et les éléments traces métalliques,
- dans l'industrie du verre comme source d'alumine et de silice (uniquement dans le cas des laitiers de hauts-fourneaux vitrifiés),
- dans l'industrie sidérurgique où ils peuvent être à nouveau recyclés en aciérie.

Plusieurs études réalisées par le Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques démontrent que les laitiers ont un faible potentiel de relargage en métaux. Seule une fraction soluble de ces laitiers serait susceptible de favoriser le relargage de substances toxiques, en particulier les éléments métalliques. La minéralogie des laitiers peut avoir deux conséquences majeures sur les mécanismes de transport dans le sol. Elle peut d'une part faciliter et/ou freiner le transport des particules notamment en fonction de leur teneur en chaux qui contrôle la basicité du milieu ou d'autre part influencer le lessivage d'éléments traces métalliques selon leurs spéciations et les associations minérales qu'ils peuvent former avec les laitiers. Le comportement de ces métaux dans le milieu poreux dépend de la nature et de la composition de celui-ci et des interactions physico-chimiques avec l'eau du sol.

2.1.3 Autres types de déchets sidérurgiques et leurs origines

Les résidus et sous-produits sidérurgiques diffèrent selon le procédé utilisé pour fabriquer l'acier et en fonction de la filière de production. Dans les hauts-fourneaux, l'étape de cokerie génère des dérivés soufrés, des goudrons, du fuel naphthaliné, des BTX (Benzène, Toluène, Xylène) et autres co-produits de cokerie tels que les sulfates d'ammonium et de fer, du soufre, des oxydes, etc. La formation des laitiers de hauts-fourneaux s'accompagne également d'une production de boues et de poussières. Une fois l'acier liquide formé, celui-ci subit successivement un laminage à chaud, un décapage puis un laminage à froid avant d'être dégraissé et traité. Ces différentes étapes génèrent des battitures (mélange de calamines et fibres de toiles de jute), des oxydes de fer issus de l'étape de décapage, des acides usés, etc. La calamine est un mélange de débris sidérurgiques ferreux. Selon une étude réalisée par ArcelorMittal en mai 2008, la production d'une tonne d'acier (brame) génère 560 kg par an de co-produits dont 54 % de laitiers de hauts-fourneaux, 21 % de laitiers d'aciérie, 12 % de boues et poussières et 13 % de déchets de natures diverses. Sur la production de 2006, 64 % sont valorisés en externe et 25 % utilisés en interne. La proportion stockée est évaluée à 12 % et celle mise en décharge est de 3,2 %. Le taux de récupération est de 3,2 % en externe et 1,1 % en interne.

2.2 Transport et écoulements dans les sols

L'étude du transport particulaire ne peut être dissociée de celui des éléments en solution en raison des échanges et/ou réactions chimiques qui se produisent en continu entre ces deux phases pendant l'écoulement.

2.2.1 Transport en milieux poreux

Les notions de milieu poreux et de transport sont décrites dans cette partie. Le transport particulaire ainsi que les interactions entre les particules et le substrat sont aussi abordés.

2.2.1.1 Milieu poreux

Un milieu poreux est un milieu constitué d'un squelette solide comportant un espace poral vide. Celui-ci est formé de pores et de constriction (interconnexions entre les pores) (Chaibainou, 2012). Ces interconnexions facilitent une distribution régulière ou aléatoire des vides et des chemins d'écoulement sur l'ensemble du milieu poreux. Ce dernier est souvent considéré comme étant continu à l'échelle macroscopique grâce à la théorie de la continuité qui permet de définir les propriétés moyennes d'un milieu à partir d'un volume élémentaire représentatif (VER) assigné à un point de l'espace (Bear, 1972; DeMarsily, 1981). La théorie de la continuité permet de négliger les hétérogénéités qui peuvent influencer le flux d'eau et le transport de particules à l'échelle porale. Le milieu poreux fait intervenir plusieurs paramètres dont dépendent étroitement l'ensemble des propriétés du sol (Duchaufour, 1995). Il s'agit de :

- **la conductivité hydraulique** K exprimée en $[L T^{-1}]$ qui caractérise la cinétique de l'écoulement dans un milieu,
- **la perméabilité** intrinsèque k , exprimée en $[L^2]$, est la capacité d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression,
- **la porosité** P , adimensionnelle, correspond au rapport du volume des vides sur le volume total du matériau considéré,
- **la surface spécifique** en $[L^2.M^{-1}]$ est définie par la surface interstitielle totale des pores sur la masse du matériau ou sur le volume total du milieu poreux, dans ce cas elle sera exprimée en $[L^2.L^{-3}]$,
- **la teneur volumique en eau** θ , grandeur sans dimension, est la quantité d'eau contenue dans un échantillon rapportée au volume total de cet échantillon,
- **la tortuosité** τ d'un milieu est définie par le rapport entre la longueur de la ligne droite d'un tube tortueux (L) et la longueur du chemin parcouru (L_e). Elle peut être aussi exprimée par le rapport de la distance traversée par une portion moyenne d'eau, circulant à travers les pores d'un échantillon donné, sur la longueur de cet échantillon,
- **la dispersivité** λ en $[L]$ est la capacité d'un milieu à disperser les matières en solution qu'il comporte. Elle augmente de façon non linéaire avec la distance d'observation,
- **la viscosité** est une grandeur tensorielle qui désigne la propriété d'un fluide à résister à l'écoulement. Elle est exprimée sous forme de viscosité dynamique μ ou η en $[ML^{-1} T^{-1}]$ et de viscosité cinématique $\nu = \mu/\rho$ en $[L^2 T^{-1}]$.

2.2.1.2 Notion de transport et équation bilan

La notion de transport implique l'acheminement par un fluide de toute matière solide ou dissoute du fait de son écoulement (advection) ou le déplacement de matière dans le fluide par diffusion sous l'effet d'un gradient de composition ou du phénomène de dispersion cinématique. C'est la phase liquide s'écoulant à travers le réseau poral, partiellement rempli d'eau, qui transporte les flux de matières du sol. L'advection est provoquée par des gradients de pression et de densité. Durant l'advection, les matières solides ou les composés chimiques dissouts sont entraînés par le flux de l'écoulement.

La diffusion est la migration de matière sous l'effet d'un gradient de concentration. C'est un processus de transport irréversible par lequel un système donné tend à une uniformisation des concentrations dans l'espace. La diffusion est plus rapide pour un fluide libre mais est ralentie en présence des grains. Plus la vitesse de l'écoulement est faible ($V < 10^{-12} \text{ cm.s}^{-1}$) et plus le phénomène de diffusion moléculaire est important. Celle-ci est le mécanisme de transport prépondérant dans les zones à faibles perméabilités ou isolées.

La dispersion hydrodynamique comprend la dispersion cinématique et la diffusion. Ces deux mécanismes contrôlent la distribution des suspensions à l'intérieur d'un fluide en mouvement. La dispersion cinématique est la dilution d'un soluté dans un fluide. Elle correspond à l'effet de l'absence d'uniformité des champs de vitesses intergranulaires des particules d'eau en mouvement dans un milieu donné à l'échelle microscopique et se traduit par une dispersion aléatoire de ces vitesses autour de la vitesse moyenne du fluide. A mesure que le fluide progresse, les particules empruntent des chemins d'écoulements variés dans le milieu poreux et arrivent à un point donné à des moments différents. La dispersion du fluide résulte alors de la tortuosité inhérente au milieu poreux. Plus le trajet parcouru par le fluide est tortueux et plus le rapport entre la distance microscopique et macroscopique est élevé (Figure 2.5).

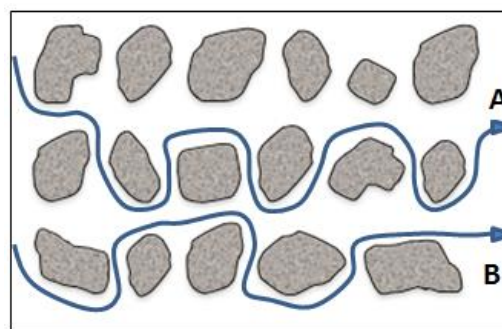


Figure 2.5 : Tortuosité dans un milieu poreux ; A : Chemin d'écoulement plus long, B : chemin d'écoulement court.

Le flux total d'un composé β dans une phase α équivaut alors à la somme des flux engendrés par les trois processus de transport sus-cités : la diffusion moléculaire, la dispersion mécanique et la convection. Il est exprimé par:

$$F_{\alpha,\beta}^T = F_{\alpha,\beta}^0 + F_{\alpha,\beta}^d + F_{\alpha,\beta}^c \quad (1)$$

$F_{\alpha,\beta}^0$, $F_{\alpha,\beta}^d$ et $F_{\alpha,\beta}^c$: correspondent aux flux du composé β transportés dans la phase α respectivement par diffusion moléculaire, dispersion mécanique et convection. Le transport diffusif peut être décrit par la loi de Fick selon l'équation :

$$F_{\alpha,\beta}^0 = -\varepsilon D_{\alpha,\beta}^o \nabla C_{\alpha,\beta} \quad (2)$$

$D_{\alpha,\beta}^o$: désigne le coefficient de diffusion moléculaire du composé β dans la phase α .

$\varepsilon = \frac{\phi}{\tau^2}$: est le facteur de forme du milieu et est parfois défini comme étant égal à la tortuosité du milieu.

$C_{\alpha,\beta}$: est la concentration du composé β dans la phase α .

L'effet de la dispersion mécanique sur le transport d'un polluant étant semblable à celui de la diffusion moléculaire, le flux dispersif peut par conséquent être décrit par l'intermédiaire d'une loi similaire à la loi de Fick :

$$F_{\alpha,\beta}^d = -D_{\alpha,\beta}^d \nabla C_{\alpha,\beta} \quad (3)$$

$D_{\alpha,\beta}^d$: est le tenseur du coefficient de dispersion cinématique du composé β dans la phase α .

Le coefficient de dispersion mécanique est proportionnel à la vitesse effective de la phase α . Il est décrit par l'équation :

$$D_{\alpha,\beta}^d = \alpha u_{\alpha} \quad (4)$$

α : est le coefficient de dispersivité ; u_{α} : la vitesse des pores dans la phase α .

Le coefficient général qui regroupe les deux processus (diffusion moléculaire et dispersion cinématique) sous le nom de dispersion hydrodynamique est décrit par l'équation :

$$\overline{D}_{\alpha,\beta} = \varepsilon D_{\alpha,\beta}^o + \alpha u_{\alpha} \quad (5)$$

Le flux convectif est décrit par l'équation suivante où U_{α} est la vitesse de l'écoulement ou la vitesse de Darcy :

$$F_{\alpha,\beta}^c = U_{\alpha} \nabla C_{\alpha,\beta} \quad (6)$$

L'écoulement général du fluide dans un milieu poreux est décrit par la loi de Darcy. Ainsi le flux convectif du composé β dans la phase α est décrit par la relation suivante :

$$F_{\alpha,\beta}^c = U_{\alpha} \nabla C_{\alpha,\beta} = -\frac{\overline{K} k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} (\nabla P_{\alpha} - \rho_{\alpha} g \nabla z) C_{\alpha,\beta} \quad (7)$$

avec : \overline{K} la perméabilité intrinsèque, $k_{r\alpha}$ la perméabilité relative de la phase α , μ_α la viscosité dynamique de la phase α , P_α la pression de la phase α , ρ_α la masse volumique de la phase α , ∇z le gradient de hauteur selon l'axe z , et g l'accélération de la pesanteur.

L'équation de conservation de la masse est l'équation de convection-dispersion :

$$F_{\alpha,\beta}^d = -D_{\alpha,\beta}^d \nabla C_{\alpha,\beta} + U_\alpha \nabla C_{\alpha,\beta} \quad (8)$$

Les mécanismes non conservatifs sont décrits à travers un terme somme à rajouter à l'équation du bilan représentant l'influence des réactions pouvant retenir, créer ou faire disparaître le composé transporté.

$$\sum_{\beta} R_{\alpha,\beta} \quad (9)$$

En prenant en compte les réactions, l'équation de conservation de masse devient alors :

$$F_{\alpha,\beta}^d = -D_{\alpha,\beta}^d \nabla C_{\alpha,\beta} + U_\alpha \nabla C_{\alpha,\beta} + \sum_{\beta} R_{\alpha,\beta} \quad (10)$$

2.2.1.3 Transport dissout

Le transport dissout ou transport de soluté est le mode de transport qui prédomine dans le sol. Il est gouverné par les mécanismes d'advection et de diffusion. Dans ce type de transport, les éléments du milieu poreux s'incorporent dans la phase fluide (eau du sol) et ne forment pas une phase mobile distincte de celle-ci. Les éléments transportés par l'écoulement de l'eau sont alors caractérisés par leur concentration dans cette phase dont ils peuvent en modifier les propriétés physico-chimiques (Besnard, 2003). Le transport de solutés en milieux poreux est un sujet d'intérêt scientifique et industriel sur lequel ont porté de très nombreuses études notamment dans le cas des milieux hétérogènes (e.g. Bai, et al., 1995; Bajracharya & Barry, 1997). Dans les sols naturels ou contaminés, l'écoulement de l'eau et le transport de solutés sont influencés par les micro-hétérogénéités des pores à l'échelle locale, les variabilités spatiales des propriétés du sol sur l'ensemble du système considéré (macro-hétérogénéité) et par la combinaison des deux (Feyen, et al., 1998).

De plus, l'hétérogénéité physique du milieu peut entraîner des variations significatives de la vitesse du fluide sur de courtes distances et favoriser l'apparition des chemins d'écoulement préférentiels. Étant donné que le gradient hydraulique est le principal moteur de l'écoulement de l'eau et que la vitesse du fluide est proportionnelle à la perméabilité, toute variation de la perméabilité, entre deux endroits très proches, engendre une variation de la vitesse du même ordre de grandeur pour un même gradient hydraulique. Ainsi, une variabilité spatiale des conductivités hydrauliques entraînera une variation spatiale du champ de vitesse et par conséquent facilitera la macrodispersion. Dès lors que l'eau s'écoule dans le milieu, elle rencontrera de plus en plus de variation de conductivité et de porosité. Ses déviations par

rapport à la moyenne et donc sa dispersion cinématique vont augmenter même si sa vitesse linéaire moyenne reste constante (Besnard, 2003).

2.2.2 Transport des particules dans le sol

Les principaux mécanismes pouvant être impliqués dans le transport des particules dans le sol sont présentés ici.

2.2.2.1 Définition du transport particulaire

Le transport particulaire désigne le transport des matières solides (matières en suspension ou MES, colloïdes, particules) par opposition au transport de solutés ou de matières dissoutes. Le terme particule désigne généralement l'ensemble des matières élémentaires de taille comprise entre 1 nm et plusieurs centimètres. Les molécules dont la taille est en dessous de 1 nm sont des solutés (Figure 2.6). Les particules dont au moins l'une des dimensions caractéristiques varie entre 1 nm et 1 μm sont des colloïdes (Russel, et al., 1992; Elimelech, et al., 1998; Kretzchmar, et al., 1999). Pour certains auteurs, les particules colloïdales ont une taille comprise entre 10 nm et 10 μm (DeNovio, et al., 2004; Bradford & Torkzaban, 2008). Selon leur densité, les particules peuvent rester en suspension dans des fluides immobiles. On parle alors de matières en suspension (MES) ou de particules en suspension. Les particules dont la taille varie entre 1 et 10 μm sont considérées comme étant des matières en suspension car à cette taille, les forces gravitaires sont faibles par rapport au mouvement brownien qui maintient les particules dispersées. Dans le cas d'étude, on s'intéresse aux particules dont la taille est supérieure à 1 μm car en dessous de ce seuil les particules sont de tailles colloïdales et ont été largement étudiées dans la littérature.

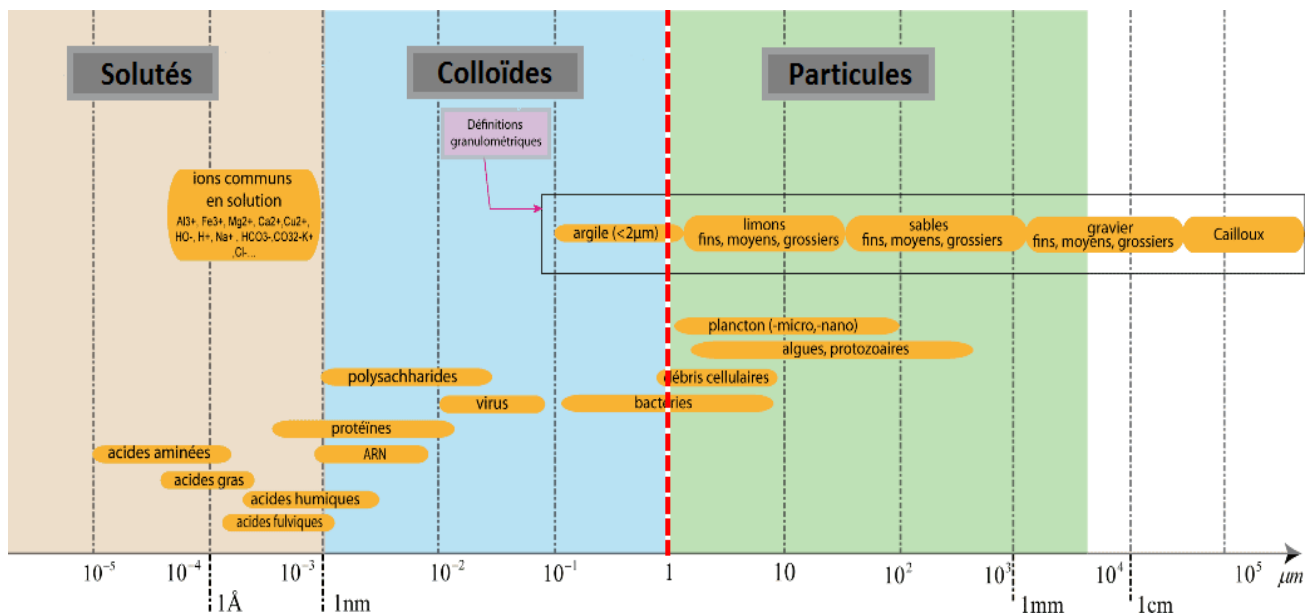


Figure 2.6 : Classification par taille des particules rencontrées dans l'eau (adapté de Leblanc, 2011).

Pour les particules de grandes tailles, typiquement au-dessus de 10 μm , les effets d'inertie, de gravité et hydrodynamiques sont prédominants tandis que toutes forces (y compris les mouvements browniens) ou tous mécanismes peuvent influencer sur les particules de petites tailles variant entre 0,1 et 10 μm . Les différents phénomènes qui peuvent être à l'origine du transport des particules dans le sol et les théories qui sous-tendent ces mécanismes sont abordés dans les sections 2.2.2.2 et 2.2.3.

2.2.2.2 Mécanismes du transport des particules dans le sol

Plusieurs phénomènes intervenant dans le transport des particules, à l'échelle microscopique et macroscopique, ont été recensés dans la littérature. Il est utile de les examiner pour savoir s'ils interviennent dans le transport des déchets étudiés.

Attachement et détachement

Ce sont des mécanismes d'ordre physique qui se déroulent à l'échelle microscopique d'une particule. L'attachement et le détachement se produisent sur des périodes de temps instantanées voire à court terme. Ils dépendent des forces d'attraction électrostatiques et hydrodynamiques. Ces processus peuvent se produire aux interfaces sol-eau (Ryan & Elimelech, 1996; Schijven & Hassanizadeh, 2000) et air-eau (Wan & Wilson, 1994a). D'après Ryan et Elimelech (1996), la force de diffusion jouerait également un rôle dans l'attachement et le détachement. Pour qu'il y ait attachement, les forces attractives nettes qui agissent sur les particules au voisinage d'une interface doivent être supérieures aux forces hydrodynamiques. Celles-ci influencent les particules situées aux interfaces en raison de l'écoulement de l'eau. Pour un écoulement laminaire, les forces de portance qui agissent sur les particules en mouvement perpendiculairement à l'écoulement sont négligeables (Soltani & Ahmadi, 1994). Les forces de trainée agissant sur les particules positionnées de façon tangentielle aux interfaces sont alors significatives (Goldman, et al., 1967; O'Neill, 1968). L'attachement à l'interface air-eau dépend surtout de la force ionique, du pH et des propriétés de surface des particules (DeNovio, et al., 2004; Bradford & Torkzaban, 2008; Torkzaban, et al., 2008).

L'absorption est le mécanisme par lequel les grains sont incorporés au substrat tandis que l'adsorption est l'attachement des grains à la surface des matériaux. Cette dernière est l'accumulation de matières à l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Elle représente la base de la plupart des procédés chimiques de surface. Elle influence la distribution des substances entre la phase aqueuse et solide, et la tendance des colloïdes à s'agréger ou à s'attacher. L'adsorption affecte aussi les propriétés électrostatiques des particules. Les échanges d'ions se produisent lorsque des éléments chargés positivement ou négativement sont attirés sur des sites proches d'une surface et y sont maintenus par des forces électrostatiques. L'adsorption chimique ou chimisorption est un mécanisme par lequel un soluté s'incorpore à une matrice solide par réaction chimique. La désorption traduit le mécanisme inverse. Elle dépend de la cinétique de l'écoulement et varie dans le temps, et permet à des minéraux liés de façon réversible au substrat ou à d'autres particules de rejoindre le fluide en écoulement.

Rétention et relargage

Contrairement à l'attachement et au détachement qui ont lieu à l'échelle microscopique, la rétention et le relargage se déroulent à l'échelle macroscopique. Ils s'appliquent à un milieu dans sa globalité et sous entendent respectivement les notions d'attachement et de détachement. La rétention est donc le bilan des processus d'attachement dans un milieu donné tandis que le relargage peut être le résultat de plusieurs détachements.

La rétention désigne l'aptitude des particules et des polluants à s'attacher ou à se faire piéger soit par les constituants de la matrice poreuse soit par le substrat lui-même. La structure des pores, les forces hydrodynamiques et les facteurs physico-chimiques affecteraient fortement la rétention particulaire. Le relargage produit l'effet inverse. Il permet le détachement des particules suite à un mouvement de fluide, sous l'action d'une contrainte ou d'une force et par modification des conditions physico-chimiques du milieu. Il peut donc être d'origine mécanique et/ou chimique. Le relargage favorise ainsi la libération des particules préalablement piégées. Cette libération peut avoir lieu peu de temps après leur piégeage ou sur une durée suffisamment longue. Ainsi, ces particules peuvent constituer une source différée de contamination si elles transportent des polluants.

Collision et piégeage ("straining")

La collision se produit lorsque deux particules se rencontrent à une certaine vitesse. Il s'en suit dans la plupart des cas une perte d'énergie et une déformation de ces particules. Lorsque deux ou plusieurs particules entrent en collision, elles peuvent s'agglomérer et former de nouvelles particules. La collision entre particules joue un rôle important dans leur transport ou leur rétention. Les particules entrant en collision avec une interface ne peuvent réussir à s'y attacher mais celles précédemment attachées peuvent se détacher de l'interface. Le mouvement brownien des colloïdes en suspension (diffusion) apparaît alors comme étant une conséquence des fluctuations du nombre de collisions entre les molécules du fluide et les colloïdes (Torkzaban, et al., 2008).

Le piégeage ou rétention mécanique ou "straining" en anglais correspond au dépôt de particules dans les pores trop étroits pour les laisser passer. Autrement, il s'agit de captures physiques des particules par blocage dans les pores trop petits. Il se produit :

- dans les pores plus petits que les particules (Bradford, et al., 2002; 2004),
- au niveau des points de contacts entre deux grains de sable,
- dans les gorges des petits pores où la vitesse de l'eau est très faible et où le mouvement de l'eau est considéré comme étant pratiquement immobile.

Le piégeage est l'un des principaux mécanismes intervenant dans la rétention des particules (McDowell-Boyer, et al., 1986; Bradford, et al., 2004) dans les plus petites régions du milieu poreux (McDowell-Boyer et al., 1986; Cushing & Lawler, 1998; Bradford, et al., 2002, 2003, 2006a). En effet, les particules sont piégées dans les plus petites régions de l'espace poral puisque la vitesse de l'écoulement y est réduite. Ces régions presque immobiles (Patzek &

Kristensen, 2001; Patzek & Silin, 2001) comportent de petits espaces poreux formés aux jonctions grain-grains et au niveau des pores en "cul de sac" ce qui facilite le piégeage.

Bradford, et al. (2002), ont montré que les pics de concentration dans l'effluent diminuent et les détachements de surface des grains du sol augmentent lorsque la taille des colloïdes augmente et que le diamètre médian des grains du sol décroît. Ces observations ont été attribuées selon les auteurs à une augmentation du piégeage ou "straining", c'est-à-dire que les pores obstrués agissent comme des "culs-de-sac" pour les colloïdes. Cependant, lorsque la taille des colloïdes est faible par rapport à celle des pores du sol, le piégeage devient un mécanisme beaucoup moins important pour permettre le détachement des colloïdes et l'attachement devient alors prépondérant.

En condition non saturée, la zone de contact triphasique des interfaces solide-liquide-gaz peut aussi piéger les particules les plus fines. Les piégeages dans la zone non saturée peuvent être plus importants comparativement à la zone saturée car les forces capillaires concentrent les flux d'eau dans les régions ayant un faible espace poral. L'évaluation du degré de piégeage en milieu poreux semble être un mécanisme compliqué, couplé à des paramètres tels que la distribution de la taille des pores, les paramètres hydrodynamiques, la chimie de la solution et la teneur en eau (Torkzaban, et al., 2008). Toutefois, le piégeage des particules peut expliquer les mécanismes liés à leur profil de dépôt.

Dépôt et agrégation

Dans les conditions d'équilibre chimique, le dépôt n'est pas un processus facilement réversible car les particules peuvent être mobilisées avec le mouvement du fluide en écoulement. Le dépôt initial des particules en milieu poreux dépend fortement de la chimie de la solution et de la géométrie de l'espace poral. On parle de dépôt "initial" pour indiquer la première couche de particules qui se déposent sur le substrat ou plus couramment pour décrire le premier pic obtenu sur les courbes d'élution lors des expérimentations sur le transport des particules (Laegdsmand, et al., 1999). Le dépôt "initial" est d'autant plus important qu'il influence le profil de dépôt des autres particules selon les caractéristiques (attraction/répulsion) des particules qui se déposent en premier. La présence d'écoulement en cisaillement peut arracher les particules préalablement déposées et diminuer leur taux de dépôt.

A faibles débits, le dépôt des particules grossières est contrôlé par la gravité. Leur vitesse ne dépassant pas celle du fluide, elles peuvent être capturées dans les endroits restreints et les cavités. Pour les fortes vitesses d'écoulement, la force de frottement augmente et la gravité diminue. Dès lors, la décroissance du dépôt peut s'expliquer par le fait que les forces hydrodynamiques sont significatives et dominent les forces gravitationnelles s'appliquant aux particules. Lorsque le débit de l'écoulement est élevé, le dépôt des particules grossières est plus important dans les milieux à forte porosité formant probablement des chemins d'écoulements préférentiels. L'agrégation des particules est favorisée par leur confinement dans les régions isolées à côté des jonctions grain-grains. Elle serait probablement facilitée par des forces hydrodynamiques ou de collision élevées dans le milieu poreux.

Théorie de la filtration

La théorie de la filtration (dépôt) suppose une décroissance exponentielle de la rétention particulaire avec la distance (Yao, et al., 1971; Logan, et al., 1995; Tufenkji & Elimelech, 2004). Elle permet de mieux comprendre la mobilisation des particules durant le transport. Lorsque les conditions saturées sont défavorables à la fixation, c'est-à-dire quand les interactions électrostatiques répulsives existent entre les particules et la surface de la matrice poreuse, les particules retenues montrent un taux de dépôt qui varie avec la profondeur. Elles présentent des profils de dépôt hyper exponentiels qui suivent une décroissance du coefficient de dépôt avec la distance. Le profil de dépôt est parfois non monotone ce qui signifie que le pic des particules retenues est décalé de la source d'injection (McCarthy & Zachara, 1989). Elkawafi (2010), s'est basé sur cette théorie de la filtration pour simuler les phénomènes de dépôt et de colmatage en milieux poreux.

Phénomène de blocage et rétention en profondeur

Les particules, une fois déposées sur une surface, peuvent bloquer le dépôt d'autres particules sur leur face supérieure par interaction. En profondeur, les particules peuvent être retenues par filtration durant leur traversée dans le milieu poreux. Selon la taille des particules, on distingue la filtration mécanique et la filtration physico-chimique (Herzig, et al., 1970; McGechan & Lewis, 2002). La filtration mécanique survient quand la perméabilité du milieu diminue ce qui entraîne un blocage des particules au niveau des pores. Cette filtration est observée pour les particules dont la taille dépasse 30 μm . La filtration physico-chimique se produit lorsque la taille des particules est inférieure à 1 μm . Les particules dont la taille est comprise entre 1 μm et 30 μm peuvent être retenues en profondeur par la filtration géométrique et la filtration physico-chimique.

La filtration des particules en profondeur est caractérisée par un taux de dépôt constant qui devient transitoire à mesure que d'autres particules s'y déposent. Le dépôt et l'efficacité de la capture des particules sont donc à prendre en compte dans les processus de rétention et de relargage en milieu poreux. La rétention des particules est plus importante sur les surfaces rugueuses en comparaison avec celles qui sont lisses (Bradford et al, 2008). Bradford, et al. (2002), ont montré que la distribution spatiale des particules colloïdales et leur rétention dans le sol sont fortement corrélées avec leurs tailles et la distribution des grains du milieu poreux.

Hystérésis et translation

L'hystérésis apparaît quand l'état d'un système dépend non seulement des conditions présentes mais également des conditions qui lui ont été imposées dans le passé. Elle est à l'origine de la non-linéarité qu'on peut observer entre certaines grandeurs dans un milieu. Dans la zone non saturée, l'hystérésis apparaît typiquement sur la courbe de rétention d'eau. Celle-ci n'est pas la même suivant qu'elle est déterminée durant l'infiltration en partant d'un milieu sec (imbibition), ou pendant le séchage pour un milieu saturé (drainage). D'après Benremita (2002), les relations de pression capillaire et de perméabilité relative présentent des phénomènes d'hystérésis selon l'état de saturation du milieu poreux (Figure 2.7).

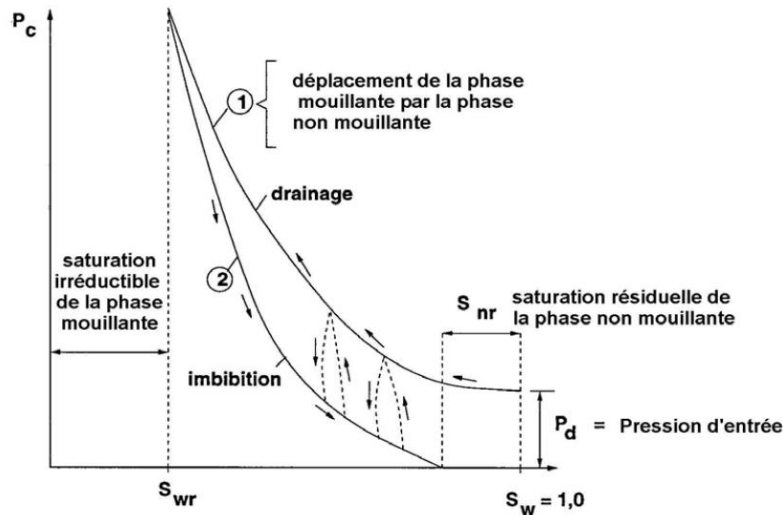


Figure 2.7 : Courbes de pression capillaire en fonction de la saturation : effet d'hystérésis (d'après Benremita, 2002). S_w est la saturation effective de la phase mouillante.

Elle est accentuée dans un sol à texture grossière possédant une faible succion. Un nombre élevé d'hystérésis peut parfois être observé lors des essais expérimentaux en fonction de la force ionique, de la taille des particules et leur dépôt initial dans le milieu poreux. Ces observations seraient liées à la rugosité de surface, à l'étendue et au nombre de jonctions grain-grains mais aussi au transfert de masse des particules de la matrice solide vers les régions où la torsion et l'équilibre des forces sont favorables pour leur rétention.

La translation est l'aptitude des particules à se déplacer par glissement sans se retourner ni se déformer tout en gardant des directions constantes. Certaines particules faiblement liées peuvent translater et/ou être canalisées par les forces de traînée du fluide vers les régions de faibles vitesses, dans les régions à espace poral réduit ou vers les zones de tourbillonnement qui apparaissent près des zones de contact grain-grain, et aux endroits de rugosités de surface importantes (Torkzaban et al, 2008; Shen et al, 2008).

Synthèse sur les phénomènes entraînant le transport dans le sol

Selon l'échelle considérée (microscopique ou macroscopique) les phénomènes qui agissent sur le transport des particules du sol sont différents. L'attachement et le détachement des particules se produisent aux interfaces alors que la rétention et le relargage décrivent ces mêmes phénomènes à l'échelle macroscopique. La déformation se produit généralement suite à la collision entre deux particules et peut également faciliter la rétention des particules notamment dans les plus petites régions du milieu poreux. Plusieurs autres mécanismes tels que le piégeage, le dépôt, l'hystérésis ou la translation peuvent contribuer à entraîner les particules du sol. Ces mécanismes sont encore parfois mal élucidés. En effet, durant l'écoulement de l'eau à travers le milieu, les processus de transport de particules en suspension et leur capture sont liés à plusieurs forces et mécanismes (Figure 2.8) dépendant de leur taille, des charges de surface, de la distribution des pores, de la structure porale, du débit de l'écoulement et de la force ionique.

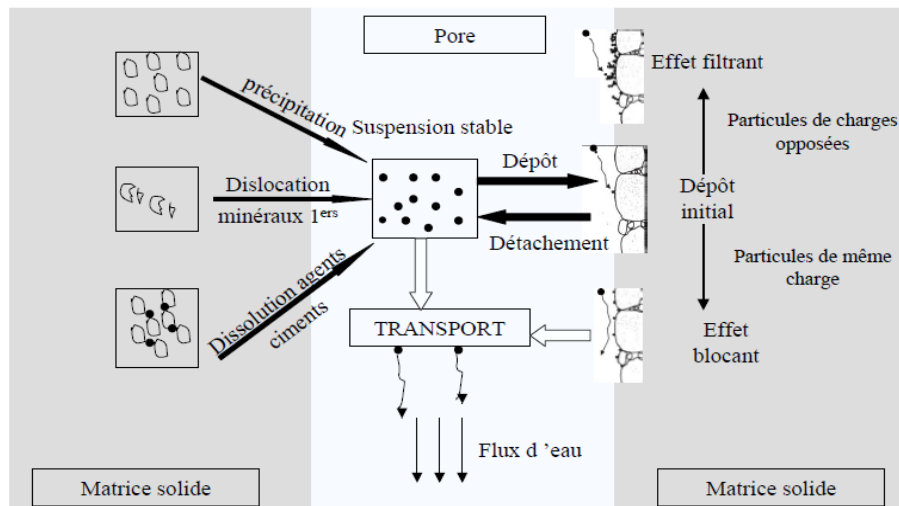


Figure 2.8 : Processus de mobilisation des particules à l'échelle porale (d'après Rousseau, 2003).

Certains mécanismes mis en évidence sur les colloïdes peuvent s'appliquer tout ou partie aux particules de tailles supérieures à 1 μm . D'autres, concernent uniquement le transport des particules de grandes tailles ($\geq 1 \text{ mm}$). Par exemple, le transport de ces particules grossières est favorisé par une vitesse de fluide élevée dans l'espace poral contrairement à ce qu'on observe aux parois du substrat où la vitesse est nulle : c'est le phénomène d'exclusion de taille (Kretzschmar, et al., 1997; Grolimund, et al., 1998). Autrement, pour des vitesses élevées, les grosses particules "échantillonnent" les vitesses les plus élevées dans la colonne, c'est-à-dire qu'elles bougent par friction avec les pores au centre du milieu poreux car elles ne peuvent s'approcher de la paroi du fait de leur grande taille (de Marsily, 1986). Il en résulte des profils de vitesse paraboliques pendant la traversée des particules à l'intérieur des pores. Cette dispersion est également facilitée par la tortuosité et la variation de la géométrie des pores suite aux fluctuations de vitesse d'un pore à l'autre. Les particules sont alors séparées en continu à cause des variations locales et du mouvement du fluide.

2.2.3 Transport particulaire en sol contaminé par les métaux

La spécificité du transport particulaire en sol contaminé par les éléments traces métalliques sera décrite dans cette partie de même que l'influence des interactions entre le milieu poreux et l'eau du sol sur la mobilité de ces métaux.

2.2.3.1 Spécificités du transport particulaire en sol contaminé par les éléments métalliques

La plupart des éléments traces sont des contaminants environnementaux peu solubles. Ils sont relativement immobiles dans le sol puisqu'ils sont fortement fixés à la matrice solide. Les particules du sol, notamment les plus fines, peuvent être dispersées par l'écoulement de l'eau à travers les macropores. Les métaux fixés sur ces particules peuvent donc être significativement transportés surtout dans les couches superficielles du sol. Dans la littérature, le transport facilité par les particules fines est considéré comme étant le mode de transport

prédominant des métaux fortement adsorbés. Il en ressort aussi l'existence de différences entre la distribution des éléments traces et leur potentiel de fixation sur les matières particulaires en suspension.

Le transport des particules peut se produire dans différents types de milieux poreux : zones saturées et non saturées, aquifères souterrains ou roches fissurées (Corapcioglu & Jiang, 1993; Pang, et al., 1998; Massei, et al., 2003). Comparativement au transport dissout qui est bien documenté, le transport particulaire est moins étudié (McDowell-Boyer, et al., 1986; Wang, et al., 2000; Massei, et al., 2002; Ahfir, et al., 2007; Benamar, et al., 2007). Or, une grande variété de contaminants organiques et inorganiques peuvent se fixer sur ces particules et parcourir des distances significatives des couches supérieures du sol vers la nappe phréatique (Ryan & Elimelech, 1996; de Jonge, et al., 1998; McGechan & Lewis, 2002). Le transport particulaire en milieu poreux peut donc représenter une source d'inquiétude notamment dans les sols contaminés en métaux. En effet, les éléments métalliques s'éliminent difficilement dans l'environnement par les voies naturelles. Leur forme chimique (spéciation) évolue selon la composition du sol et ils peuvent être indéfiniment remobilisés par plusieurs mécanismes mécaniques ou physico-chimiques. De plus, la présence de particules mobiles en quantité importante dans un milieu, facilite le transport des contaminants fortement adsorbés car ces particules agissent comme support et créent des chemins d'écoulements préférentiels pour des polluants qui, autrement, seraient difficilement lixivés (Kretzchmar, et al., 1999).

Les causes de contamination d'un sol naturel ou anthropique par les éléments traces sont multiples. Elles peuvent provenir des activités minières ou industrielles, de l'utilisation des engrais chimiques, de l'épandage de fumiers organiques, de l'amendement des sols avec des boues issues de stations d'épuration ou des retombées atmosphériques (Carrillo-González, et al., 2006; van Oort, et al., 2008; Escarré, et al., 2010). Dès lors que les métaux se retrouvent dans le sol, ils peuvent interagir avec la phase solide ou se dissoudre dans la solution du sol d'où ils peuvent migrer jusqu'à la nappe phréatique. Une multitude d'interactions physique, chimique et parfois des processus d'ordre biologique peuvent affecter le devenir et le transport des contaminants dans les sols naturels ou industriels (Šimůnek & Valocchi, 2002). La minéralogie du sol et sa teneur en matière organique sont les principaux paramètres qui contrôlent la migration des métaux dans les sols en raison de l'affinité des différents groupes fonctionnels des constituants du sol pour ces métaux (Sposito, 1989). En conséquence, la teneur en métaux pouvant être transportée à travers le sol dépend pour une large part des caractéristiques physiques et chimiques de celui-ci.

2.2.3.2 Mobilité et interactions entre éléments métalliques, particules et eau du sol

Les particules mobiles contenues dans les sols et les formations aquifères peuvent agir comme supports pour les substances chimiques absorbées, augmentant ainsi le transport des contaminants. Leur mobilité dans le sol est gouvernée par plusieurs facteurs physiques : la vitesse de l'écoulement, la structure des pores, les interactions physico-chimiques particule-particules ou entre les particules et les matrices de surface. L'amplitude de ces interactions est

déterminée par l'équilibre entre les forces attractives et répulsives mais dépend fortement des charges de surface et de la composition chimique de la solution. Ces particules mobiles interviennent pour une large part dans d'importantes réactions chimiques soit en tant qu'initiateur de la réaction soit en tant que produit ou comme catalyseur. En plus de leur réactivité chimique, les particules fines et colloïdales en particulier sont caractérisées par une mobilité élevée et, malgré cette mobilité, une persistance considérable dans les systèmes naturels. Grâce à leur mobilité, elles sont capables d'accroître la dispersion des contaminants. En présence des forces attractives, le dépôt est élevé et la force ionique est faible.

La dissolution des matières particulaires et la minéralisation des matières organiques du sol facilitent la libération temporaire des éléments traces dans l'eau du sol. Une fois dans la solution du sol, ces éléments peuvent se présenter sous forme d'ions libres, sous forme complexée avec d'autres ligands organiques et inorganiques ou former des associations minérales avec les particules du sol. La fraction qui réagit le plus avec la fraction solide est celle des ions libres. A fort pH, les ions métalliques sont peu réactifs ou inertes car ils sont sous forme de précipités ou d'associations minérales. La capacité de rétention élevée des éléments traces par la fraction inorganique serait due à la forte sorption des oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de certains silicates (Basta et al, 2005 ; Merrington et al, 2003). Les interactions entre les éléments traces et les phases solide et liquide sont principalement contrôlées par les réactions de sorption, de chélation, d'oxydo-réduction, de complexation, d'interaction ionique et parfois celles de précipitation (Baize, 2007).

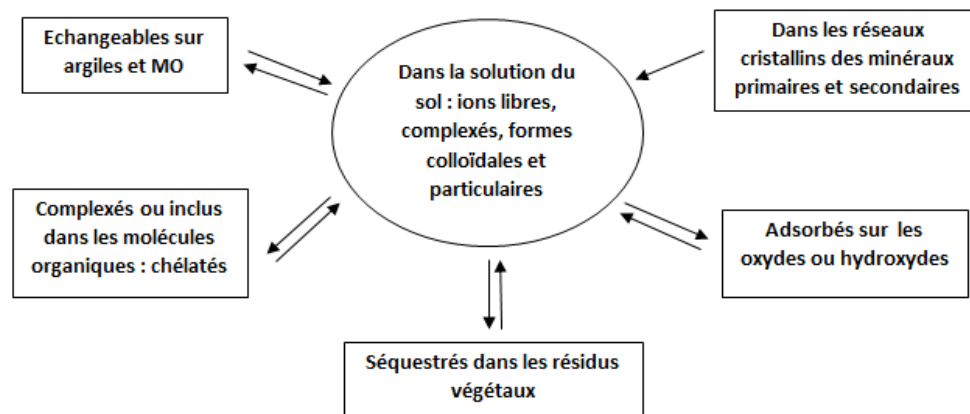


Figure 2.9 : Interactions entre les éléments traces, le sol et l'eau du sol (les flèches indiquent le sens des réactions chimiques), (adapté du cours sur les ETM de Denis Baize, INRA, 2007).

Les flèches de la figure ci-dessus indiquent les sens dans lesquels les réactions peuvent se dérouler. Les flèches à double sens caractérisent les interactions réversibles.

Ces différentes réactions influencent la spéciation des éléments traces dans le sol. La spéciation indique la forme chimique sous laquelle un élément peut se présenter dans un milieu donné. Elle renseigne aussi sur la mobilité des éléments traces, leur toxicité et leur potentiel risque de transfert vers la phase liquide. Ainsi, on peut avoir un aperçu du devenir de ces éléments traces dans l'environnement à partir de leur spéciation.

2.2.4 Interactions et forces de surfaces

Les interactions qui se déroulent aux interfaces des particules font intervenir plusieurs mécanismes dont les forces de van der Waals. Le modèle de la double couche diffuse et les théories de DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) et non DLVO permettent d'explicitier ces forces de surfaces.

2.2.4.1 Interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions électriques de faibles intensités qui se produisent à l'échelle atomique ou moléculaire. Elles agissent à courte distance entre des molécules possédant un moment dipolaire et s'exercent sur la surface des particules. Ces forces sont responsables des phénomènes de floculation voire d'agrégation selon la taille des particules. Les interactions de van der Waals permettent d'élucider les mécanismes qui se déroulent à l'interface des particules. Elles sont également nécessaires pour comprendre les interactions électrostatiques du modèle de la double couche diffuse et de la théorie DLVO.

2.2.4.2 Modèle de la double couche diffuse

Il décrit la variation du potentiel électrique au voisinage de l'interface entre un fluide et une autre phase. En général les surfaces des particules, qui sont chargées négativement, redistribuent de façon non uniforme leurs ions lorsqu'elles sont en contact avec des solutions électrolytes (solutions contenant des ions mobiles). Si on considère une plaque chargée dont la charge par unité de surface est exprimée en $[C L^{-2}]$; la représentation la plus simple de l'interface entre cette plaque et l'électrolyte est donnée par le modèle de Helmholtz (1879), (Figure 2.10-a). Dans ce modèle, les ions ayant une charge opposée à celle de la plaque sont attirés par celle-ci et forment une couche compacte dite couche de Helmholtz. Le potentiel électrostatique décroît alors linéairement à partir de la surface de la plaque jusqu'à une valeur au niveau du plan extérieur de la couche de Helmholtz (Canseco-Ruiz, 2009).

La Figure 2.10-b montre le modèle de Gouy et Chapman prenant en compte l'agitation thermique dans la description de la couche électrique qui entoure les particules. Mais ce modèle néglige l'effet de l'arrangement de la structure atomique de la plaque sur les ions situés près de sa surface. Le potentiel électrostatique décroît alors de façon exponentielle le long de cette couche diffuse d'ions pour atteindre une certaine valeur au niveau du plan extérieur. Le modèle de Stern (Figure 2.10-c) combine les deux précédents modèles. Il est composé d'une première couche compacte dite couche de Stern puis d'une deuxième couche diffuse comportant des co-ions, c'est-à-dire des ions qui ont la même charge que la plaque, et des contre ions (ions de charge opposée). Ce modèle tient compte de l'effet de l'agitation thermique et est généralement connu sous le nom de modèle de la double couche. Le potentiel électrostatique décroît linéairement dans la couche de Stern mais diminue de façon exponentielle dans la couche diffuse jusqu'à atteindre une valeur ψ_{D-C} . Le modèle de la double couche diffuse et les interactions de surface peuvent être à l'origine de l'attachement et du détachement des particules de déchets sidérurgiques dans les colonnes expérimentales d'où la nécessité de les présenter.

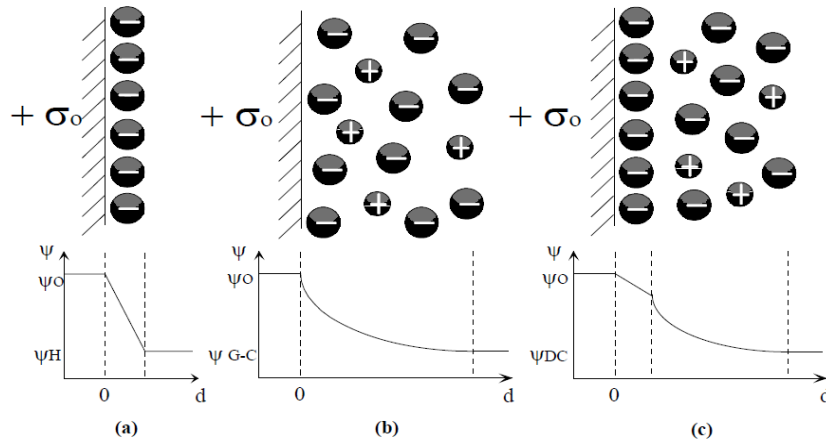


Figure 2.10 : Différents modèles représentant la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée, $+\sigma$ avec les variations du potentiel électrostatique en fonction de la distance. (a) modèle de Helmholtz, (b) modèle de Gouy – Chapman, (c) modèle de Stern ou de la double couche (d'après Canseco Ruiz et al, 2009).

$+\sigma_0$ est la charge par unité de surface exprimée en $[C L^{-2}]$, ψ est le potentiel électrostatique en $[V]$, ψ_0 et ψ_H désignent le potentiel électrostatique respectivement à la surface des particules et au niveau de la couche de Helmholtz exprimé en $[V]$, ψ_{D-C} et ψ_{G-C} sont respectivement le potentiel électrostatique du modèle de la double couche et du modèle de Gouy et Chapman, d est la distance séparant les différentes couches.

2.2.4.3 Théories DLVO et non-DLVO

La théorie DLVO (Derjaguin & Landau, 1941; Verwey & Overbeek, 1948) permet de comprendre les interactions entre les particules et les interfaces sol-eau et air-eau. La théorie non DLVO, quant à elle, ajoute les interactions relatives aux propriétés du milieu poreux à l'interprétation du potentiel d'interaction global des particules.

Théorie DLVO

Elle est basée sur des solutions approchées de l'équation de Poisson-Boltzmann appliquée aux interactions électrostatiques entre les couches diffuses qui entourent les particules chargées dans une solution ionique. Elle permet d'estimer l'énergie de liaison totale entre les particules et les interfaces. Cette énergie joue un rôle critique dans la détermination du potentiel de fixation des particules et dans la stabilité des suspensions colloïdales (Elimelech, et al., 1998). Elle est la somme des forces van der Waals et d'interactions électrostatiques.

$$\Phi_{total} = \Phi_{el}(h) + \Phi_{vdW}(h) \quad (11)$$

Φ_{total} est l'énergie totale exprimée en $[M L^2 T^{-2}]$, Φ_{el} l'énergie électrostatique en $[M L^2 T^{-2}]$, Φ_{vdW} l'énergie de van der Waals en $[M L^2 T^{-2}]$ et h la distance entre la particule et l'interface considérée en $[L]$. L'énergie totale peut être rendue adimensionnelle en la divisant par la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$) et la température absolue (T_K).

La théorie DLVO permet donc de savoir s'il y a présence ou non d'une barrière énergétique significative pour la fixation des particules, sur une surface donnée, dans les minimums primaire et secondaire (Figure 2.11). Le minimum primaire est l'énergie minimale à partir de laquelle deux particules qui s'approchent du fait du mouvement brownien peuvent adhérer l'une à l'autre franchissant ainsi la barrière énergétique de la double couche électrostatique. En conséquence, si les particules entrent en collision avec une énergie suffisante pour passer la barrière énergétique, c'est-à-dire que les forces attractives prédominent sur les forces répulsives, elles seront liées de manière irréversible. Dans le cas où les forces répulsives sont dominantes, les particules resteront dans un état dispersé mais stable. Quant au minimum secondaire, il correspond à une énergie beaucoup plus faible que celle du minimum primaire et à partir de laquelle les particules peuvent adhérer l'une à l'autre de façon faible et réversible. Contrairement au minimum primaire, le minimum secondaire n'apparaît que sous certaines conditions comme en cas de forte salinité du milieu. Les particules qui s'accrochent dans le minimum secondaire ne peuvent être dissociées par mouvement brownien mais seulement en présence d'une force beaucoup plus élevée. Les interactions de liaison ou d'attraction potentielles tiennent compte du minimum secondaire (Franchi et al, 2003 ; Han, 2004) et de l'hétérogénéité à l'échelle nanométrique (Adamczyk et al, 2007 ; Kozlova et al, 2006).

Sur la Figure 2.11, les courbes en pointillées représentent les interactions électrostatiques et de van der Waals. La courbe en continu montre le profil DLVO résultant de la combinaison de ces deux interactions. La partie positive de l'axe des ordonnées correspond à la répulsion et la partie négative à l'attraction. Lorsque la distance de séparation augmente, les interactions électrostatiques diminuent (en e^{-d}) plus rapidement que les forces d'attraction qui sont alors dominantes (en $1/d^2$); d'où la présence du minimum secondaire dans le profil.

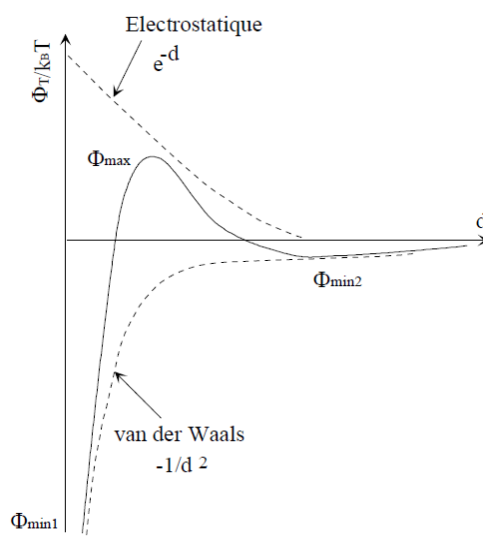
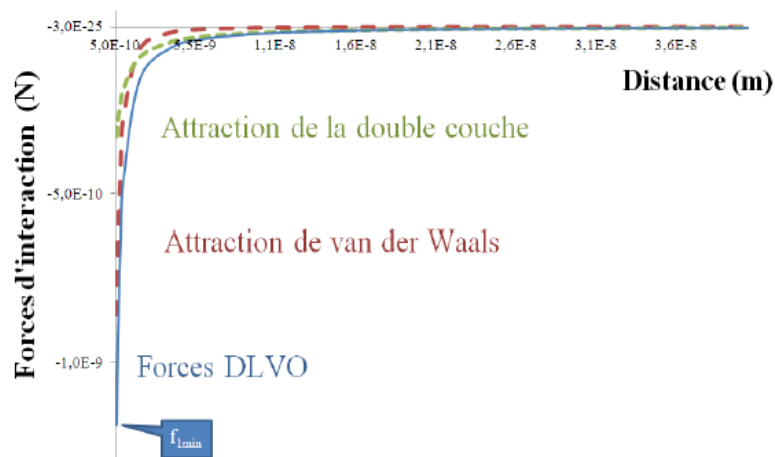


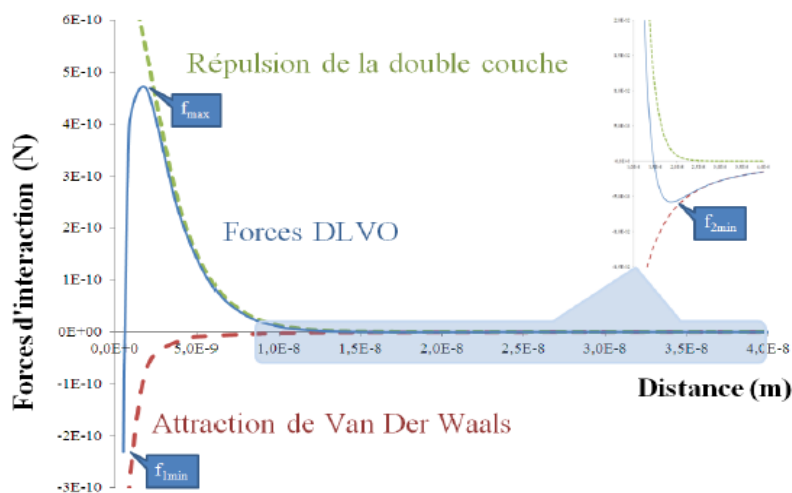
Figure 2.11 : Profil DLVO de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces (d'après Canseco Ruiz, 2009).

$\Phi_{\min 1}$ désigne le minimum primaire, $\Phi_{\min 2}$ le minimum secondaire et d la distance entre les particules en [L]. k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T_K la température absolue en [K].

Pour des conditions défavorables à la fixation, l'estimation par la théorie DLVO peut révéler que les particules peuvent encore interagir avec la surface considérée, à cause de la présence du minimum secondaire, à une distance de séparation supérieure à la barrière énergétique. La profondeur du minimum secondaire augmente avec la taille des particules et la force ionique en raison d'un accroissement des interactions attractives de van der Waals et de la compression de l'épaisseur de la double couche. Le potentiel Zeta (ζ) des particules devient alors moins négatif. Il est utilisé à la place du potentiel de surface pour calculer les forces DLVO. C'est l'énergie dont dispose une particule en solution grâce à la charge électrique des ions qui l'entourent. C'est aussi le potentiel moyen entre la surface du plan de la couche de Stern et le plan de cisaillement (plan situé entre cette couche de Stern et la couche diffuse). La théorie DLVO correspond en général à une interaction plaque-sphère ou une interaction sphère-sphère ; les particules étant supposées sphériques. Cette théorie ne décrit pas avec précision toutes les interactions particulières sur l'interface sol-eau et, spécialement sur l'interface air-eau ou sur d'autres interfaces (Van Oss et al, 1988; Grasso et al, 2002).



(a) Cas favorable d'adsorption : attractif pur. Interactions entre deux corps de charges opposées



(b) Cas défavorable d'adsorption : présence de barrière d'énergie. Système particules de latex /eau/silicate

Figure 2.12 : Forces d'interactions de DLVO en fonction de la distance de séparation à pH 7 (d'après Chaibainou, 2012).

Théorie non DLVO

La théorie non DLVO rajoute les interactions liées aux propriétés du milieu au calcul du potentiel d'interaction totale. Ces interactions tiennent compte des liaisons hydrogènes, des interactions hydrophobiques, des forces de répulsion de Born, des pressions d'hydratation, des interactions acide-base de Lewis sans transfert de charge et des interactions stériques. Les forces non DLVO sont négligées dans la théorie classique. Les interactions non DLVO qui peuvent subvenir aux interfaces des particules ont été passées en revue par Grasso, et al. (2002), bien que la plupart ne soit pas complètement connue. Il n'existe actuellement pas de consensus sur une théorie quantitative décrivant ces interactions.

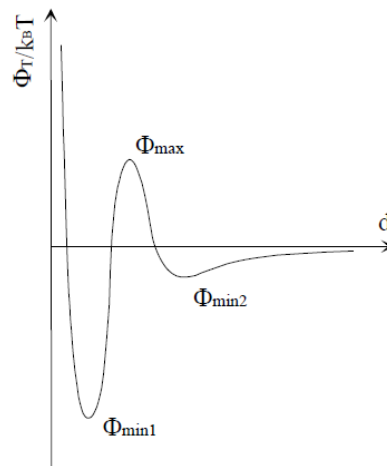


Figure 2.13 : Profil non DLVO de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces (d'après Canseco Ruiz, 2009).

$\Phi_{\min 1}$ désigne le minimum primaire, $\Phi_{\min 2}$ le minimum secondaire et d la distance entre les particules en [L]. k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T_K la température absolue en [K].

2.2.4.4 Synthèse sur les mécanismes de transport à l'échelle de l'interface

L'échelle de l'interface permet d'étudier les forces hydrodynamiques et les interactions qui se déroulent à la surface des particules. Les interactions de van der Waals et les forces électrostatiques contrôlent l'attachement (fixation) ou le détachement (répulsion) des particules aux interfaces. Ces forces permettent de mieux comprendre le modèle de la double couche diffuse ainsi que les théories DLVO, non DLVO et de la filtration. La rugosité de surface des grains du sol a une influence significative sur l'attraction et les forces hydrodynamiques ou de torsion tandis que les forces non DLVO telles que les interactions hydrophobiques et les forces capillaires peuvent jouer un rôle très important dans les interactions des colloïdes avec l'interface air-eau.

Le modèle de la double couche diffuse décrit les variations du potentiel électrique aux interfaces. La théorie DLVO permet d'identifier si les forces électrostatiques vont permettre

de franchir la barrière énergétique pour favoriser l'attraction des particules (ou dans le cas contraire contribuer à la répulsion) sur une surface donnée dans le minimum primaire et le minimum secondaire. Par exemple, plusieurs particules de l'environnement telles que les argiles et les microorganismes sont chargées négativement dans les conditions de pH rencontrées. La théorie DLVO indique donc s'il y a présence d'une barrière énergétique suffisante contre la fixation de ces particules dans le minimum primaire, à cause de la répulsion électrostatique. Les interactions non DLVO interviennent dans le calcul du potentiel d'interaction total dans la théorie non DLVO. Il s'agit des interactions hydrophobiques, des liaisons hydrogènes, des forces de répulsion de Born, des pressions d'hydratation, des interactions acide-base de Lewis sans transfert de charge et des interactions stériques. Certaines études ont prouvé que dans les milieux non saturés, les interactions hydrophobiques des particules à l'interface air-eau peuvent jouer un rôle potentiellement significatif dans leur fixation ou rétention dans les milieux poreux (Schafer, et al., 1998b; Lazouskaya, et al., 2006; Johnson, et al., 2007b). C'est également le cas des interactions physico-chimiques qui ont lieu à l'interface sol-eau. Dans les conditions saturées non adaptées à l'attachement, surtout en présence d'interactions électrostatiques répulsives entre la surface des particules et le substrat, les particules retenues présentent des profils de dépôt très exponentiels qui décroissent avec la distance.

2.2.5 Écoulements dans les sols

Les minéraux du sol sont transportés grâce au mouvement de la phase liquide qui s'écoule à travers le réseau poral. Durant l'écoulement, les particules mobiles du sol peuvent être transportées sur de longues distances et contribuer à la contamination du milieu poreux si elles sont chargées en polluants. Celles préalablement adsorbées ou piégées dans les jonctions grain-grains ou pores en "cul de sac" peuvent être libérées de façon différée par le fluide en mouvement. Cet écoulement de l'eau dans l'espace poral peut être limité par de nombreuses constriction ou au contraire être facilité par la distribution des pores et la taille des grains du milieu poreux. Dans les sols, l'eau peut s'écouler en conditions saturée ou non saturée.

2.2.5.1 Écoulements en milieux saturés

L'écoulement est le déplacement d'un fluide d'un endroit donné à un autre. Cette notion suppose que le fluide est constitué d'une seule phase. La présence de matériaux hétérogènes de perméabilités différentes dans le sol influence l'écoulement et le transport des particules. Trois principaux paramètres sont à prendre en compte pour décrire l'écoulement de l'eau dans le sol : le flux, le gradient hydraulique et la conductivité hydraulique. Les principes de base qui s'appliquent à l'écoulement de l'eau en milieu saturé et non saturé sont :

- l'écoulement de l'eau est provoqué par un gradient de potentiel,
- l'écoulement a lieu dans la direction des potentiels décroissants,
- le débit est proportionnel au gradient de potentiel et est affecté par les propriétés géométriques de l'espace poral.

L'écoulement des fluides dans un milieu aussi complexe que le sol est décrit à l'échelle macroscopique. La différence entre l'écoulement en milieu saturé et non saturé réside dans la conductivité hydraulique. En condition saturée, tous les pores connectés sont remplis et drainent l'eau de sorte que la conductivité est maximale. En condition non saturée, certains pores sont occupés par l'air. La section de sol traversée par l'eau, qui est donc conductrice, décroît proportionnellement avec l'augmentation de l'air piégé.

En milieu saturé, la force motrice qui engendre l'écoulement de l'eau est le gradient du potentiel. L'écoulement en milieu saturé est défini par l'équation de Darcy qui exprime la proportionnalité entre la vitesse et le gradient de pression.

$$\vec{U} = -\frac{K_s}{\mu} \nabla p - \rho \vec{g} \quad (12)$$

\vec{U} est la vitesse d'infiltration exprimée en $[L T^{-1}]$, K_s le tenseur de perméabilité en $[L^2]$, p le gradient de pression en $[M L^{-1} T^{-2}]$, \vec{g} le vecteur accélération de la pesanteur en $[L T^{-2}]$, μ la viscosité dynamique en $[M L^{-1} T^{-1}]$ et ρ la masse volumique en $[M L^{-3}]$.

En régime permanent ou transitoire, la loi de Darcy est complétée par celle de conservation de la masse notamment en cas de variation importante de la direction du flux et du gradient. L'équation de Darcy n'est à priori pas valide pour toutes les conditions d'écoulement liquide en milieu poreux. Elle s'applique aux écoulements de type hydrogéologique qui sont assez lents, c'est-à-dire à des écoulements pour lesquels les effets d'inertie sont faibles comparativement aux effets visqueux. La relation linéaire qui existe entre le flux et le gradient hydraulique n'est donc plus valable à forte vitesse puisque les forces d'inertie ne sont plus négligeables face aux forces de viscosité (Hubert, 1956).

2.2.5.2 Écoulements en milieux non saturés

Les écoulements en milieu non saturé sont plus difficiles à décrire à cause des changements d'état et de composition de l'eau durant sa circulation dans le sol. En condition non saturée, l'eau du sol est surtout influencée par la pression atmosphérique et les forces de succion dont le gradient entraîne le déplacement de l'eau. La succion est causée par l'affinité de l'eau pour les surfaces situées entre les particules et les pores capillaires. L'eau a donc tendance à s'écouler des régions où les enveloppes d'hydratation entourant les particules sont plus épaisses vers les endroits où elles sont plus fines (Hillel, 1971). De même, l'eau s'écoule des zones dont le ménisque capillaire est moins incurvé vers celles dont le ménisque est très incurvé. En résumé, l'eau s'écoule des zones de faible succion vers les régions de forte succion.

L'écoulement d'un fluide en milieu non saturé est généralement décrit par l'équation de Richards (15). Elle est formée par la combinaison de l'équation de continuité (13) et la loi de Darcy généralisée aux milieux poreux non saturés (14), en supposant que le fluide est incompressible avec une masse volumique et une viscosité constantes.

L'équation de continuité en milieu non saturé est la suivante :

$$\operatorname{div} \vec{U} = - \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \quad (13)$$

θ désigne la teneur en eau volumique et est une grandeur adimensionnelle. La loi de Darcy généralisée aux milieux poreux non saturés est :

$$\vec{U} = -k(\theta) \operatorname{grad} H \quad (14)$$

\vec{U} définie plus haut (§ 2.2.5.1), correspond au vecteur flux dans les directions de l'espace exprimé en $[L.T^{-1}]$. $k(\theta)$ représente la conductivité hydraulique exprimée en $[L.T^{-1}]$ et H est la charge hydraulique totale en un point donné de l'écoulement exprimée en $[L]$. Ainsi, l'équation de Richards en milieu non saturé s'écrit sous la forme :

$$\operatorname{div}(k(\theta) \operatorname{grad} H) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (15)$$

L'équation de Richards permet de déterminer la charge hydraulique et la répartition de la teneur en eau dans le sol. La résolution de cette équation non linéaire est toutefois très sensible aux relations décrivant les paramètres hydrodynamiques notamment au voisinage de la saturation (Vogel et al, 2001). Elle peut être résolue à partir de la courbe de rétention hydrique $\theta(h)$ et de la courbe de conductivité hydraulique $K(\theta)$ ou $K(h)$ décrites par Van Genuchten (1980) et Mualem (1976). C'est sur cette équation qu'est basée le modèle Hydrus qui sera utilisée pour simuler le transport dans les colonnes expérimentales.

2.3 Modélisation du transport de solutés avec Hydrus 1-D

La prédiction de l'impact des activités humaines sur la qualité des sols implique une description quantitative des flux d'eau et de solutés traversant les milieux poreux. Un grand nombre de modèles mathématiques a été développé pour représenter l'écoulement de l'eau et le transport des solutés dans les milieux poreux. L'utilisation de ces modèles pour simuler la distribution des éléments métalliques du sol s'avère peu fiable dans certains cas en raison de l'absence de données précises sur le fond pédogéochimique, sur les propriétés physico-chimiques du sol ou encore sur la solution du sol (van der Grift & Griffioen, 2008). Contrairement aux sols naturels, la prise en compte du fond pédogéochimique pour les sols anthropiques tels que le crassier étudié ne relève pas d'une importance majeure.

La modélisation du transport de solutés ou de particules peut se faire soit à l'échelle de l'interface (approche de DLVO), du pore (l'équation de Navier-Stokes) ou soit à l'échelle macroscopique (loi de Darcy, équation de Richards). Le modèle Hydrus 1-D (Simunek, et al., 2009) permet de simuler le transport d'eau et de solutés dans les milieux poreux incompressibles en régime transitoire ou permanent. C'est un modèle mécaniste qui résout numériquement l'équation de Richards et l'équation d'advection-dispersion par la méthode des éléments finis. L'équation de Richards décrit l'écoulement en milieu non saturé comme

indiqué dans la partie bibliographique (§ 2.2.5.2). Elle est formée par l'équation de continuité (13) et la loi de Darcy généralisée en milieu non saturé (14). Pour résoudre l'équation de Richards, le modèle Hydrus se base sur la courbe de rétention hydrique $\theta(h)$ et la courbe de conductivité hydraulique $K(\theta)$ ou $K(h)$. Les fonctions $\theta(h)$ et $K(h)$ sont décrites respectivement par les expressions de van Genuchten (1980) et Mualem (1976). L'expression de $\theta(h)$ décrite par Van Genuchten (1980), est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \cdot (1 + |\alpha h|^{1/n})^{-m}, \quad h < 0 \\ \theta(h) = \theta_s \quad \quad \quad h \geq 0 \text{ cas saturé} \end{array} \right. \quad (16)$$

θ désigne la teneur en eau volumique et est une grandeur adimensionnelle. θ_r est la teneur en eau résiduelle en $[L^3 L^{-3}]$, θ_s la teneur en eau à saturation $[L^3 L^{-3}]$, h le potentiel de pression $[L]$, α un paramètre empirique exprimé en $[L^{-1}]$, $n > 1$ et est un paramètre empirique sans unité, m est un paramètre empirique adimensionnel et équivaut à $m = 1 - \frac{1}{n}$, $n > 1$.

La conductivité hydraulique dans le modèle de Mualem est déterminée à partir de la courbe de rétention hydrique et celle de la conductivité hydraulique à saturation.

$$\left\{ \begin{array}{l} k(h) = k_s S_e^l (1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^{-m})^2, \quad h < 0 \\ k(h) = k_s \quad \quad \quad h \geq 0 \text{ cas saturé} \end{array} \right. \quad (17)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (18)$$

où k_s est la conductivité à saturation $[L T^{-1}]$, S_e la saturation effective [-], l le coefficient de connexion entre les pores [-] et supposé égal à 0,5 dans le modèle de Mualem (1976).

Au voisinage de la saturation, ces deux expressions sont sensibles aux variations de $\theta(h)$ surtout lorsque « n » est proche de 1 (Vogel, et al., 2001). Plusieurs mécanismes non linéaires d'ordre physique, chimique ou biologique peuvent influencer le transport des contaminants et leur réactivité dans le sol. La simulation de ces mécanismes nécessite à la fois la prise en compte des processus physiques à l'origine de l'écoulement de l'eau mais aussi le transport par advection dispersion incluant les processus biogéochimiques (Simunek, et al., 2005).

2.4 Synthèse bibliographique et orientation du travail sur le transport des particules dans les déchets sidérurgiques

Des recherches considérables ont été effectuées sur le devenir et le transport des particules notamment colloïdales en milieu poreux. Les premières revues ont été effectuées par Herzog, et al. (1970), Adamczyk & Pomianowski (1980), McDowell-Boyer, et al. (1986). Elles ont été suivies par d'autres études portant sur les argiles minérales, la matière organique naturelle, les microorganismes du sol (bactéries, virus), les carbonates, les silicates, les oxydes et oxyhydroxides de fer ou d'aluminium (e.g. McCarthy & Zachara, 1989; Haque, et al., 1989; Jin & Flury, 2002). D'autres travaux similaires ont ensuite été conduits pour tenter d'élucider

le comportement des colloïdes et les mécanismes qui interviennent dans leur transport (Ryan & Elimelech, 1996; Khilar & Fogler, 1998; Ginn, et al., 2002; Rockhold, et al., 2004; Sen & Khilar, 2006; Tufenkji, et al., 2006; Bradford & Torkzaban, 2008). Malgré ces études, les mécanismes sont encore mal connus et mal quantifiés. Ces particules colloïdales, en raison de leurs petites tailles, favorisent le transport des polluants comparativement aux particules de taille supérieure à 1 μm (limon, sable, gravier, caillou) qui se déplacent moins vite. Néanmoins, de plus en plus d'études portent sur les particules de grandes tailles ($> 1 \mu\text{m}$) car elles peuvent être détachées de la matrice solide sous l'influence des paramètres physico-chimiques ou mécaniques (Kanti Sen & Khilar, 2006; Ikni, et al., 2013).

De multiples investigations et études expérimentales ont montré que les particules peuvent faciliter le transport de divers polluants dans le sol (e.g. McCarthy & Zachara, 1989; Ryan & Elimelech, 1996; Kretzschmar, et al., 1999). Certaines décrivent le transport dans des colonnes expérimentales remplies de substrat homogène (Vinten, et al., 1983; Hornberger, et al., 1992; Saier, et al., 1994b) alors que d'autres portent sur des milieux poreux hétérogènes (Lahav & Tropp, 1980; Delay, et al., 1997; Adamczyk, et al., 2003; Vasin, et al., 2008; Lai & Ren, 2016). Malgré ces études, plusieurs zones d'ombre entourent encore les mécanismes qui influent sur le transport des particules notamment dans la zone non saturée bien que l'influence de la chimie de la solution et les paramètres physiques soient bien documentés (e.g. Kretzschmar, et al., 1997; Grolimund & Borkovec, 2006; Bradford, et al., 2007; Torkzaban, et al., 2010). Des recherches additionnelles sont donc nécessaires pour mieux comprendre et quantifier le couplage de ces processus phénoménologiques avec le transport des particules en conditions saturée et non saturée. Cette information est importante pour mieux prédire le transport des particules et leur devenir dans les milieux poreux en général, et contaminés en particulier.

Plusieurs travaux portant sur la caractérisation des déchets sidérurgiques ont été recensés (Tossavainen, et al., 2007; Dao, 2010; Navarro, et al., 2010; Houzé, 2013; Piatak, et al., 2014). D'autres concernent les laitiers d'aciérie électrique (Awoyera, et al., 2015; Rondi, et al., 2016; Mauthoor, et al., 2016) ou ceux issus de la filière "inox ou allié" (Adegoloye, 2015). Ces travaux ont surtout mis en évidence les différentes phases minéralogiques des déchets sidérurgiques selon leurs processus de production ou de refroidissement, leurs propriétés mécanique ou géotechnique, et leurs valorisations dans des filières de plus en plus innovantes.

L'une des difficultés liées aux études déjà effectuées sur la caractérisation des laitiers sidérurgiques concerne leurs dénominations minéralogiques qui sont différentes selon les auteurs et le domaine concerné (cimentaire, géochimique ou encore en appellation courante). C'est le cas de C_4AF en notation cimentaire pour brownmillerite en géochimie ou alumino ferrite de calcium ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$) en appellation courante ; C_3S ou alite ou silicate tricalcique (Ca_3SiO_5) ; C_3P ou whitlockite ou phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). En conséquence, le croisement des données de la littérature sur la caractérisation n'est pas aisé. Les déchets sidérurgiques et en particulier les laitiers qui seront utilisés dans ce travail feront donc l'objet d'une caractérisation complète par couplage de plusieurs méthodes analytiques afin d'identifier avec plus de précision leurs minéraux constitutifs.

Plusieurs tests de caractérisation ont également porté sur le comportement à la lixiviation des déchets sidérurgiques, notamment les laitiers, et leur potentiel risque de relargage en métaux (Fällman, 2000; Chaurand, et al., 2006; Haudrechy, et al., 2006; Seigneur, et al., 2008; De Windt, et al., 2011; Engström, et al., 2014; Hall, et al., 2014; Nikolic, et al., 2016). Selon Fällman (2000), les phases solides des laitiers d'aciérie sont susceptibles de contrôler les concentrations en chrome et baryum relarguées. Chaurand, et al. (2006), se sont intéressés à la spéciation du chrome et du vanadium dans les laitiers d'aciérie de conversion (BOF slag). Ils ont montré que la mobilité et la toxicité de ces deux éléments sont fortement corrélées avec leurs états d'oxydation et leur spéciation dans l'environnement, celle-ci pouvant évoluer sous l'effet des lixiviations successives et du vieillissement progressif des laitiers.

Dans la littérature, les études portant sur la cinétique de relargage des éléments métalliques par des déchets solides se font généralement *via* des essais en conditions statiques. Malgré ces nombreux travaux réalisés sur l'évolution de la cinétique des métaux, les phénomènes qui interviennent dans leur mobilisation demeurent mal connus. A l'échelle dynamique, des mécanismes tels que la dissolution de la matrice solide, la modification de l'interface, le relargage ou la diffusion des éléments métalliques sont amplifiés comparativement aux essais effectués en conditions statiques (Motelica-Heino, et al., 1998).

Bien que le risque potentiel de relargage en métaux des déchets sidérurgiques et surtout des laitiers soit relativement faible à cause de leur pH basique, la fraction pouvant être transportée par la phase solide peut augmenter leur mobilité dans les sols. Très peu d'études ont été recensées sur la contamination liée à la fraction solide des laitiers d'aciérie électrique. Il est donc important de quantifier les particules susceptibles de migrer dans le sol, en complément du transport dissout, afin d'estimer les potentiels risques de lixiviation des contaminants associés à ces particules notamment sur des sites industriels comme le terrain d'étude.

Les modèles mathématiques de la littérature peuvent être classés en modèles à base physiques, semi-empiriques ou empiriques et sont implémentés à l'aide des données de terrain ou expérimentales (Lei, et al., 1988; Mishra, et al., 2003). Les modèles physiques décrivent de manière précise et détaillée les processus d'infiltration dans le sol comparativement aux modèles semi-empiriques ou empiriques qui sont moins robustes (Ma, et al., 2010). Ils sont souvent basés sur l'équation de Darcy pour les sols saturés (Saier, et al., 1994a,b; Govindaraju, et al., 1995; Lührmann, et al., 1998) et l'équation de Richards pour les sols non saturés (Gerke & Van Genuchten, 1993; Sun, et al., 2001). Cette dernière est basée sur l'équation de conservation de la masse et la loi de Darcy généralisée (Lei, et al., 1988). Cependant, c'est une équation non linéaire qui ne peut être résolue analytiquement surtout pour des conditions initiales et limites complexes. Plusieurs méthodes comme celle des éléments finis ont ainsi été utilisées pour résoudre l'équation de Richards (Arampatzis, et al., 2001) qui nécessite des itérations successives et une discrétisation finie de l'espace (Damodhara Rao, et al., 2006). Le modèle Hydrus 1-D utilisé a été développé par Simunek, et al. (1998), et permet de résoudre numériquement l'équation de Richards en utilisant la méthode des éléments finis. Il permet de simuler l'écoulement de l'eau, dans une dimension (1-D), à l'échelle macroscopique, dans les milieux variablement saturés.

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

Les déchets sidérurgiques échantillonnés sur le site d'étude et les techniques analytiques utilisées pour les caractériser sont présentés en début de ce chapitre. Le dispositif expérimental qui a été élaboré afin de mener les expérimentations en colonne dans les zones non saturée et saturée sera également présenté. Les méthodologies expérimentales utilisées pour les essais en systèmes statique (batch) et dynamique (colonne) y seront développées de même que les techniques utilisées pour analyser les lixiviats en sortie des colonnes.

3.1 Prélèvements sur site et profil du technosol étudié

Les prélèvements ont été effectués sur les couches anciennes du crassier historique et sur plusieurs tas de déchets stockés sur le site. Au total, treize tas ont été échantillonnés de façon aléatoire et ce, en quantité suffisante pour couvrir les besoins liés à l'expérimentation. Ils sont composés de : six laitiers de fusion, trois laitiers d'affinage, un tas de dérivés de calamines (débris sidérurgiques ferreux), deux mélanges essentiellement constitués de réfractaires et un mélange de laitiers, réfractaires et sables ; mélange représentatif du technosol (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Synthèse des caractéristiques des déchets sidérurgiques prélevés

Numérotation	Texture apparente	Durée de stockage sur site
Laitiers de fusion		
Laitier n°2 ou "L2"	Granuleuse et foncée	Plusieurs années
Laitier n°3 ou "L3"	Granuleuse et foncée	6 mois à la date du prélèvement
Laitier n°6 ou "L6"	Granuleuse et foncée	6 mois à la date du prélèvement
Laitier n°8 ou "L8"	Granuleuse et foncée	6 mois à la date du prélèvement
Laitier n°9 ou "L9"	Granuleuse et foncée	6 mois à la date du prélèvement
Laitier n°12 ou "L12"	Granuleuse et foncée	Plusieurs années
Laitiers d'affinage		
Laitier n°4 ou "L4"	Pulvérulente et claire	Plusieurs années
Laitier n°10 ou "L10"	Pulvérulente et claire	Plusieurs années
Laitier n°13 ou "L13"	Pulvérulente et claire	Plusieurs années
Mélanges		
Mélange n°1 ou "M1"	Sableuse et gris claire	Plusieurs années
Mélange n°5 ou "M5"	Pulvérulente et claire	Plusieurs années
Mélange n°11 ou "M11"	Pulvérulente et claire	Plusieurs années
Calamine		
Calamine n°7 ou "C7"	Granuleuse et métallifère	Plusieurs années

Ces tas correspondent aux différents types de déchets produits par l'usine ; ils ont parfois été concassés et/ou criblés en plusieurs tranches granulométriques en vue de leur utilisation ultérieure. Les matériaux constitutifs de chaque tas possèdent donc des caractéristiques visuelles identiques (couleur, texture, nature : fusion ou affinage) et ont une distribution granulométrique sensiblement homogène.

Le profil du technosol situé sous le crassier est composé principalement de laitiers entassés sur une épaisseur variable entre 2 et 9 m d'un endroit à l'autre. En dessous de cette couche de déchets se trouve l'ancien sol, situé à une profondeur comprise entre 3 et 7 m, et composé de jardins ouvriers. Ce dernier était en place avant que l'usine n'y stocke ses déchets. Ces deux horizons constituent essentiellement le substrat présent dans la zone non saturée du site d'étude. La zone saturée quant à elle est composée d'alluvions et de micaschistes du Gier occupant une épaisseur variable entre 0,2 et 6 m (Figure 3.1).

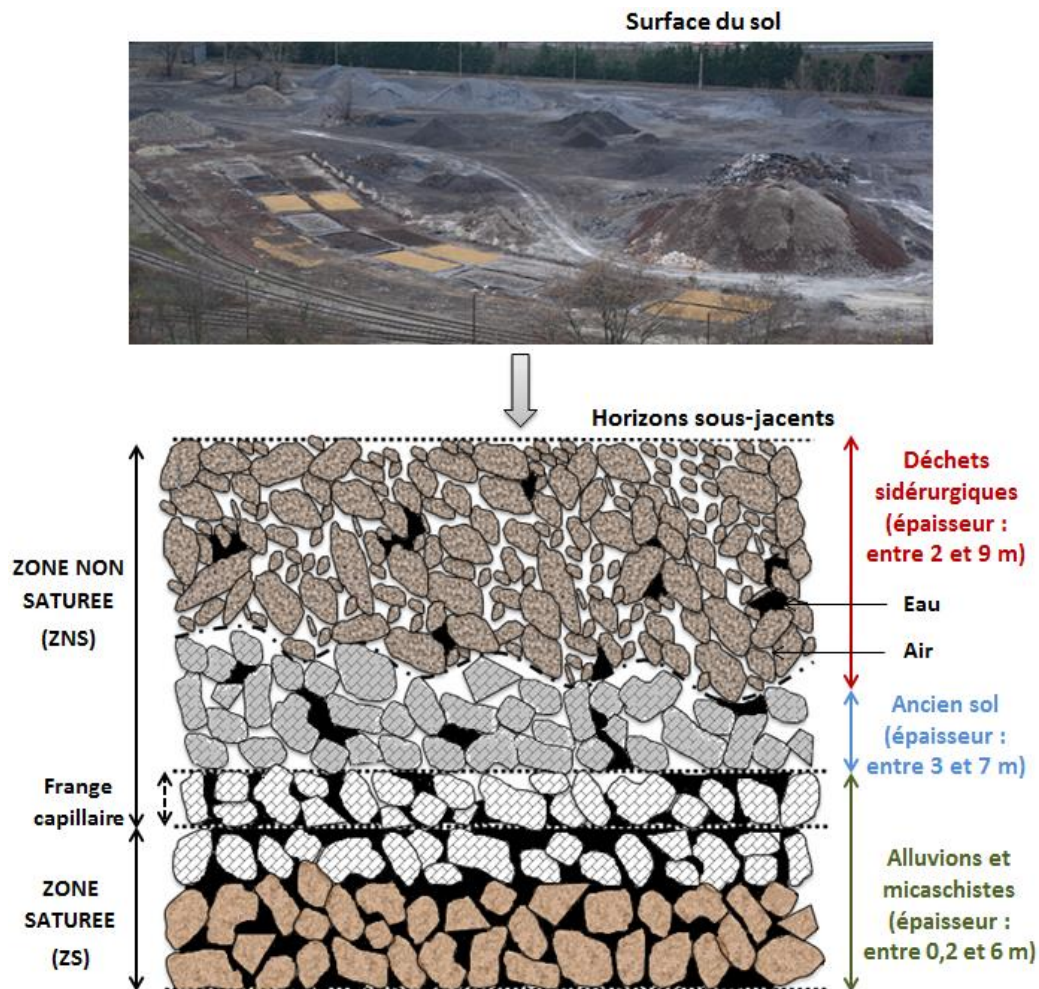


Figure 3.1 : Vue aérienne des différents tas de déchets sidérurgiques présents sur le site et schéma contextuel montrant le profil du technosol étudié.

Les échantillons prélevés ont été pré-tamisés sur place afin d'éliminer la fraction supérieure à 5 mm. Le but est de s'affranchir à dessein de cette fraction pour les expérimentations en colonne. En effet, le fait de resserrer la courbe granulométrique permet de réduire les effets

de bord lors de l'écoulement de l'eau pendant les expérimentations. Les échantillons ont ensuite été mis dans des bacs hermétiques et entreposés dans un endroit à température stable.

3.2 Aperçu général sur les techniques analytiques utilisées

Pour mieux caractériser les déchets, il est important de connaître leur granulométrie, de distinguer leurs minéraux constitutifs, d'identifier leurs différentes phases et de déterminer leurs compositions chimiques ainsi que leurs propriétés thermiques. Pour ce faire, plusieurs techniques analytiques ont été conjointement utilisées : le tamisage et la granulométrie laser, la microscopie optique en lumière réfléchie et en cathodoluminescence, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la thermogravimétrie, la spectrométrie de fluorescence X (XRF) et d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES) et un analyseur élémentaire pour la détermination du carbone.

Tableau 3.2 : Synthèse des méthodes d'analyse utilisées

Méthodes analytiques	Partie caractérisation		Partie expérimentation	
	Oui (X) Non (-)	Type de déchets	Oui (X) Non (-)	Type de déchets
Pré-tamisage sur site	X	Tous les déchets	X	M1, L2, L3
Tamisage	X	M1, L2, L3, L4	X	M1, L2, L3
Granulométrie laser	X	Tous les déchets (sauf C7)	X	M1, L2, L3
Broyage	X	Tous les déchets (sauf C7)	-	-
Lames minces	X	Tous les déchets (sauf C7)	-	-
Microscopie optique	X	Tous les déchets (sauf C7)	X	M1, L2, L3
Cathodoluminescence	X	Tous les déchets (sauf C7)	-	-
Microscopie électronique à balayage	X	Tous les déchets (sauf C7)	-	-
Diffraction des rayons X	X	Tous les déchets	-	-
Thermogravimétrie	X	Tous les déchets	-	-
Analyses "pédologiques"	X	M1, L2, L3	X	M1, L2, L3
Fluorescence X	X	Tous les déchets	-	-
Spectrométrie ICP-AES	X	Tous les déchets	X	M1, L2, L3
Chromatographie ionique	-	-	X	M1, L2
Analyse élémentaire du carbone	X	Tous les déchets (sauf C7)	-	-
Analyses électrochimiques	-	-	X	M1, L2, L3
Turbidité	-	-	X	M1, L2, L3

Outre les techniques utilisées pour la caractérisation, d'autres méthodes ont été utilisées pour analyser les lixiviats récupérés pendant les expérimentations. Il s'agit de la chromatographie ionique, des mesures électrochimiques ou de la turbidité. Certaines techniques employées dans la partie expérimentale sont les mêmes que celles de la caractérisation. C'est le cas du tamisage, de la granulométrie laser, de la microscopie optique et de l'ICP-AES.

A l'exception des lames minces, des analyses élémentaires du carbone, de fluorescence X et "pédologiques" qui ont été réalisées en extérieur dans des laboratoires spécialisés, les autres analyses ont été effectuées en interne à l'école des Mines de Saint Étienne. Ces laboratoires externes seront renseignés lors de la présentation des techniques concernées.

3.3 Tamisage et analyse granulométrique

Les déchets sidérurgiques ont été dans un premier temps tamisés puis analysés en granulométrie laser afin de déterminer leur distribution granulométrique.

3.3.1 Tamisage

Parmi les déchets échantillonnés et pré-tamisés sur site, quatre ont été sélectionnés, au regard des résultats de la caractérisation, pour être tamisés avec une série de tamis à mailles complètes pour les besoins de l'expérimentation. Ces tamis sont superposés et constitués de mailles décroissantes dont les diamètres varient entre 5 mm et 63 μm . Le tamisage a été effectué par voie sèche. Toutefois, les particules n'ayant pas une forme régulière et n'étant pas souvent sphériques, leur répartition par la méthode des tamis signifie que c'est seulement la dimension de la particule qui lui a permis de glisser à travers les mailles qui a été mesurée.

Les quatre tas de déchets analysés à l'aide d'une tamiseuse électrique de marque Retsch AS 200 sont :

- le "mélange 1" représentatif d'un sol en place sur le site,
- les "laitier 2" et "laitier 3" qui sont tous deux des laitiers de fusion respectivement échantillonnés après avoir été stockés pendant plusieurs années et six mois à la date du prélèvement,
- et le "laitier 4" qui est un laitier d'affinage.

Pour compléter les résultats obtenus par la méthode des tamis, leurs fractions fines (en dessous de 63 μm) ont été analysées en granulométrie laser afin d'en connaître la distribution. Les mesures de granulométrie ont été aussi effectuées sur tous les autres déchets prélevés à l'exception de la calamine (C7) qui contient des résidus métalliques.

3.3.2 Distribution granulométrique des particules par granulométrie laser

La granulométrie laser est couramment utilisée pour déterminer la distribution des tailles des grains d'un échantillon pulvérulent. Le principe est basé sur la diffusion d'un rayonnement monochromatique par des particules en suspension dans un liquide ou à sec, et dont l'image

est enregistrée par une unité optique. A l'aide d'un modèle de diffusion, l'image est calculée selon la distribution théorique des grains puis ajustée par la méthode des moindres carrés avec celle réellement mesurée. Les différents phénomènes optiques entraînant la diffusion des particules (diffraction, réflexion, réfraction) sont pris en compte par le modèle.

L'analyse de la fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) a été réalisée avec un granulomètre de marque Malvern Mastersizer de type Hydro G 2000. Dans un premier temps, une étude paramétrique a permis de déterminer les conditions optimales de mesure des déchets. Les tests ont porté sur l'ajout de dispersants avec ou sans ultrasons et des injections dans le granulomètre par voie sèche ou humide. Ils ont été conduits sur cinq types de déchets choisis de façon aléatoire et auxquels sont rajoutés dix gouttes du dispersant « Nonidet » pour éviter la formation d'agrégats. Il s'agit du mélange 1, des laitiers de fusion L2, L3 et L12 et du laitier d'affinage L4. Le Nonidet est soit directement rajouté sur l'échantillon dans le système d'injection de l'appareil (formation d'une suspension) soit préalablement mélangé avec l'échantillon en y rajoutant de l'eau ultra-pure (formation d'une pâte) avant d'être incorporé dans le granulomètre, le but est de s'assurer que les grains mesurés par le rayonnement laser ne sont pas des agglomérats.

Après ces essais paramétriques, l'analyse de la distribution granulométrique des déchets a été réalisée par voie humide sans ultrasons avec une dispersion par gravité. Une pâte est préalablement faite avec l'échantillon en y rajoutant quelques gouttes de Nonidet. La méthode d'analyse est celle de Fraunhofer, c'est-à-dire que les particules sont supposées sphériques même si elles ne le sont pas. Les caractéristiques du matériau utilisé correspondent à celui du ciment avec des indices de réfraction et d'absorption qui sont respectivement de 1,68 et 0,1. Le liquide d'injection est de l'eau ultra-pure avec un indice de réfraction de 1,33.

3.4 Caractérisation minéralogique et chimique des laitiers

L'analyse et l'identification des phases minéralogiques ont été faites en microscopie optique en lumière réfléchie et en cathodoluminescence, au MEB, et en DRX. Leurs variations thermiques ont été déterminées par Analyses ThermoGravimétriques ou ATG. Les analyses chimiques élémentaires ont été réalisées d'une part par spectrométrie de fluorescence X pour déterminer leurs teneurs totales, d'autre part par spectrométrie d'émission atomique après digestions totale ou partielle. Dans le cas de matériaux complexes comme les laitiers, l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes d'analyse permet d'augmenter le nombre d'informations et d'améliorer la caractérisation des laitiers de fusion et d'affinage étudiés.

3.4.1 Préparation des lames minces en vue d'observations microscopiques

En prélude à la réalisation des lames minces, les échantillons ont d'abord été broyés dans un broyeur planétaire pendant 20 min. Il est constitué d'un bol en agate et permet de broyer de faibles quantités de matériaux. Les paramètres (vitesse et intensité) du broyeur ont été ajustés en fonction de la dureté des matériaux, les laitiers d'affinage étant plus friables. Les lames minces ont été effectuées sur chacun des treize tas de déchets prélevés en vue d'observation au microscope optique puis en CathodoLuminescence (CL).

Pour obtenir ces lames minces, des moules en silicone rectangulaires (longueur 55 mm, largeur 30 mm) sont remplis jusqu'à moitié de l'échantillon à préparer. Un agent de démoulage (silicone) est préalablement vaporisé dans les moules avant leur remplissage. Ils sont ensuite posés dans un système d'imprégnation sous vide pour éliminer les bulles d'air. Ils y sont laissés dans un premier temps environ 48h pour un dégazage sous une pression de 0,9 bars. Ensuite, les échantillons moulés sont imprégnés goutte à goutte avec de la résine époxy sous une pression de 0,4 bars puis posés sur une plaque chauffante à 25°C. A la fin de l'imprégnation, on obtient un "sucre" qui sera progressivement durci et aplani au carbure de silicium successivement à 29 μm et 7 μm . Ce "sucre" est ensuite collé sur une lame de verre avec de la colle Géofix puis scié avec un disque diamanté pour en réduire l'épaisseur. La dernière étape consiste à passer le "sucre" et la lame à la rodeuse avec du carbure de silicium à 9 μm jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de lame souhaitée. Les lames minces ainsi obtenues ont une épaisseur finale de 1 530 μm soit 30 μm de roche pour 1 500 μm de verre. Elles ont été réalisées au laboratoire Magmas et Volcans de l'Université Jean Monnet de Saint Étienne.

3.4.2 Observation en microscopie optique et en cathodoluminescence (CL)

Les observations des lames minces ont été faites avec un microscope de pétrographie (Nikon Eclipse LV 100 POL), muni d'une caméra numérique Leica DFC 420C. La majorité des lames minces a été observée en lumière réfléchie car elle permet d'observer aisément la texture des échantillons à analyser. En lumière réfléchie, le faisceau de lumière est orienté dans le même sens que l'observateur. L'avantage est qu'elle permet d'observer les minéraux qui sont opaques et impossibles à observer en lumière transmise mais surtout elle permet d'avoir une image comparable à celle du microscope électronique à balayage.

La cathodoluminescence est basée sur l'émission de lumière visible (luminescence) par un matériau soumis à un rayonnement cathodique. Lorsqu'un faisceau d'électrons est envoyé sur un minéral, celui-ci peut réémettre des électrons et des photons proportionnellement à la présence de certains éléments chimiques ou de défauts ponctuels. Outre ces défauts qui peuvent être à l'origine de la cathodoluminescence, les activateurs de luminescence peuvent être certains éléments chimiques comme par exemple le manganèse dans les carbonates, les terres rares dans l'apatite, etc. L'appareil de cathodoluminescence utilisé (CITL 8600MK2) est à "cathode froide" : le flux d'électrons correspond à la décharge qui se produit, dans une atmosphère ionisée raréfiée (de l'ordre de 0,01 Torr), entre la cathode, portée à un voltage élevé (jusqu'à -30 kV) et l'anode qui est à la masse. A la différence des autres techniques basées sur l'excitation par un flux d'électrons énergétiques, il n'est pas nécessaire que l'échantillon soit conducteur, car ce système, grâce à l'atmosphère ionisée, fournit des ions positifs qui neutralisent les charges à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'éviter l'accumulation de charges. Les minéraux non conducteurs, comme les silicates et les carbonates, peuvent donc être examinés sans avoir été métallisés, et on peut utiliser directement des lames minces ou des sections polies. La luminescence renseigne sur la présence des minéraux constitutifs des déchets étudiés en prélude aux observations MEB.

3.4.3 Détermination des minéraux par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilisé est un modèle JSM 6400, employé sous une tension d'accélération de 15 kV, combiné à un dispositif de microanalyse par spectrométrie de rayons X à Energie DiSpersive (EDS ou XEDS en anglais X-ray Energy Dispersive Spectrometry). Le détecteur PGT (Princeton Gamma Tech) est de type SiLi. Les analyses chimiques élémentaires semi-quantitatives effectuées avec le spectromètre EDS ont permis de connaître la nature des minéraux présents dans les laitiers de fusion et d'affinage étudiés mais aussi de cartographier leur composition chimique. Ces observations ont été faites pour déterminer la minéralogie des grains observés en microscopie optique ou en cathodoluminescence.

Avant les observations MEB, les lames minces ont été métallisées à l'or et parfois au carbone pour rendre les échantillons conducteurs. Pour ce faire, chaque lame a été disposée dans un métalliseur à plasma sous vide avant d'être recouverte d'une fine couche de métal. La métallisation améliore la résolution de l'image en raison d'un effet de miroir et de contre-charge à la surface de l'échantillon. La majorité des échantillons a été métallisée à l'or. Son avantage est la meilleure définition des images en électrons secondaires.

3.4.4 Identification des phases par diffraction des rayons X (DRX)

La spectrométrie de diffraction des rayons X permet l'identification des minéraux présents dans des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre. Le principe est basé sur la diffraction d'un faisceau incident monochromatique de rayons X par l'échantillon selon la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (19)$$

avec d la distance interréticulaire ou la distance entre deux plans cristallographiques (en Å), θ l'angle de réflexion ou le demi-angle de diffraction (en °), n l'ordre de diffraction avec n un nombre entier et λ la longueur d'onde des rayons X (en Å).

L'échantillon est préalablement broyé ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$), pesé (2 g) puis déposé sur un porte échantillon mobile. La surface de l'échantillon est soumise à un faisceau de rayons X provenant de la source émettrice orientée suivant un angle d'incidence θ . Les photons X diffusés par l'échantillon sont comptabilisés par un détecteur situé en regard de la source et orienté selon ce même angle θ . L'intensité du rayonnement diffracté suivant l'angle θ peut ainsi être déterminée. Lorsque le porte échantillon se déplace suivant un angle θ , le capteur tourne en faisant un angle de 2θ (Figure 3.2). Les spectres obtenus (diffractogrammes) sont alors analysés par un logiciel qui associe les différents pics observés à des phases minéralogiques après recherche dans une base de données comportant les diffractogrammes d'un grand nombre de minéraux.

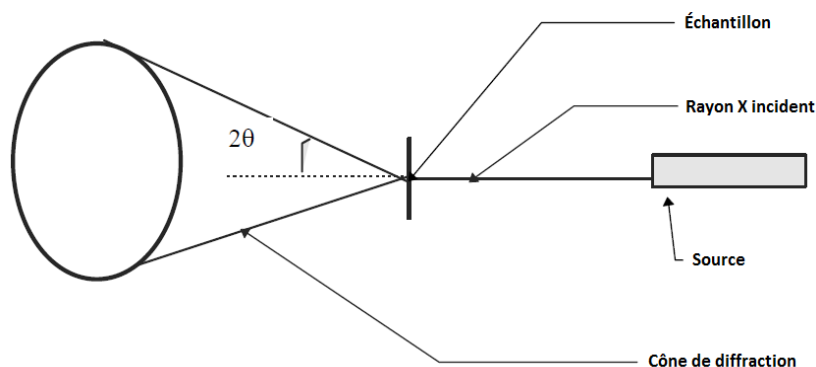


Figure 3.2 : Schéma du principe du diffractomètre des rayons X pour l'analyse des poudres (d'après cours sur les Techniques Spectrométriques, Axe "Génie des Procédés", Centre SPIN, École des Mines de Saint Étienne).

Le diffractomètre utilisé est un modèle Siemens D 5000 muni d'un tube à anticathode en cuivre fonctionnant à 40 mA, sous une tension de 40 kV et une puissance de 16 Watts. L'appareil est équipé en sortie d'un monochromateur en graphite qui permet de purifier le signal et de supprimer le bruit de fond. Il est aussi muni d'un photo-multiplicateur qui compte le nombre de photons émis par l'échantillon. L'avantage de la DRX est qu'elle permet de préciser la structure cristalline des associations chimiques reconnues par les analyses XEDS au MEB. Par exemple, la présence de fer, d'aluminium et d'oxygène en XEDS indique que le minéral est un oxyde de fer et d'aluminium, mais n'indique pas la nature cristallographique de cet oxyde. En DRX, les phases présentes dans l'échantillon sont directement observées. Tout comme en XEDS, les analyses DRX sont semi-quantitatives.

3.4.5 Analyse des propriétés thermiques

La thermogravimétrie ou ATG pour Analyse ThermoGravimétrique est une technique de mesure, grâce à une thermo-balance, de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les analyses en ATG sont complémentaires des observations au MEB et des résultats de la DRX. Elles permettent une meilleure identification des phases présentes dans l'échantillon et leurs stabilités thermiques. Elles ont été effectuées sous flux inerte d'argon avec une élévation progressive de la température de 100 à 1000°C. L'appareil utilisé est un modèle Setaram TGA avec une vitesse de chauffe d'environ 10°C par minute. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons broyés ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$). Le volume initial des échantillons prélevés est compris entre 2 et 5 mg. Ces analyses ont permis de déterminer la perte de masse des échantillons de déchets sidérurgiques en fonction de la température.

3.4.6 Analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence X (XRF) et d'émission atomique à source plasma (ICP-AES)

Les méthodes utilisées pour déterminer les éléments métalliques contenus dans les échantillons environnementaux sont généralement des techniques spectroscopiques à fortes

sensibilités et dont les limites de détection sont de plus en plus faibles avec les avancées technologiques.

Le principe de la Fluorescence X (XRF) est basé sur l'émission de rayons X secondaires par un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un rayonnement X incident de haute énergie (jusqu'à 60 keV). Les photons X incidents qui possèdent une énergie suffisante vont alors ioniser les couches profondes des atomes de l'échantillon qui réémet à son tour des raies de fluorescence. Un spectromètre permet d'analyser les raies émises et de déterminer les teneurs totales des éléments chimiques correspondant à ces raies. La préparation de l'échantillon se fait en général par fusion du matériau massif. L'analyse par XRF a été réalisée à Actlabs (Ontario). Ces analyses permettent de disposer des données assez complètes sur les compositions globales des matériaux.

La spectrométrie d'Emission Atomique à Source Plasma par Couplage Inductif (ICP-AES) est une technique d'analyse couramment utilisée pour quantifier de façon quasi-simultanée des éléments chimiques présents dans un échantillon liquide. L'ICP-AES nécessite la transformation des échantillons solides en solution avant leur analyse. L'appareil est composé d'une source dont le rôle est d'induire l'excitation des constituants de l'échantillon, d'un mono ou polychromateur, pour l'analyse du rayonnement émis, et d'un système de détection pour l'acquisition des spectres et l'exploitation des données. Le spectromètre utilisé est un modèle Activa, de Horiba-Jobin-Yvon. Les analyses ont été faites sur des échantillons préalablement broyés, et mis en solution suivant différentes méthodes : digestion tri-acide réputée totale ou digestion ménagée avec de l'eau régale ou à l'acide acétique 0,1M.

La digestion tri-acide (HCl-HNO₃-HF) permet de mettre en solution la plupart des minéraux (silicates, carbonates, oxydes, etc.). L'extraction à l'eau régale est une méthode de digestion acide plus couramment utilisée car elle évite l'utilisation de l'acide fluorhydrique. Dans la littérature, il ressort que l'extraction à l'eau régale permet de prélever la quantité maximale de métaux dissouts dans l'acide (Kalbitz & Wennrich, 1998) avec un taux de récupération variant de 89 à 100 % pour certains métaux contenus dans les sols et les sédiments (Bettinelli, et al., 2000). Dans le cas de la digestion à l'eau régale, la dissolution n'est que partielle et ne permet pas de dissoudre les silicates ni les oxydes de type spinelle. La méthode d'extraction à l'eau régale est détaillée dans la norme AFNOR X 31-151.

Dans un bécher contenant 200 mg d'échantillon, 3 ml d'HCl 37 % et 2 ml d'HNO₃ 63 % sont ajoutés pour digérer les éléments contenus dans l'échantillon. Le bécher est mis dans un bloc chauffant puis évaporé sous une température de 90°C toute une nuit. Les sels obtenus sont repris dans 20 ml d'HCl 2M et, le surnageant acide récupéré sur chaque laitier est analysé en ICP-AES. Les teneurs en éléments mesurées par ces deux techniques d'extraction sont différentes pour la plupart des types de sols et pour les laitiers analysés en particulier.

3.4.7 Analyses élémentaires du carbone

Le dosage du carbone a été effectué avec un analyseur élémentaire Vario Micro de chez Elementar, au laboratoire Magmas et Volcans de l'Université Jean Monnet de Saint Étienne. L'analyse a été réalisée en deux phases :

- dosage du carbone total sur l'échantillon total (carbone organique et carbone inorganique),
- dosage du carbone organique sur les échantillons soumis à une digestion acide pour décarbonatation (les analyses préalables ont montré que le carbone minéral était fixé sur des phases carbonatées).

La différence entre les deux résultats pour un même échantillon permet d'obtenir la teneur en carbone inorganique total. Pour les deux étapes de dosage du carbone, les échantillons ont préalablement été broyés (granulométrie inférieure à 100 μm). Pour le dosage du carbone organique les échantillons broyés ont été attaqués à l'acide chlorhydrique. Environ 20 ml d'HCl 2M ont été ajoutés à chaque laitier pesé (4 g), pour réaction sous agitation à une température de 50°C pendant 12h. Le résidu solide a été récupéré par centrifugation et rincé à l'eau ultra-pure à trois reprises. Le substrat est séché à l'étuve à 60°C pendant 48h.

Environ 2 g des échantillons bruts traités ont été par la suite disposés dans des creusets en étain avec un ajout de fondant (oxyde de tungstène) pour analyses par l'analyseur élémentaire Micro Vario. L'appareil est équipé d'un four à combustion de 1150°C et d'un tube de réduction à 850°C. Le carbone constituant le solide analysé est converti sous forme de CO₂ gazeux et quantifié sur un détecteur à conductivité thermique puis est dissous. Ces analyses permettent donc de déterminer le carbone total, le carbone inorganique total et le carbone organique dans les échantillons.

3.4.8 Analyses "pédologiques" du technosol

Les matériaux granulaires comme le sol sont caractérisés par plusieurs propriétés d'ordre physiques ou chimiques qu'il convient de déterminer pour connaître le milieu poreux dans sa globalité. Pour les matériaux constituant le technosol étudié, les analyses physiques ont été faites par l'identification des textures (présence d'argiles, limons, etc.). Les propriétés chimiques analysées sont entre autres la capacité d'échange cationique, le taux de saturation et les teneurs en certains éléments facilement assimilables (phosphore, potasse), échangeables (chaux, magnésie) ou biodisponibles (cuivre, zinc, fer, manganèse). Les analyses ont été effectuées sur les laitiers L2 et L3 et sur le mélange M1, et ce, au Laboratoire Agromique de Normandie (LANNO).

3.4.9 Synthèse sur les méthodes de caractérisation

La caractérisation des déchets sidérurgiques a été effectuée sur treize tas de déchets présents sur le site d'étude. Une partie des échantillons prélevés a été tamisée avec une série de tamis à mailles carrées variant entre 5 mm et 63 μm afin d'en déduire la distribution des tailles des

grains. Cette analyse est complétée par des mesures effectuées en granulométrie laser sur les échantillons broyés ($\text{Ø} < 100 \mu\text{m}$) et sur la fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$. Les différents déchets ont aussi été caractérisés par microscopie optique, cathodoluminescence, MEB, DRX, thermogravimétrie ainsi que par analyse chimique totale et ménagée. Les observations en microscopie optique, MEB et cathodoluminescence ont été effectuées sur des lames minces. La DRX, la thermogravimétrie, les analyses élémentaires du carbone ainsi que les analyses chimiques totale et ménagée ont été réalisées sur des matériaux broyés ($\text{Ø} < 100 \mu\text{m}$). Des échantillons ont également été conditionnés puis envoyés dans un laboratoire spécialisé pour des analyses "pédologiques" et de fluorescence des rayons X. Toutes ces techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser au mieux les déchets prélevés sur le site d'étude. Elles sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.3 : Synthèse sur les outils analytiques utilisés pour caractériser les déchets

Outils analytiques	Type de matériel	Nature de l'échantillon	Paramètres recherchés
Tamissage	Retsch AS 200	Ø grains $< 5 \text{ mm}$	Distribution taille des grains
Granulométrie laser	Malvern Mastersizer Hydro G 2000	Ø grains $< 63 \mu\text{m}$ et $< 100 \mu\text{m}$	Distribution taille des grains fins
Broyage	Broyeur agate	Échantillon brut	Concassement des grains
Lames minces	Résine époxy et système d'imprégnation sous vide	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$	Formation de "sucre"
Microscopie	Nikon Eclipse LV 100 POL	Lame mince	Observation minéralogie des grains
Cathodoluminescence	CITL 8200	Lame mince	Observation de défauts ou de la minéralogie
Microscopie électronique à balayage	JSM 6400	Lame mince	Cartographie des grains et analyse semi-quantitative
Diffraction des rayons X	Siemens D5000	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$	Observation des phases minéralogiques
Fluorescence des rayons X	<i>(réalisé à Actalabs)</i>	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$	Analyse quantitative des teneurs totales en éléments chimiques
Spectrométrie ICP-AES	JY 2000 Ultrace	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$ puis digérés à l'acide	Analyse quantitative des éléments chimiques
Analyses élémentaires du carbone	Micro Vario Elementar	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$	Analyse quantitative du carbone inorganique et organique
Thermogravimétrie	Setaram TGA	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$	Variations thermiques
Analyses "pédologiques"	<i>(réalisé au Lanno)</i>	Ø grains $< 100 \mu\text{m}$	Analyse des propriétés "pédologiques" des déchets

3.5 Choix des matériaux utilisés pour les expérimentations

Au regard des résultats de la caractérisation, seuls trois des quatre déchets tamisés de façon complète ont été sélectionnés pour les expérimentations en systèmes fermé (batch) et ouvert (colonne). Il s'agit :

- du mélange de laitiers, réfractaires et sables ; mélange assez représentatif d'un "sol" en place sur le site et appelé "Mélange 1" ou "M1",
- d'un tas de laitiers de fusion très ancien entreposé depuis plusieurs années et nommé "Laitier 2" ou "L2",
- d'un tas de laitiers de fusion récent, datant de six mois au moment du prélèvement, nommé "Laitier 3" ou "L3".

Le mélange 1 contient en réalité peu de laitiers du point de vue proportion mais plus de sables et de réfractaires. Sur le site d'étude, c'est le seul tas sur lequel on retrouve quelques jeunes pousses végétales en raison de ses caractéristiques intrinsèques voisines d'un sol (Figure 3.3). Le laitier 2, compte tenu de son caractère très ancien permettra de déterminer l'effet des altérations météoriques telles que gel/dégel, infiltration/drainage sur l'évolution de la composition minéralogique des laitiers à moyen terme. En conséquence, l'effet du vieillissement progressif des laitiers sur leur risque potentiel de relargage en métaux pourra être évalué. Le "laitier 3", prélevé quelques semaines après sa production servira d'élément de comparaison avec le "laitier 2".

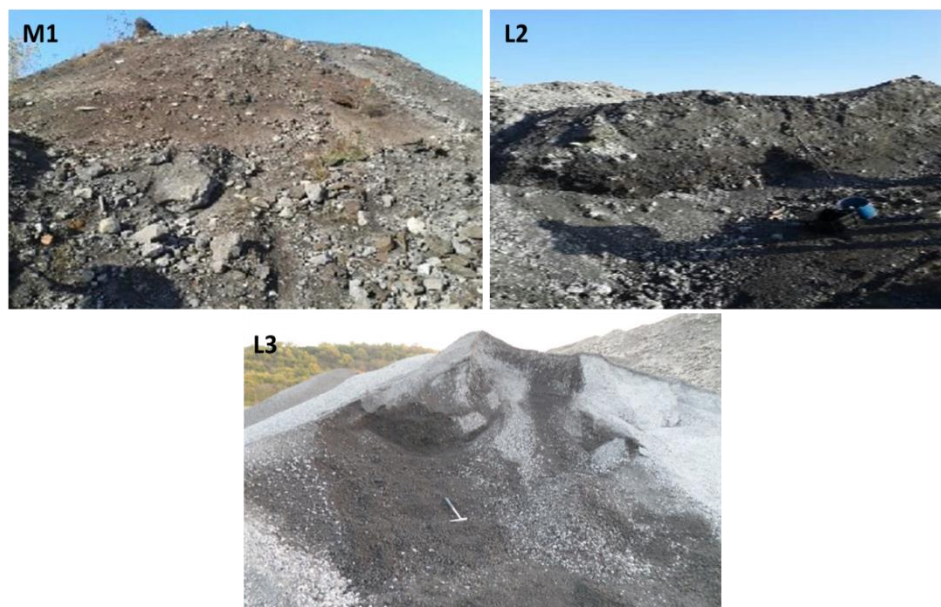


Figure 3.3 : Photos des trois laitiers sélectionnés pour les expérimentations.

Les expérimentations au laboratoire n'ont pas été effectuées sur des colonnes de sol non remaniées mais sur des colonnes reconstituées à partir des déchets échantillonnés. De fait, ce choix est dû à la difficulté et/ou aux contraintes d'ordre technique liées aux prélèvements, sur site, des carottes de ce technosol. En effet, la basicité élevée du milieu favorisant la

carbonatation en surface, ajoutée à la présence de blocs et à la nature des matériaux (résidus métalliques et de sidérurgie), rendent impossible des prélèvements à différents endroits du crassier. Des méthodes existent pour prélever des colonnes de sol en préservant la texture, mais elles ne conviennent qu'à des sols à grains fins et ne sont pas praticables sur le site d'étude du fait de l'abondance de blocs.

Le technosol étant majoritairement constitué de laitiers, de natures diverses et variées, qui ont progressivement remplacé l'ancien sol fait de jardins ouvriers, il est apparu préférable d'effectuer les expérimentations en colonne au laboratoire sur les trois laitiers sélectionnés et présentés ci-dessus en lieu et place d'un carottage. Ainsi, l'effet du caractère relativement ancien du "sol" d'étude, sur la teneur et la nature des éléments traces relargués, sera élucidé avec le mélange M1 et le laitier L2 entreposés tous les deux sur le site depuis plusieurs années. Quant à l'impact sur l'eau du sol des laitiers fraîchement sortis d'usine et stockés sur le site, il sera évalué à partir des essais effectués avec le laitier L3. Un essai a aussi été effectué sur un sol de caractéristiques voisines du sol de jardins ouvriers pour connaître son comportement dès lors qu'il est en contact avec des eaux de percolation en provenance du crassier.

3.6 Description et fonctionnement du dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour les expérimentations ainsi que les caractéristiques des colonnes sont présentés dans cette partie.

3.6.1 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué en entrée d'un ou plusieurs réservoirs qui permettent d'alimenter en solution des colonnes expérimentales *via* une pompe péristaltique Watson-Marlow. Cette dernière assure une injection en continu et un débit constant des fluides s'écoulant à travers le milieu poreux pendant les expérimentations. Cette pompe alimente en solutions (eau ultra-pure, traceurs) ou en suspensions les colonnes préalablement remplies avec le substrat à étudier (déchets tamisés ou non). Le débit d'injection de la pompe varie entre 14 et 50 ml.min⁻¹ en fonction des essais. L'ensemble du dispositif est installé dans une enceinte à température stable afin de limiter les fluctuations de température. Il est néanmoins équipé d'une sonde pour suivre l'évolution de la température pendant les essais.

Selon l'objectif des expérimentations, certains essais sont réalisés en parallèle en conditions saturée et non saturée puis répétés sur différents déchets. Un échantillonneur automatique, de type carrousel, de diamètre 400 mm avec une capacité de 40 tubes, permet de collecter les effluents en sortie de colonne. Les tubes sont en polypropylène avec un volume de 12 ml pour un diamètre externe de 16 mm. Un boîtier relié à une sonde permet de mesurer la différence de pression (ΔP) à l'entrée et à la sortie de la colonne afin d'en déduire la perméabilité. La Figure 3.4 montre le dispositif expérimental utilisé pour les essais simulant les zones non saturée (ZNS) et saturée (ZS).

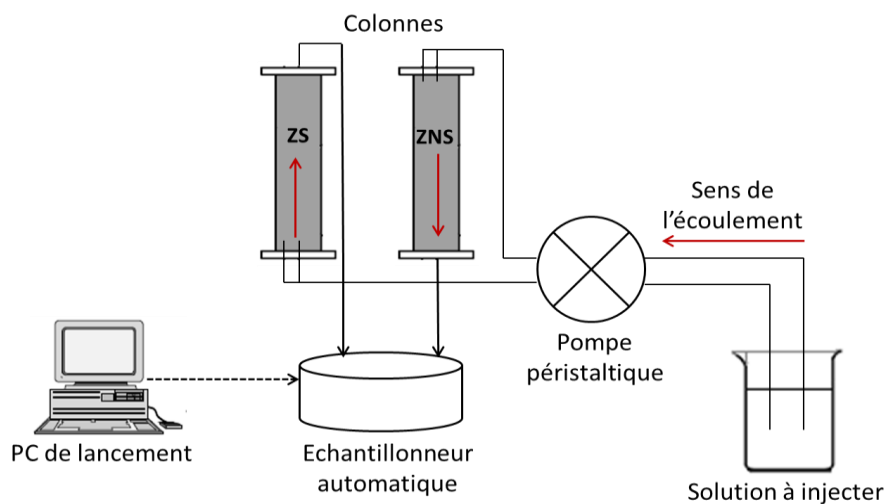


Figure 3.4 : Schéma de fonctionnement du dispositif expérimental (largeur approximative 1000 mm).

Des tuyaux Tygon, de diamètre interne 4 mm servent à raccorder les réservoirs d'alimentation et les colonnes. Un réacteur en verre est utilisé pour les essais nécessitant l'injection d'une suspension (mélange de déchets fins inférieurs à $63\ \mu\text{m}$ et eau ultra-pure). Il possède une capacité de 5 L, un diamètre interne de 180 mm et une hauteur de 240 mm. Il est équipé de quatre contre pales permettant d'assurer une homogénéisation de la suspension. Cette dernière est agitée en permanence à l'aide d'un agitateur électrique muni d'une tige en téflon qui est elle-même équipée d'une double hélice en téflon. L'objectif est ainsi d'éviter que les particules de déchets ne retombent très vite au fond du réacteur en raison de leur densité. La vitesse d'agitation du mélange est choisie de façon à ce que les particules soient bien maintenues dans la suspension tout au long des essais. En raison de la perméabilité élevée des matériaux étudiés, il n'est pas apparu nécessaire de mettre une autre pompe à la sortie des colonnes pour réduire les pertes de charge et limiter la suction.

3.6.2 Caractéristique et remplissage des colonnes

Les essais sur le transport des déchets sidérurgiques sont réalisés avec des colonnes verticales en plexiglas de diamètre interne 70 mm et de hauteur 200 mm. Le fond des couvercles de chaque colonne est conçu avec une géométrie légèrement conique pour faciliter la circulation de l'écoulement. Des tests d'infiltration d'eau conduits sur les colonnes à vide et remplies de matériau ont permis de vérifier qu'un flux d'eau homogène est assuré dès l'entrée de la colonne. Les extrémités des colonnes sont équipées d'un filtre de rétention à maille carré de diamètre $640\ \mu\text{m}$. Toutes les colonnes utilisées pour les expérimentations possèdent des dimensions et des caractéristiques identiques.

Avant chaque essai, les échantillons sont d'abord séchés à l'étuve à une température de 60°C pendant 48h. Compte tenu de la réactivité chimique des déchets, en présence d'eau, ils ne sont pas humidifiés avant utilisation. Après séchage, ils sont mis dans la colonne par couches successives d'environ 2 cm puis tassés de façon régulière afin d'éviter le piégeage de l'air. Le remplissage de la colonne se déroule ainsi par compactage mécanique et est répété pour

chaque expérimentation. La porosité du substrat est calculée pour chaque laitier et au début de chaque essai afin d'assurer une reproductibilité des expérimentations et de permettre une meilleure interprétation des résultats.

Les colonnes sont pesées avant et après remplissage pour déterminer leur porosité P . Cette dernière est adimensionnelle et équivaut au volume des vides rapporté au volume total du milieu poreux. La porosité de chaque colonne est calculée selon la formule :

$$P = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{total}} - V_{\text{laitier}}}{V_{\text{total}}} \quad (20)$$

D'une colonne à l'autre et pour un même matériau, la porosité apparente calculée varie très peu. Les écarts moyens observés sont respectivement de 12 % entre le mélange M1 et le laitier L2, 2 % entre les laitiers L2 et L3. La porosité moyenne calculée pour les déchets utilisés dans la partie expérimentale est indiquée dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Porosité des trois laitiers utilisés pour les expérimentations

Matériaux	Volume des pores V_0 (cm ³)	Porosité (%)
Mélange 1	350	45
Laitier 2	260	33
Laitier 3	270	35

3.7 Cinétique d'évolution des déchets par des essais en batch

Les essais en batch ont été effectués dans le but de connaître la cinétique de précipitation/dissolution des déchets et de faciliter l'interprétation des résultats des essais expérimentaux sur le transport en solution. Ici, on ne s'intéresse pas à la phase particulière des déchets mais plutôt à la composition de la phase aqueuse.

Dans un premier temps, l'étude de la cinétique de relargage des éléments (surtout majeurs) a été déterminée avec des essais en réacteur fermé. Les essais en batch ont été effectués sur les trois déchets (M1, L2, L3) non tamisés et sur leur fraction fine < 63 μm . Pour chaque déchet, les expérimentations ont été réalisées simultanément sur ces deux types de fraction.

Les déchets non tamisés sont introduits dans le réacteur en verre précédemment décrit (§ 3.6.1). Leur fraction fine (< 63 μm) a été analysée avec un réacteur métallique, plus petit, doublé d'une enveloppe interne en téflon avec une capacité d'environ 3 L. Il a un diamètre interne de 110 mm, une hauteur de 310 mm et est aussi muni de quatre contre pales. Un ratio de 1/10 a été utilisé entre le solide et le liquide soit 400 g de déchets non tamisés pour 4 L d'eau ultra-pure et 25 g de la fraction fine pour 2,5 L d'eau. Ce ratio correspond à celui préconisé par certains auteurs dans la littérature (Selim, et al., 1992; Taylor, et al., 1995b; Buchter, et al., 1996; Février, 2001). Toutefois, certains auteurs préfèrent utiliser des ratios plus faibles (Allen, et al., 1995) ou plus élevés (De Windt, et al., 2011).

La cinétique d'évolution des déchets a été analysée par prélèvements, à intervalles réguliers sur plusieurs semaines, à l'aide d'une seringue équipée à son bout d'un filtre de 1 μm . Les solutions échantillonnées ont été analysées en ICP-AES et en chromatographie ionique après des mesures électrochimiques.

Un essai en batch a également été effectué sur le sol de jardin ouvrier présenté en section 3.1. Cet essai a été conduit en utilisant le matériau non tamisé auquel on rajoute de l'eau d'équilibre préparée avec la fraction 5-2 mm du laitier de fusion L2. Ainsi, l'évolution de la composition du substrat situé en dessous du crassier, lorsqu'il est en contact avec l'eau de percolation des laitiers, pourra être déterminée.

3.8 Simulation d'apports de pluie dans les colonnes

Plusieurs apports de pluie ont été simulés sur les déchets *via* des essais d'infiltration et de drainage. La méthodologie utilisée et les conditions d'expérimentation sont présentées ci-dessous.

3.8.1 Estimation des volumes morts

Des tests ont été effectués, dans un premier temps, sur des billes de verre ($\emptyset = 3 \text{ mm}$) comme milieu modèle en vue de valider le dispositif. Les "volumes morts" liés à l'ensemble du dispositif (tuyauterie, vannes, etc.) ont été évalués grâce à des essais "à vide" sans les déchets. En effet, le dispositif expérimental initialement conçu a été progressivement amélioré pour minimiser ces volumes morts. Ainsi, la nature, le diamètre ou la longueur des tuyaux ont été ajustés compte tenu des résultats des essais préparatoires mais aussi dans le but de limiter les colmatages à l'entrée des colonnes. La hauteur de positionnement des colonnes, celle des réservoirs d'alimentation en solution et du réacteur d'injection de la suspension ont également été aménagées en conséquence. Les volumes morts sont évalués à 100 ml pour le mélange 1, et respectivement 190 ml et 170 ml pour les laitiers 2 et 3. Ils ont été pris en compte lors des injections de solutions dans les colonnes.

3.8.2 Expérimentation avec traceur

Le principe des essais de traçage consiste à injecter à l'entrée de la colonne un traceur de concentration connue et de suivre en sortie le signal émis en fonction du temps. Ce signal est proportionnel à la concentration du traceur et permet ainsi d'obtenir la courbe d'éluion. Selon l'allure du signal de sortie, la dispersivité du milieu poreux peut être évaluée. Celle-ci est d'autant plus importante que la matrice constituant le substrat est de granulométrie hétérogène, ce qui est le cas des déchets sidérurgiques étudiés. L'utilisation de traceurs conservatifs (fluorescéine, bromure de potassium KBr, chlorure de sodium NaCl ou de potassium KCl) est souvent privilégiée pour les expérimentations en colonne. Ils permettent d'évaluer les paramètres hydrodynamiques de la colonne notamment la dispersivité. Les essais de traçage ont été faits avec du NaCl.

Ces essais ont été conduits en créneau avec du NaCl ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) sur des billes de verre de diamètre 3 mm et sur la fraction 2-1 mm du laitier 2 qui a été choisi à cause de son vieillissement et aussi parce qu'il s'agit d'un laitier de fusion (susceptible de relarguer plus de métaux). L'injection du traceur a été effectuée sur deux créneaux correspondant à 2/3 du volume poral total V_0 de la colonne ; la méthodologie est semblable à celle utilisée par Predelus, et al., 2014. Chaque créneau est suivi d'une injection d'eau ultra-pure dans le cas des billes de verre et de l'eau équilibrée pour le laitier 2. Les deux essais ont été menés de façon simultanée en conditions non saturée et saturée avec un débit d'injection de 14 ml.min^{-1} (vitesse de Darcy de $0,36 \text{ cm.min}^{-1}$). Les concentrations du traceur en sortie de colonne sont déterminées par ICP-AES et les valeurs du pH sont mesurées en électrochimie. Les résultats obtenus sur la dispersivité du traceur dans le cas des billes de verre (milieu homogène) seront comparés avec ceux du laitier 2 (milieu hétérogène), les conditions expérimentales étant identiques pour ces deux essais.

3.8.3 Essais sur les déchets tamisés et non tamisés

Les expérimentations en colonne servent à évaluer l'influence des paramètres hydrodynamiques sur un système donné. Elles jouent aussi un rôle clé dans la compréhension des mécanismes qui interviennent dans l'écoulement et le transport des contaminants. Ces expérimentations en conditions contrôlées en colonne au laboratoire constituent une approche simplifiée pour étudier les interactions dynamiques qui se déroulent sur le site d'étude. Elles permettent d'analyser à échelle réduite les différents phénomènes pouvant s'y produire. C'est la raison pour laquelle les essais ont débuté avec les déchets sidérurgiques tamisés. En effet, l'utilisation d'un substrat constitué de grains de tailles peu variables, à savoir de granulométrie définie, réduit l'effet de l'hétérogénéité des déchets sur les résultats des expérimentations en colonne. Dans cette même perspective, un autre choix a consisté en l'utilisation, surtout au début des essais, d'une "eau d'équilibre" obtenue après avoir mis le matériau à étudier en contact avec de l'eau ultra-pure jusqu'à stabilité de la conductivité.

3.8.3.1 Préparation de l'eau d'équilibre

Les solutions injectées dans les colonnes sont soit de l'eau ultra-pure soit de l'eau d'équilibre ou de la suspension dans le cas des déchets tamisés. L'utilisation de l'eau d'équilibre permet d'atténuer la réactivité des laitiers et du mélange M1, au début des injections, à l'aide d'une solution préalablement chargée d'un point de vue ionique. L'eau d'équilibre est obtenue en mélangeant de l'eau ultra-pure et une fraction grossière (entre 5 mm et 2 mm) du matériau étudié. Le mélange obtenu est laissé pendant plusieurs jours jusqu'à stabilité de la conductivité. L'eau d'équilibre est préparée dans un récipient hermétique pour éviter les réactions de carbonatation par réaction avec le CO_2 atmosphérique. Le ratio du mélange est d'environ 60 % de solide pour 40 % d'eau. Avant utilisation, cette eau est filtrée avec un filtre de $1 \mu\text{m}$. Cette précaution supplémentaire permet de s'assurer que les particules récupérées en sortie de colonne ne proviennent pas de cette Eau d'Équilibre qu'on désignera par "EQ".

En utilisant une eau qui a été en contact avec le laitier ou le mélange, on pense minimiser les réactions avec le milieu poreux de manière à mettre l'accent sur le transport. Mais l'expérience

montre que, même avec une "eau d'équilibre", le milieu continue d'être chimiquement réactif ; cela se voit par les évolutions des compositions des solutions en sortie de colonne. En fait, l'eau d'équilibre est en équilibre avec le matériau avec lequel elle a été produite, mais ce matériau aussi évolue lors de cette mise à l'équilibre, ce qui fait que l'eau d'équilibre n'est pas nécessairement à l'équilibre avec le substrat (laitier ou mélange) présent dans la colonne, et cela se traduit par la réactivité de celui-ci dès lors qu'on y injecte l'eau d'équilibre.

3.8.3.2 Solution d'injection : déchets tamisés

La suspension est préparée uniquement pour les essais sur des déchets tamisés, c'est-à-dire pour des colonnes dont la fraction granulométrique du substrat est bien connue. Elle est obtenue à partir de l'eau d'équilibre et la fraction inférieure à $63\ \mu\text{m}$ du déchet étudié. Elle est préparée dans le réacteur en verre puis agitée en continu avec un agitateur électrique pendant toute la durée de l'expérimentation. L'agitateur est composé d'une tige et d'une double hélice en téflon et sa vitesse d'agitation est de $180\ \text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$. Plusieurs tests effectués ont permis de définir ce seuil granulométrique ($63\ \mu\text{m}$) au-dessus duquel il est difficile de maintenir les laitiers en suspension dans la solution d'injection. En effet, la vitesse limite de sédimentation de la particule étant fonction de son diamètre d'après la loi de Stokes (vitesse proportionnelle à la différence de densité et au carré du diamètre), les particules en suspension peuvent se déposer très facilement par gravité selon le diagramme de Hjulström (1935), (Figure 3.5). De plus, c'est la fraction fine des déchets qui est le plus susceptible de migrer progressivement jusqu'à la nappe phréatique d'où le choix de ce seuil de $63\ \mu\text{m}$.

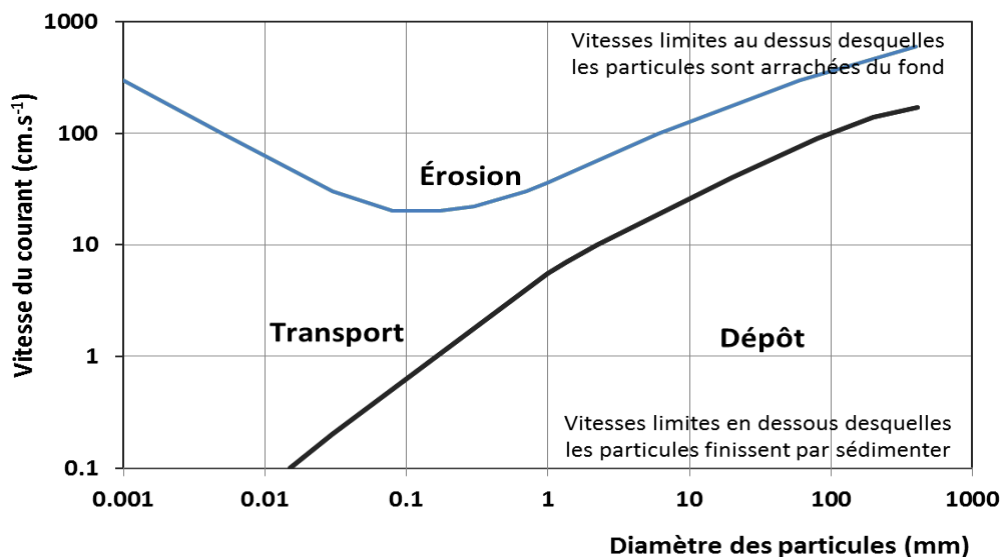


Figure 3.5 : Diagramme de Hjulström (1935).

Le substrat choisi pour constituer le milieu poreux, lors des expérimentations sur les déchets tamisés, a une granulométrie comprise entre 2 et 1 mm. Avant le début des essais, un balayage rapide de la colonne pré-remplie est effectué avec de l'eau d'équilibre pour débarrasser le substrat de sa fraction fine. L'alimentation en eau des colonnes s'effectue de manière ascendante pour le balayage et ce, quelles que soient les conditions en eau (saturée ou

non). Ce balayage permet de supposer que les particules qui seront éluées ne sont pas celles préalablement accrochées à la surface des grains grossiers du substrat. Plusieurs concentrations du solide dans la suspension ont été testées afin de définir celle optimale pour les essais de sorte que le substrat ne soit pas chargé en particules.

3.8.3.3 Solution d'injection : déchets non tamisés

Le terme "déchet non tamisé" ou "matériau non tamisé" est utilisé lorsque la matrice constituant le milieu poreux est identique à celle échantillonnée sur le terrain. Les essais sur les déchets non tamisés servent à simuler le comportement des particules de laitiers, tel qu'il se produise sur le terrain. Ainsi, on s'intéresse lors de ces expérimentations à la dynamique de transport des "grains autochtones" dans le technosol. L'eau utilisée pour les essais dans la zone saturée ou non saturée est soit de l'eau ultra-pure soit de l'eau d'équilibre. La méthodologie expérimentale est globalement la même que pour les déchets tamisés.

3.8.3.4 Tests d'infiltration et de drainage

Des tests d'infiltration sont effectués sur chaque colonne pour identifier le comportement du substrat sur la mobilisation des particules dans le temps. L'objectif est d'effectuer des simulations de pluie alternées de temps de pause pour évaluer la disponibilité des particules mobilisables, leur possibilité de régénération ou l'épuisement de leur stock encore appelé "pool". L'évolution du stock des particules sera définie pendant et entre plusieurs apports de pluie successifs. Ces tests, conduits uniquement en zone non saturée, serviront aussi à identifier les chemins d'écoulements préférentiels et les modifications du matériau suite à la succession de ces apports de pluie. Pour effectuer ces tests, un flux d'eau d'intensité constante est exercé sur la surface de la colonne pendant une durée prédéfinie. Le comportement du substrat est alors analysé après un temps de pause qui sera aussi appelé phase de "drainage".

Lors du drainage en zone non saturée, la pompe péristaltique est arrêtée et la colonne est maintenue à la verticale. Les deux couvercles situés aux extrémités de la colonne sont laissés fermés. Seuls leurs embouts, permettant le raccordement des tuyaux d'alimentation en eau et de récupération des lixiviats, sont gardés ouverts de sorte que l'eau à l'intérieur de la colonne puisse s'écouler librement sous l'action des forces gravitaires.

Durant ces tests d'infiltration, certains paramètres du milieu poreux tels que teneur en eau initiale, porosité, pH et régime d'écoulement ont été maintenus constants tandis que d'autres comme l'intensité de pluie, le temps de drainage ou la force ionique ont été variés. Les volumes injectés correspondent à un volume poral pour chaque test d'infiltration. Les temps de drainage ont été modifiés selon les essais et peuvent varier de plusieurs heures à plusieurs mois. Les concentrations des particules lessivées sont analysées puis des courbes d'éluion sont tracées afin de quantifier leurs cinétiques de mobilisation.

3.8.3.5 Alimentation en eau des colonnes et régime d'écoulement

D'une manière générale, ce sont de faibles débits qui ont été appliqués pendant les expérimentations pour limiter des écarts avec la pluviométrie enregistrée à Rive de Gier les trente dernières années ($0,01 \text{ cm.h}^{-1}$ de hauteur d'eau), mais en tenant aussi compte de la densité des déchets (2,6). Les débits d'injection de la pompe varient entre 14 et 50 ml.min^{-1} soit 22 et 79 cm.h^{-1} de hauteur d'eau. Ils sont choisis en fonction des objectifs recherchés : tests de traçage ou d'infiltration. Les solutions sont injectées à débits constants et sans interruption lors des essais (sauf pour les essais avec temps de pause). Les expérimentations sur les déchets tamisés et non tamisés sont souvent réalisées en parallèle en conditions saturée et non saturée. Le sens d'écoulement est descendant pour les essais en zone non saturée et inversement pour les essais en zone saturée.

Pour la zone saturée, l'injection de la solution dans la colonne en ascendant permet d'éviter l'influence de la gravité. Ainsi, une seule phase fluide (aqueuse) coexiste avec le solide lors des expérimentations comme en conditions réelles dans la nappe phréatique (Figure 3.6). En effet, l'eau s'infiltré par gravité dans les conditions réelles sur site. Les essais en conditions saturées au laboratoire ont donc pour but d'explicitier les phénomènes entraînant le transport des particules de laitiers en dehors de la sédimentation par gravité. Les expériences en zone saturée servent donc à simuler un lessivage du crassier par les eaux de la nappe.

Pour s'assurer de l'absence complète des bulles d'air pendant les essais en conditions saturées, les colonnes sont d'abord remplies de CO_2 à l'aide d'une bouteille pressurisée. Ce balayage permet de remplacer les bulles d'air piégées dans le substrat par du CO_2 qui, à la différence de l'air, pourra se dissoudre dans l'eau injectée et former ainsi un milieu poreux complètement dégazé. Un manomètre aide à réguler le débit du CO_2 injecté. La pression d'injection est inférieure à 5 bars et l'alimentation de la colonne se fait du bas vers le haut. Lorsque la colonne est complètement saturée en CO_2 , de l'eau d'équilibre est alors injectée pour remplacer celui-ci et ce, selon un même sens d'alimentation.

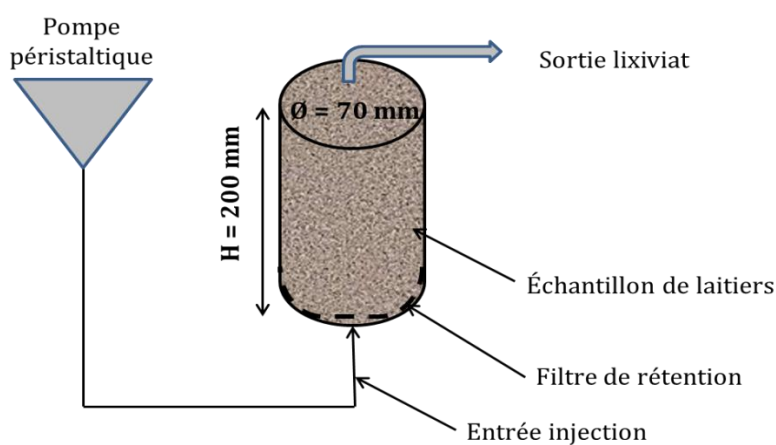


Figure 3.6 : Schéma du dispositif expérimental : cas de la zone saturée.

En conditions non saturées et une fois les colonnes remplies, de l'eau d'équilibre est injectée de façon ascendante dans les colonnes puis celles-ci sont vidées par "drainage libre" afin d'atteindre la teneur en eau résiduelle. Cette dernière représente donc la teneur en eau initiale des colonnes pour tous les essais effectués en ZNS. Dans le cas du ZS, l'essai débute avec la colonne saturée en eau.

Dans la zone non saturée, en raison de la forte perméabilité des déchets et des contraintes d'ordre technique, la sortie des colonnes n'est pas équipée d'une pompe pour corriger les pertes de charges. Les débits d'injection et les quantités prélevées étant faibles, des essais sur le dispositif expérimental ont montré qu'au bout du 6^{ème} tube échantillonné (soit 60 ml prélevés ou 20 % V_{poral} environ) le régime permanent était souvent atteint. Ainsi, ce temps nécessaire à l'établissement du régime permanent ($0,2 V_0$) lors des essais en conditions non saturées a été pris en compte pour tracer les courbes d'éluion. La quantité de matière (eau, particules, éléments chimiques) échantillonnée avant l'atteinte du régime permanent n'a donc pas été prise en compte.

Les échantillons sont prélevés en sortie des colonnes (saturées ou non) à l'aide d'un échantillonneur automatique (10 ml par prise) ajusté à un pas de temps assez faible (12s, 20s et 43s) pour suivre la distribution des particules éluées et leur composition chimique. Ils sont ensuite filtrés puis analysés en électrochimie (pH et conductivité électrique), en ICP-AES pour les analyses élémentaires et en chromatographie ionique pour le dosage des anions.

3.8.4 Synthèse sur les conditions expérimentales en colonne

Les conditions expérimentales utilisées pour les essais en colonne ont été variées puis ajustées progressivement pour chaque essai et selon les objectifs. Elles sont regroupées dans le Tableau 3.5. Seuls trois essais ont été conduits en tout dans la zone saturée. Ils portent sur les injections du traceur NaCl sur les billes de verre et sur le laitier L2 puis sur l'injection d'une suspension fine de ce laitier ($3,3 \text{ g.L}^{-1}$) sur un substrat tamisé (taille des grains 2-1 mm) constitué à partir du même laitier. Toutes ces expérimentations dans la zone saturée ont été menées avec un débit de pompe de 14 ml.min^{-1} . Les essais restant ont été effectués en zone non saturée soit sur un substrat de granulométrie homogène ou tamisé, soit sur des déchets non tamisés avec dans ce cas la variation de plusieurs paramètres tels que le débit de la pompe, la nature du laitier (fusion ou non), la solution injectée ou la durée des essais.

Tableau 3.5 : Synthèse des conditions expérimentales pour les essais en colonne

Conditions d'écoulement	Nature du substrat	Solution injectée	Débit d'injection	Conditions d'injection
Saturée	Billes de verre ($\varnothing = 3$ mm)	Traceur NaCl (0,5 g.L ⁻¹)	14 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 22 cm.h ⁻¹	2 créneaux de 2/3 V ₀ sur un total de 3 V ₀
	Laitier 2 tamisé ($\varnothing = 2-1$ mm)	Traceur NaCl (0,5 g.L ⁻¹)	14 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 22 cm.h ⁻¹	2 créneaux de 2/3 V ₀ sur un total de 4 V ₀
	Laitier 2 tamisé ($\varnothing = 2-1$ mm)	Suspension (3,3 g.L ⁻¹) faite d'eau équilibre + laitier 2 ($\varnothing < 63$ μ m)	14 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 22 cm.h ⁻¹	Injection en continu sur un total de 1.5 V ₀
Non saturée	Billes de verre ($\varnothing = 3$ mm)	Traceur NaCl (0,5 g.L ⁻¹)	14 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 22 cm.h ⁻¹	2 créneaux de 2/3 V ₀ sur un total de 3 V ₀
	Laitier 2 tamisé ($\varnothing = 2-1$ mm)	Traceur NaCl (0,5 g.L ⁻¹)	14 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 22 cm.h ⁻¹	2 créneaux de 2/3 V ₀ sur un total de 4 V ₀
	Laitier 2 tamisé ($\varnothing = 2-1$ mm)	Suspension (3,3 g.L ⁻¹) faite d'eau équilibre + laitier 2 ($\varnothing < 63$ μ m)	14 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 22 cm.h ⁻¹	Injection en continu sur un total de 1,5 V ₀
	Mélange 1 non tamisé Laitier 2 non tamisé	NaCl (0,2 et 0,3 g.L ⁻¹) NaCl (1,6 et 2,3 g.L ⁻¹)	30 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 47 cm.h ⁻¹	2 créneaux de 2/3 V ₀ sur un total de 4 V ₀
	Mélange 1 non tamisé Laitier 2 non tamisé	Eau équilibre	30 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 47 cm.h ⁻¹	Cycle infiltration/drainage : 1 V ₀ puis drainage 1h puis 1 V ₀ et drainage 2h puis 1 V ₀
	Mélange 1 non tamisé Laitier 2 non tamisé	Eau équilibre	30 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 47 cm.h ⁻¹	Cycle infiltration/drainage : 1 V ₀ puis drainage 1h puis 1 V ₀ et drainage 2h puis 1 V ₀ et drainage 15h puis 1 V ₀ et drainage 24h puis 1 V ₀ et drainage 96h puis 1 V ₀ et drainage 168h puis 1 V ₀
	Mélange 1 non tamisé Laitier 2 non tamisé Laitier 3 non tamisé	Eau ultra pure	30 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 47 cm.h ⁻¹	Cycle infiltration/drainage : 1 V ₀ puis drainage 1h puis 1 V ₀ et drainage 2h puis 1 V ₀ et drainage 15h puis 1 V ₀ et drainage 24h puis 1 V ₀ et drainage 15j
		50 ml.min ⁻¹ , V _{Darcy} 79 cm.h ⁻¹	puis 1 V ₀ et drainage 60j puis 1 V ₀	

3.9 Méthodes d'analyse des lixiviats

Les techniques analytiques utilisées pour connaître la distribution granulométrique des particules mobilisées et les compositions physico-chimiques des lixiviats en sortie des colonnes expérimentales sont présentées dans cette section.

3.9.1 Mesures électrochimiques

Les lixiviats collectés pendant les essais en batch et à la sortie des colonnes expérimentales grâce à l'échantillonneur automatique ont été analysés en électrochimie. L'appareil utilisé est

de marque Consort C862 équipé de deux électrodes l'une de pH et l'autre de conductivité électrique à l'aide de laquelle la stabilité de la température a aussi été vérifiée. Le principe de la mesure repose sur le caractère conducteur des ions présents dans les solutions à analyser.

3.9.2 Analyses chimiques élémentaires

Les lixiviats récupérés en sortie des colonnes expérimentales sont filtrés puis analysés en ICP-AES pour identifier leurs teneurs en éléments majeurs et traces. Le spectromètre utilisé pour les analyses est le même que celui ayant servi à la caractérisation des déchets et présenté plus haut dans le Chapitre 3, section 3.4.6.

3.9.3 Dosage des ions majeurs par chromatographie ionique

La chromatographie ionique a été utilisée pour identifier les ions présents dans les échantillons récupérés en sortie de colonnes expérimentales. C'est une technique de séparation analytique qui permet de déterminer les ions (cations/anions) contenus dans les eaux. Elle est devenue depuis plusieurs années une méthode de référence pour l'analyse des échantillons d'eau. L'appareil utilisé est un Chromatographe en phase Liquide à Haute Performance (HPLC) de type ICS-5000P. Il est équipé d'un système d'injection (vanne) qui permet d'acheminer l'échantillon à analyser *via* une pompe de circulation jusqu'à une colonne de séparation. Cette dernière encore appelée phase stationnaire est composée d'un tube à l'intérieur duquel circule le fluide d'acheminement, c'est-à-dire l'éluant ou phase mobile.

Lorsque l'échantillon à analyser est aspiré par la pompe, il se dilue dans la phase mobile et est entraîné à travers la colonne jusqu'au système de détection. Pendant leur traversée dans la phase stationnaire, les éléments constitutifs de l'échantillon sont inégalement retenus et élués successivement de la colonne selon leur vitesse de déplacement sur celle-ci, et sont alors séparés. Le détecteur équipé d'un enregistreur traduit le signal reçu en chromatogramme.

Plusieurs essais paramétriques ont été effectués sur les eaux de percolation des déchets afin de déterminer les méthodes de mesure appropriées. La méthode d'analyse définie pour les anions est une élution en gradient, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs paramètres peuvent varier : la température, la pression, la composition de la phase mobile et notamment une augmentation progressive de la quantité d'éluant. L'avantage de la méthode en gradient pour les eaux de lixiviation des déchets sidérurgiques est qu'elle permet de mieux séparer les anions minéraux présents dans la phase stationnaire. Elle augmente aussi la résolution des pics en sortie du détecteur surtout pour les éléments dont les temps de rétention sont assez proches.

Le volume injecté est de 2 500 μL par échantillon pour un débit d'injection de la pompe fixé à 29 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les éléments mesurés sont : les carbonates, les sulfates, les nitrates, les chlorures, les chromates et les phosphates. Des solutions standards de concentrations connues permettent d'identifier les temps de rétention correspondant à chaque élément. Ainsi, la courbe de calibration obtenue à partir des étalons permet de déterminer les concentrations équivalentes en anions pour chaque échantillon d'eau en tenant compte de l'intensité du signal du chromatogramme.

3.9.4 Mesure de la concentration en particules

Les concentrations en particules lixiviées sont déterminées à partir de la turbidité des échantillons. Le principe de la mesure est basé sur la dispersion de la lumière suivant plusieurs directions de l'espace par les particules contenues dans les échantillons à analyser. Ce phénomène qui est la réflexion permet de mesurer la lumière ainsi réfléchiée selon un angle de 90° : c'est la turbidité ou néphélométrie. L'unité de mesure de cette dernière est connue sous le nom d'unité néphélométrique de turbidité ou Nephelometric Turbidity Unit (NTU) en anglais. Cette unité renseigne sur la teneur en particules fines dans une solution. Plus une eau est trouble et plus la turbidité mesurée sera élevée, et inversement. La turbidité des lixiviats a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre de modèle Turbiquant 1500 IR. Sa plage de mesure est comprise entre 0 et 1 000 NTU. La source lumineuse du turbidimètre utilisé est une lumière LED à infrarouge. Les valeurs mesurées avec cet appareil sont fiables et précises avec une précision de $\pm 2\%$ de la valeur mesurée ou $\pm 0,01$ NTU. Les teneurs en particules lixiviées ont été corrélées en concentration massique à l'aide d'une droite d'étalonnage établie à partir des essais menés sur l'appareil. L'équation de l'étalonnage du turbidimètre (Figure 3.7) servira à mieux représenter les courbes d'élution à la sortie des colonnes.

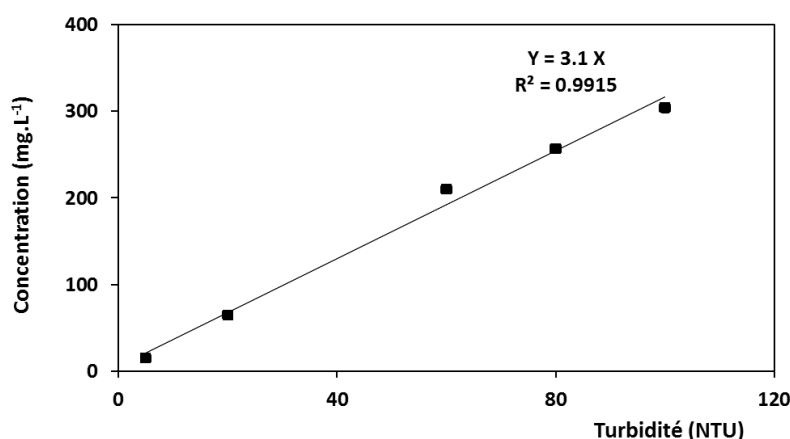


Figure 3.7 : Courbe d'étalonnage montrant la relation entre la turbidité mesurée et la concentration estimée (précision $\pm 0,01$ NTU).

Pour certaines analyses de turbidité, des variations importantes ont parfois été constatées pour des mesures répétées sur un même échantillon. En effet, le degré de dispersion diffère proportionnellement à la taille des particules mobilisées. Plus celles-ci sont grosses moins la mesure est précise en raison de la densité des particules de laitiers et de leur vitesse élevée de sédimentation si on se réfère à la loi de Stokes. Aussi, lorsqu'une particule de grande taille est située dans le champ de mesure de la lampe LED, l'intensité lumineuse enregistrée par l'appareil est faible et la valeur mesurée élevée (Rousseau, 2003). Les échantillons très chargés en particules ont donc été dilués avant la mesure de la turbidité. L'incertitude de mesure considérée pour les essais est celle liée à la précision du turbidimètre. Ce choix a été fait compte tenu du faible pas d'échantillonnage, des faibles quantités prélevées (10 ml) et de l'hétérogénéité des laitiers. Celle relative à l'estimation de la concentration particulaire des lixiviats, par régression linéaire de l'étalonnage, sera également supposée négligeable.

3.9.5 Observation des grains élués en microscopie optique

Le microscope ayant servi pour l'observation des grains élués est le même que celui utilisé pour la caractérisation des déchets sidérurgiques et présenté dans la section 3.4.2.

3.9.6 Distribution granulométrique des particules éluées

Des analyses en microscopie et en granulométrie laser ont également été réalisées sur la fraction solide récupérée en sortie des colonnes expérimentales. Le surnageant de chaque prélèvement a été séparé du solide qui est ensuite séché à l'étude à 60°C pendant 48h. Après séchage, la distribution des grains de cette fraction solide a été déterminée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer de type Hydro S 2000. Contrairement au modèle Hydro G 2000 utilisé pour la caractérisation des laitiers et présenté dans le Chapitre 3 (§ 3.3.2), celui-ci nécessite des quantités plus faibles en échantillon pour l'analyse. Les principes de fonctionnement des deux modèles sont identiques et basés sur la diffusion de rayonnements par les particules à analyser. Les mesures ont été faites par voie humide avec une dispersion par gravité et sans ajout de dispersant. La méthode analytique utilisée est aussi celle de Fraunhofer (les particules sont supposées sphériques). Aussi, la nature du matériau renseigné pour l'analyse est le ciment avec un indice de réfraction et d'absorption qui est respectivement de 1,68 et 0,1. Le liquide d'injection est également de l'eau ultra-pure avec un indice de réfraction de 1,33.

3.9.7 Synthèse sur les méthodes d'analyse des lixiviats

Les techniques utilisées pour l'analyse des eaux des lixiviats sont regroupées dans le Tableau 3.6. Elles englobent les analyses microscopique et granulométrique, les mesures électrochimiques et de turbidité ainsi que les analyses chimiques en ICP-AES et en chromatographie ionique.

Tableau 3.6 : Synthèse des méthodes de caractérisation

Méthodes analytiques	Type de matériel	Nature de l'échantillon	Paramètres recherchés
Microscopie	Nikon Eclipse LV 100 POL	Grains élués et séchés à l'étuve	Observation minéralogique des grains élués
Granulométrie laser	Malvern Mastersizer Hydro S 2000	Grains élués et séchés à l'étuve	Distribution de la taille des grains élués
Électrochimie	Consort C862	Lixiviats batch et en sortie de colonne	pH, conductivité électrique
Spectrométrie ICP-AES	JY 2000 Ultrace	Lixiviats batch et en sortie de colonne	Analyse quantitative des éléments chimiques élués
Chromatographie ionique	ICS-5000P	Lixiviats en sortie de colonne	Analyse des anions
Turbidité	Turbiquant 1500 IR	Lixiviats en sortie de colonne	Concentration particulière lixiviats sortie colonne

3.10 Limites des méthodes expérimentales

Les équilibres de sorption dans un sol classique sont souvent décrits par les isothermes de sorption (Langmuir, Freundlich) qui rendent compte du coefficient de partage entre la solution et le site de sorption considéré. Ces coefficients de partage sont déterminés par les méthodes de batch en système statique fermé ou non, ou en essais dynamiques sur colonne. Les méthodes de batch mises en œuvre ici sont typiquement des méthodes dédiées aux études de cinétique de dissolution/précipitation. Elles sont assez différentes des essais en batch dédiés à la construction d'isothermes d'adsorption/désorption, qui sont des expérimentations à l'équilibre, où l'on fait varier batch par batch la composition du système. L'étude des déchets constitutifs du technosol et en particulier celle des éléments traces qui leurs sont associés implique la prise en compte des différents mécanismes de dissolution et de précipitation dont ils peuvent faire l'objet. Dans les sols "normaux", les mécanismes de sorption sont dominants du fait de la présence d'argiles mais le cas des déchets sidérurgiques est assez particulier car ils contiennent des phases de dissolution rapide.

Concernant la simulation des apports de pluie en colonne, les horizons de surface du crassier ont été reproduits à partir des tas de laitiers entreposés sur le site. Ces colonnes de laitiers en plexiglas ont été supposées représentatives du "sol" en place sur le site. Ce qui est, somme toute, une approche simplifiée des conditions réelles du terrain. Ce choix a été motivé par l'étude des interactions chimiques entre les laitiers et la solution du sol à différentes interfaces. En effet, contrairement aux études hydrodynamiques, la compréhension des mécanismes physico-chimiques dans un milieu poreux ne nécessite pas des colonnes de longueur élevée (Grolimund, et al., 1996; Bradford, et al., 2002; Delolme, et al., 2004; Cornelis, et al., 2013).

La complexité des paramètres influençant le transport des particules dans un milieu poreux a orienté le choix d'adopter une approche par simplification pour les expérimentations en colonne au laboratoire. Bien que certains facteurs tels que la teneur en eau initiale des colonnes, la quantité et l'intensité de la pluie, les successions des cycles d'infiltration/drainage ont pu être contrôlés au laboratoire, d'autres (nature, composition ou distribution granulométrique des matériaux présents sur le site) n'ont tout simplement pas pu être pris en compte ; les déchets stockés étant composés de matériaux de natures très diverses : laitiers mélangés, résidus métalliques ou scraps, battitures, calamine, sable, débris de ferraille, etc.

D'autre part, les laitiers utilisés pour reconstituer le "sol" dans les colonnes ne présentent pas des critères d'altération identiques à ceux des matériaux formant les différents horizons du crassier qui ont été sujets à des vieillissements d'ordre météorique dans le temps. En effet, les fines couches de carbonatation retrouvées fréquemment sur les horizons de surface du crassier, à cause de l'hydratation par la pluie précédente de la chaux contenue dans les laitiers, n'ont pas pu être reproduites lors des essais au laboratoire.

Aussi, la non reproductibilité des essais et plus précisément la "reconstitution du sol" à l'intérieur des colonnes d'une expérimentation à l'autre constitue une autre problématique à prendre en compte. Les laitiers possédant une distribution granulométrique variable, la porosité totale de chaque colonne varie sensiblement selon les essais et ce, pour un même

laitier même pour des modes opératoires de remplissage identiques. Les déchets ont également été pré-tamisés *in-situ* pour enlever la fraction grossière supérieure à 5 mm. Ces particules ne contribuent donc pas aux réarrangements des grains du milieu poreux après le passage des apports de pluie. De ce fait, les conditions initiales de la macroporosité du sol dans les colonnes sont différentes comparativement à celles du terrain d'étude.

Les apports de pluie simulés ont été effectués soit avec de l'eau d'équilibre soit avec de l'eau ultra-pure ce qui ne correspond pas à la composition chimique réelle de l'eau de pluie dans les conditions standards. A cela s'ajoute les contraintes d'ordre expérimentales et matérielles pour reproduire les horizons sous-jacents du crassier (Figure 3.1) constitués de déchets sidérurgiques sur une profondeur de 2 à 9 m, d'ancien sol composé de jardins ouvriers (3 à 7 m) et d'alluvions (0,2 à 6 m). Toutefois, de l'eau d'équilibre ayant été mise en contact avec un laitier de fusion a été utilisée pour effectuer un essai en batch sur un sol, prélevé sur le site d'étude dans la partie aval du crassier, de caractéristiques semblables à celui du jardin ouvrier en place il y a plusieurs décennies avant que l'usine n'y stocke ses déchets. Cet essai permettra de connaître le comportement de l'eau d'infiltration quand elle a percolé le crassier et qu'elle traverse l'horizon sous-jacent constitué d'anciens sols et d'alluvions du Gier.

Les échantillons en sortie de colonne sont riches en calcium et tendent à précipiter de la calcite quand ils sont au contact de l'atmosphère ce qui fait baisser la teneur en calcium de la solution et favorise la formation des carbonates. Compte tenu de ce phénomène de carbonatation observé pendant les expérimentations, l'hypothèse de rajouter quelques gouttes d'acide sur les lixiviats échantillonnés en batch et en sortie des colonnes expérimentales a été mise en balance. Elle n'a finalement pas été retenue étant donné le faible pas de temps d'échantillonnage et les débits assez faibles qui génèrent des quantités importantes d'échantillons. En conséquence, les résultats de mesure des ions carbonates en chromatographie ionique sont à prendre avec précaution. Néanmoins, les lixiviats analysés en ICP-AES et en chromatographie ont été conservés à 4°C avant analyses.

Quelques particules auraient pu être marquées pour mieux suivre leur déplacement le long du profil de sol dans les colonnes. Cette idée a été écartée pour des contraintes d'ordre matériel. Pour les mêmes raisons, la force ionique des substrats n'a pu être mesurée en continu lors des essais. La macroporosité des colonnes de déchets n'a pu être comparée avant et après les séries d'infiltration pour déterminer d'éventuelles modifications dans leurs structures.

3.11 Difficultés liées au contexte expérimental

La simplicité apparente des essais en système ouvert, comme c'est souvent le cas des colonnes de sol, voile un certain nombre de problèmes qui peuvent affecter dans une certaine mesure les résultats d'expérimentation. Pour cette étude, il s'agit entre autres :

- de colmatages dus à la densité et à la taille des particules qui bouchent les tuyaux notamment pour les faibles débits d'injection et en particulier pour les essais en zone saturée,

- des chemins d'écoulement préférentiels ou artificiels qui dépendent surtout du degré de compactage du substrat présent dans les colonnes,
- du pH très basique des laitiers qui facilite le dépôt des grains dans le milieu poreux,
- de la taille des particules injectées et du mode d'injection des suspensions ou des solutions,
- de la présence ou l'absence des macropores,
- du niveau d'humidité dans les colonnes.

Certains seront abordés ultérieurement lors de la discussion des résultats expérimentaux. Plusieurs essais effectués sur les déchets ont été non concluants d'un point de vue transport particulaire à cause de leur densité et du choix d'utiliser de faibles débits d'injection pour rester proche des conditions réelles de pluviométrie sur le site d'étude. En conséquence, seuls quelques essais seront présentés sur la zone saturée pour laquelle il a été difficile d'entraîner les particules de déchets suivant un sens d'écoulement ascendant.

La rapide carbonatation des laitiers, de fusion en particulier, dès lors qu'ils ont été en contact avec le CO₂ de l'atmosphère constitue également un facteur à prendre en considération. Ainsi, pendant les expérimentations en colonne, les laitiers une fois humidifiés ne sont plus au contact de l'air. C'est l'une des raisons pour lesquelles les eaux d'équilibre utilisées pour les essais ont été préparées dans des conditions hermétiques au CO₂ atmosphérique puis filtrées avant utilisation. De même, pour les essais de simulations d'apports de pluie nécessitant des temps de pause relativement longs pour la phase de drainage, les colonnes sont maintenues fermées : seuls les deux embouts situés aux deux extrémités des colonnes et permettant le raccordement des tuyaux d'alimentation et de récupération des solutions sont laissés ouverts.

L'autre difficulté rencontrée lors des essais en colonne est le faible pas de temps (12s, 20s, 43s) des prélèvements en sortie de colonne. En effet, le volume moyen des pores des trois laitiers utilisés pour les essais est de 300 ml et la quantité prélevée pour chaque tube en sortie de 10 ml. De ce fait, chaque expérimentation génère des quantités élevées d'échantillons et ce, proportionnellement au nombre de volume de pore injecté.

Somme toute, ces difficultés liées au contexte expérimental et aux méthodologies utilisées n'ont pas un impact direct sur la précision des analyses hormis pour le dosage des ions carbonates en chromatographie comme décrite dans la section précédente (§ 3.10). Ainsi, les incertitudes de mesures qui seront prises en compte sont celles liées aux appareils de mesure.

CHAPITRE 4 : CARACTERISATION DES DECHETS SIDERURGIQUES DU SITE D'ETUDE

Le crassier étudié est constitué de matériaux de natures diverses et variées. Les laitiers sidérurgiques représentent en volume la plus grande partie des déchets présents sur le site d'étude. Ce sont des matériaux hétérogènes présentant des caractéristiques granulométrique, minéralogique et chimique variées. Leur caractérisation permet d'une part d'identifier les différentes phases dont ils sont constituées et d'autre part de comparer les laitiers étudiés entre eux et, avec des matériaux analogues de la littérature. Aussi, les analyses menées sur leur composition minéralogique et chimique restent essentielles pour déterminer le comportement de ces matériaux dans le sol et évaluer les risques de transport vers la nappe alluviale du Gier.

4.1 Analyse granulométrique par tamisage

Comme énoncé précédemment (§ 3.3.1) quatre laitiers ont été tamisés à l'aide d'une série de tamis. Les résultats de la distribution de leurs grains, par tranche granulométrique après tamisage, sont indiqués sur la Figure 4.1.

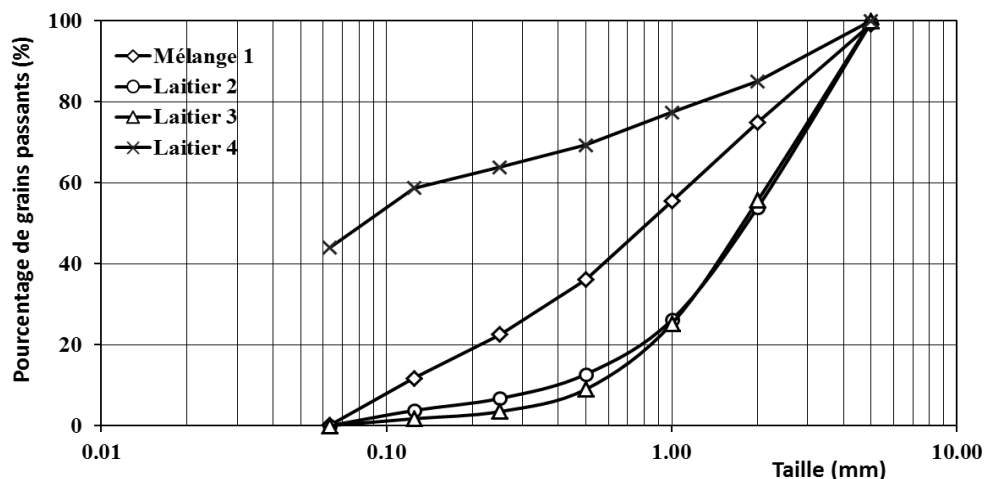


Figure 4.1 : Résultats du tamisage des déchets (N°1 à 4) avec des mailles de tamis comprises entre 5 mm et 63 µm.

Sur la Figure 4.1, le mélange 1 comporte moins de fractions fines que le laitier L4 mais en quantité supérieure à celle des laitiers de fusion L2 et L3. Les graphes des laitiers L2 et L3 présentent une allure exponentielle et une distribution granulométrique presque identique avec une teneur en fractions fines faiblement majorée en faveur du laitier 2. Les laitiers L2 et L3 renferment moins de 20 % de fines et 85 % de leurs grains ont une taille moyenne au-dessus de 1 mm. Le laitier L4 a plus de fractions fines comparativement aux trois autres déchets en raison de l'utilisation d'une quantité plus importante de chaux durant le processus d'affinage dont il résulte. Il présente une distribution hétérogène des grains pour sa fraction en-dessous de 5 mm. Son graphique illustre une pente prononcée avant 1 mm et une allure croissante jusqu'à 5 mm. La proportion des grains dont la taille est $< 0,1$ mm est légèrement

au-dessus de 50 % dont environ 12 % pour la fraction comprise entre 0,1 mm et 63 μm . Celle de la fraction grossière est comprise entre 1 mm et 5 mm et s'élève à 25 %. Si l'on considère la tranche en-dessous de 63 μm et non représentée sur le graphe, elle avoisine 40 %.

4.2 Analyse granulométrique de la fraction fine

La distribution granulométrique des cinq matériaux ayant servi pour les essais paramétriques du granulomètre laser est indiquée dans le Tableau 4.1. Les diamètres D10, D50 et D90 représentent respectivement les tailles de particules (en μm) en dessous desquelles se trouvent 10 %, 50 % et 90 % des échantillons analysés.

Tableau 4.1 : Distribution granulométrique de quelques laitiers avec ajout de Nonidet

	D10 (μm)		D50 (μm)		D90 (μm)	
	Nonidet	Pâte de Nonidet	Nonidet	Pâte de Nonidet	Nonidet	Pâte de Nonidet
Mélange 1	7,39	5,33	32,5	29,8	69,3	66,3
Laitier 2	2,72	2,17	12,8	12,9	71,9	82,7
Laitier 3	2,38	1,87	12,2	10,2	113	102
Laitier 4	1,53	1,49	13,1	12,1	68,8	66,7
Laitier 12	7,82	10,6	154	208	406	489

Les résultats du Tableau 4.1 montrent qu'il y a une légère désagrégation des grains de laitiers lorsqu'une pâte est d'abord effectuée avec le Nonidet, l'eau ultra-pure et l'échantillon avant d'être introduite dans le granulomètre. Cette tendance est observée pour les déchets M1, L3 et L4 tandis que pour le laitier L12 c'est l'inverse qui est constatée. Pour le laitier L2, seule la fraction D10 a une valeur légèrement en baisse lorsqu'on utilise la pâte de Nonidet. En effet, ce laitier n'a subi aucune séparation granulométrique avant d'être prélevé alors que le laitier L12 a lui été criblé par l'usine ce qui explique peut-être leur différence de comportement. Chaque échantillon est mesuré trois fois successivement et seule la dernière mesure a été prise en compte. En effet, la première valeur mesurée est plus élevée que les deux dernières qui ont des écarts peu significatifs. Elle a peut-être été biaisée par les résultats d'analyse du matériau précédent contrairement aux deux dernières mesures (on parle d'un effet mémoire).

Les résultats obtenus pour l'analyse des laitiers sont illustrés par la Figure 4.2 et le Tableau 4.2. Le matériau C7, essentiellement formé de calamine, n'a pu être analysé car il contient des résidus métalliques en forme de billes rendant difficile sa caractérisation granulométrique. Sur la Figure 4.2, les graphiques des laitiers L2 et L3 ont une distribution bimodale avec des pics situés respectivement à 9 et 100 μm . Les quatre autres laitiers de fusion L6, L8, L9 et L12 présentent un léger pic pour les grains de diamètre 10 μm avec une proportion inférieure à 2 % puis un très grand pic aux alentours de 600 μm . Leur fraction grossière est donc supérieure à celle des déchets M1, L2 et L3. Quant aux laitiers d'affinage L4 et L13, ils semblent avoir une granulométrie relativement homogène comprise entre 10 et 100 μm . La distribution des grains du laitier d'affinage L10 ressemble à celles des mélanges M5 et M11

dont la taille moyenne est située autour de 500 μm . Pour le mélange 1, environ 90 % des grains ont une taille en dessous de 90 μm .

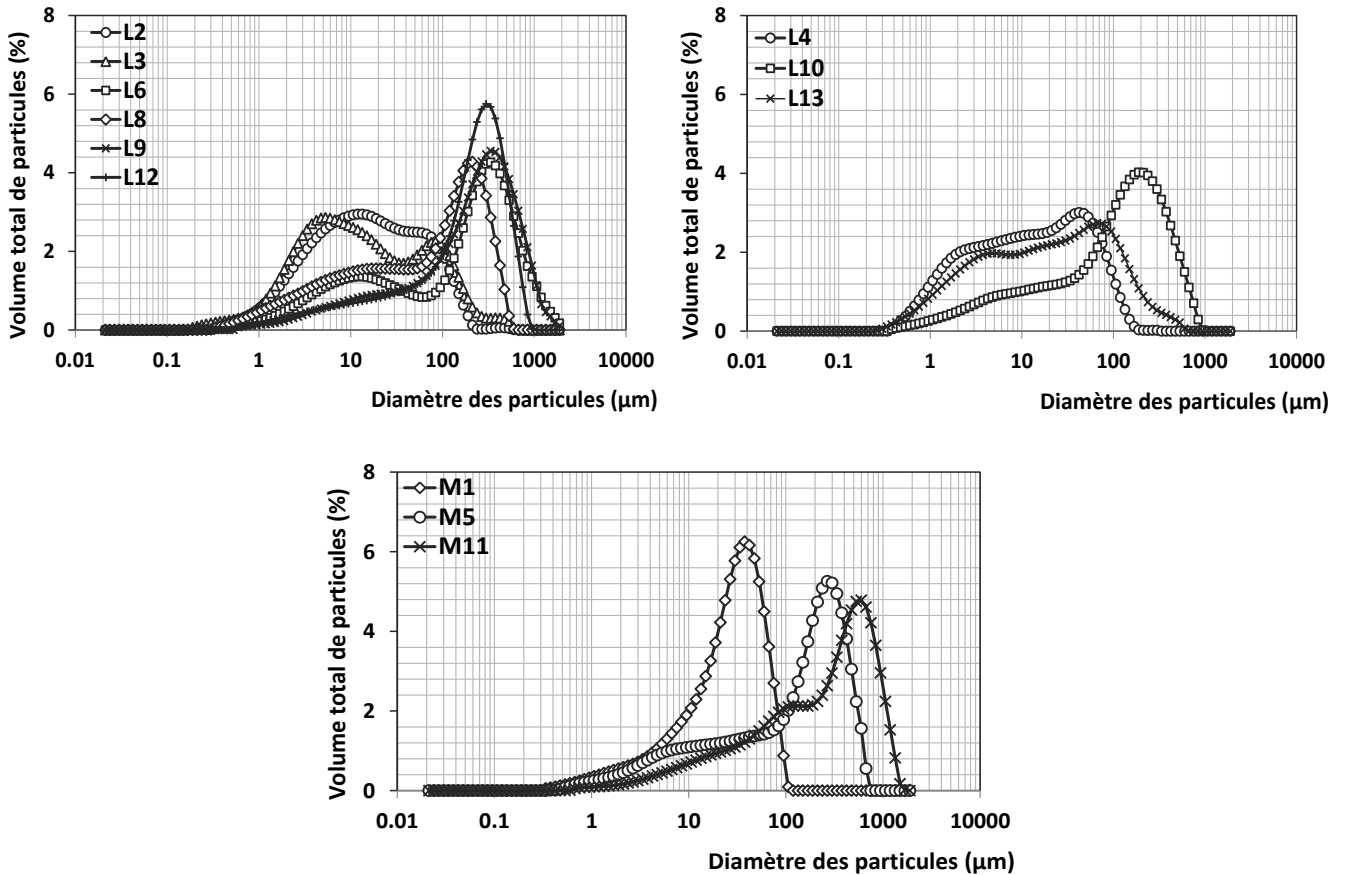


Figure 4.2 : Distribution de la taille des grains en granulométrie laser pour les laitiers de fusion (L2, L3, L6, L8, L9, L12), affinage (L4, L10, L13) et les mélanges (M1, M5, M11).

Tableau 4.2 : Résultats d'analyse des grains de laitiers en granulométrie laser

	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Laitiers de fusion			
L2	2,27	14,4	84,9
L3	1,97	11,9	111
L6	5,30	191	660
L8	3,30	76,7	297
L9	11,9	224	687
L12	10,6	205	494
Laitiers d'affinage			
L4	1,50	12,3	67,1
L10	5,54	117	407
L13	3,10	21,2	148
Mélanges			
M1	4,62	27,7	61,7

M5	6,16	153	413
M11	16,6	265	765
Calamine			
C7	-	-	-

4.3 Diffraction des rayons X

L'étude de la minéralogie des laitiers par DRX a été effectuée sur les échantillons broyés avec une granulométrie estimée inférieure à 100 μm . Les deux types de laitiers se caractérisent en DRX par des contenus minéralogiques spécifiques. Dans les laitiers de fusion, on trouve :

- d'une part des minéraux de haute température formés lors de la cristallisation du laitier : wustite $(\text{Fe,Mg,Mn})\text{O}$, brownmillérite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$, larnite Ca_2SiO_4 , wollastonite CaSiO_3 , corindon Al_2O_3 , fer métal;
- d'autre part des minéraux secondaires formés par oxydation (magnétite Fe_3O_4 , hématite Fe_2O_3), ou par hydratation (portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$) et carbonatation (calcite CaCO_3 , dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) pendant le refroidissement puis lors de l'altération météorique.

Dans les laitiers d'affinage, la DRX détecte :

- des minéraux anhydres de haute température : mayénite ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, ou C_{12}A_7), C_3S , périclase (MgO), chaux (CaO), corindon, spinelle MgAl_2O_4 ,
- des minéraux hydratés et des carbonates : portlandite, brucite, calcite, dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, et la straetlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), qui correspond à une gehlénite hydratée.

Les autres déchets sont en général des mélanges qui peuvent comporter, outre des laitiers, des sables (présence de quartz), et des réfractaires à base de périclase (M1) ou de mullite (M5 et M11) (Tableau 4.3).

Tous les échantillons, sauf le laitier de fusion de production récente (L3), correspondent à des déchets qui ont été exposés pendant plusieurs années à l'altération météorique. Cela peut expliquer l'abondance relative des minéraux secondaires. Les assemblages primaires ne sont pas toujours complètement représentés sur chaque spectre de DRX, et l'analyse microscopique détaillée plus loin permettra de compléter la caractérisation minéralogique.

Tableau 4.3 : Principales phases minéralogiques identifiées dans les déchets

Éléments		Intensités mesurées dans les déchets												
		Mélanges et calamine (C7)				Laitiers de fusion						Laitiers d'affinage		
Phase minérale	Formule	M1	M5	M11	C7	L2	L3	L6	L8	L9	L12	L4	L10	L13
Quartz	SiO ₂	+++	++++	-	-	-	Tr	-	-	-	Tr	-	-	-
Calcite	CaCO ₃	+		-	Tr	+	Tr	-	-	-	-	Tr	-	-
Magnétite	FeO.Fe ₂ O ₃	+	-	-	Tr	++	-	Tr	Tr	-	-	-	-	-
Larnite	Ca ₂ SiO ₄	-	-	-	-	-	+	-	-	-	Tr	-	-	-
Corindon	Al ₂ O ₃	+	Tr	+++	Tr	-	-	Tr	Tr	-	-	-	-	-
Brucite	Mg(OH) ₂	-		-	-	-	++++	-	-	-	-	++	-	-
Portlandite	Ca(OH) ₂	-	Tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Périclase	MgO	-	-	-	-	-	Tr	-	-	-	-	Tr	-	-
Silicate de calcium	Ca ₂ SiO ₄	+	-	-	-	Tr	Tr	-	-	-	Tr	-	-	-
Brownmillérite	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	-	-	-	-	++	++	-	-	++	Tr	-	-	-
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	-	Tr	+	-	-	Tr	Tr	-	-	Tr	-	-	-
Mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	+++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wustite	(Fe,Mg,Mn)O	-	-	-	-	-	-	-	-	Tr	-	-	-	-
Fer	Fe	-	-	-	Tr	-	-	Tr	Tr	-	-	-	-	++
Chromféride	(Fe,Cr)	-	-	-	-	-	Tr	-	-	-	Tr	-	++	-
Oxyde à base de fer	Fe _x O _x	+	Tr	-	Tr	Tr	Tr	+	-	Tr	Tr	-	++	++

Légende : ++++ : très forte intensité ; +++ : forte intensité ; ++ : intensité moyenne, + : faible intensité ; Tr : trace

Ces intensités ont été estimées qualitativement à partir des pics d'intensité des diffractogrammes (Annexe B).

4.4 Analyses microscopiques

Une synthèse des compositions minéralogiques des différents déchets sidérurgiques observés en microscopie optique et sous cathodoluminescence (CL), et en microscopie électronique à balayage (MEB) est présentée ci-dessous.

4.4.1 Minéralogie des laitiers de fusion

L'étude en microscopie optique et CL des fractions grossières des six laitiers de fusion montre une grande homogénéité pétrographique et a conduit à sélectionner quelques grains des lames minces pour une étude plus poussée au MEB. On retrouve systématiquement la même association de trois minéraux majeurs : wustite, brownmillérite, et un silicate calcique

qui correspond a priori à la larnite déterminée en DRX (Figure 4.3 et Figure 4.4). Cette larnite est très proche de la composition stœchiométrique Ca_2SiO_4 , mais les deux autres phases sont des solutions solides présentant une certaine latitude de composition : dans la brownmillérite, Fe peut être largement substitué par Al et dans une moindre mesure par Cr, tandis que dans la wustite Mn, et surtout Mg se substituent à Fe. C'est d'ailleurs la distribution de Mg, mieux que celle de Fe, qui permet de visualiser la texture de la wustite dans les cartographies X.

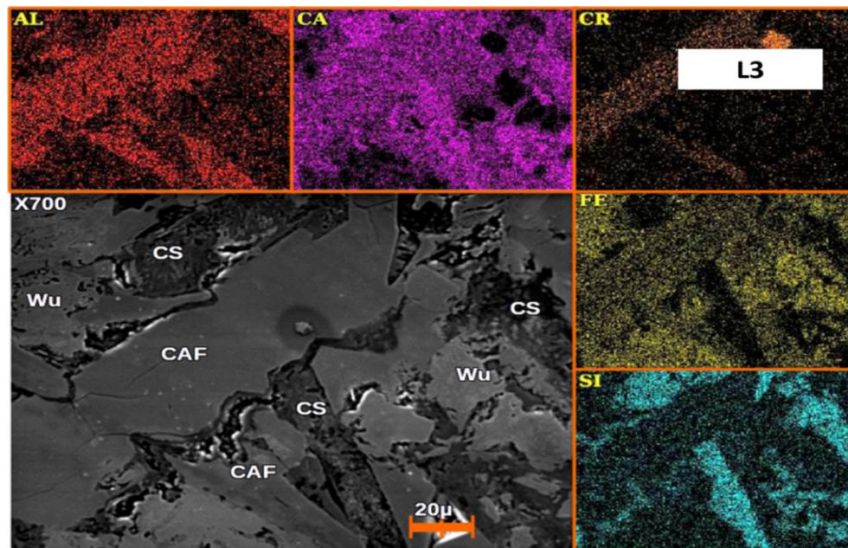


Figure 4.3 : Association entre brownmillérite (CAF), larnite (CS), et wustite avec la présence du Cr dans la brownmillérite.

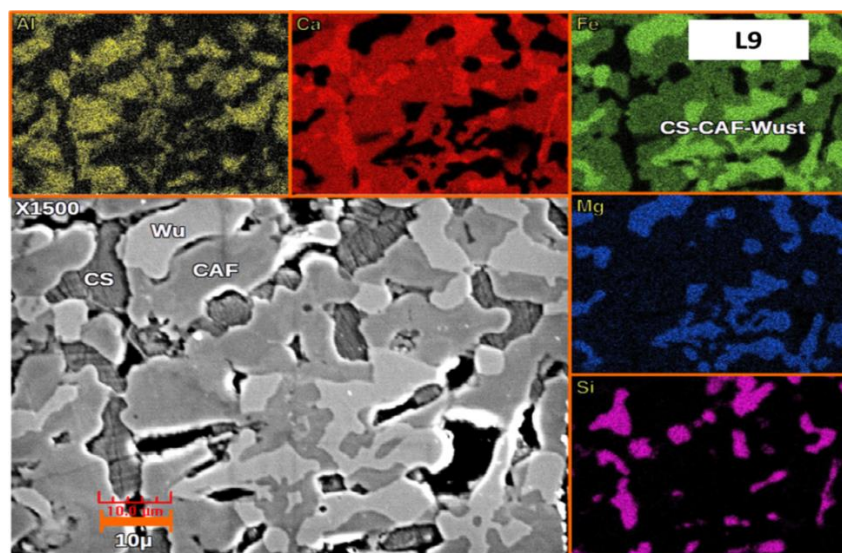


Figure 4.4 : Association entre larnite (CS), brownmillérite (CAF) et wustite.

Les textures sont à grains très fins ; on trouve souvent la larnite et la brownmillérite associées en fines lamelles enchevêtrées de quelques microns d'épaisseur, ou distribuées en nids d'abeille, ce qui suggère que ces minéraux se forment par intercroissance lors d'une cristallisation rapide ou par exsolution à partir d'une phase de haute température.

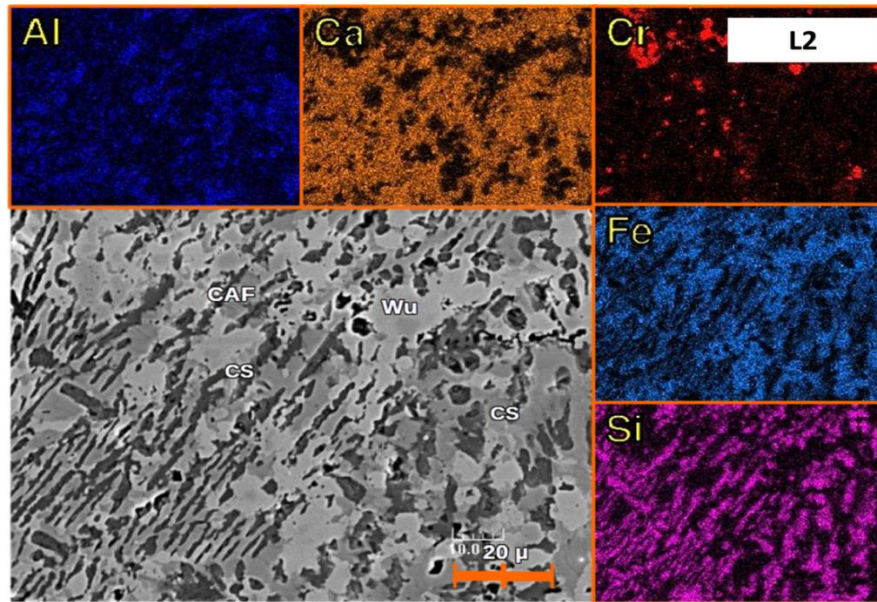


Figure 4.5 : Intercroissance à texture lamellaire associant larnite (gris sombre), brownmillérite (gris moyen) et wustite (gris clair) avec la présence de Cr-spinelle en grains idiomorphes disséminés.

Un spinelle de composition magnésiochromite (MgCr_2O_4) est couramment présent (Houecande, et al., 2014), également comme constituant mineur dans la brownmillérite, sous la forme de petits grains idiomorphes disséminés (Figure 4.5). Le chrome contenu dans la magnésiochromite est inerte dans les conditions de température ambiante contrairement à celui présent en solution solide dans la brownmillérite. Cette dernière, porteuse de calcium, peut se dissoudre facilement rendant ainsi disponible le Cr lorsque celui-ci y est présent.

La wustite montre souvent, à résolution moyenne, une apparence moirée qui se révèle, à haute résolution, être due à la présence de lamelles micrométriques de CaO (Figure 4.6) qui pourraient représenter un matériau exsolvé à partir d'une wustite homogène de haute température. Ces lamelles calciques sont parfois assez larges pour être visibles en microscopie optique.

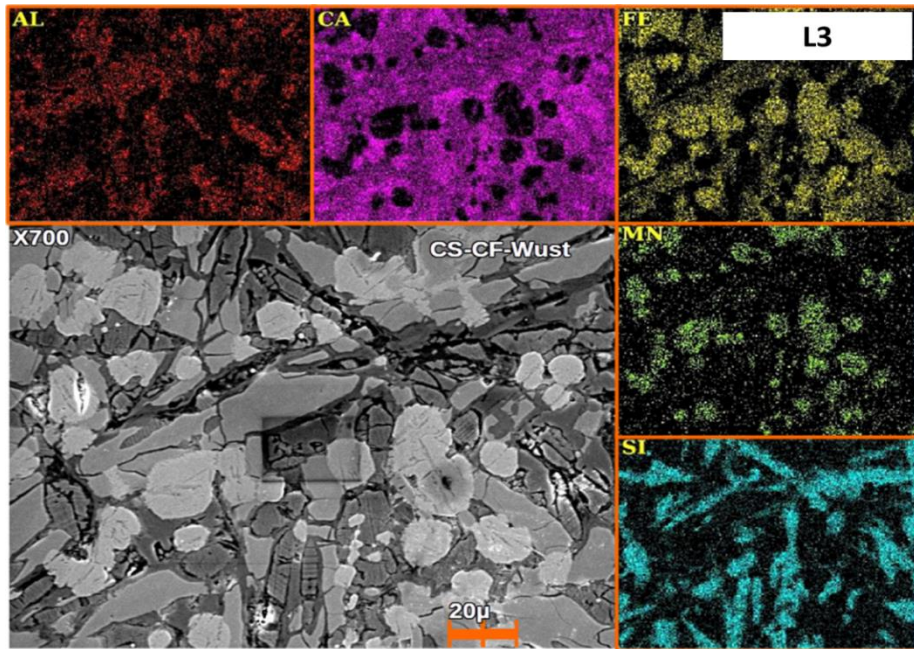


Figure 4.6 : Association entre CAF, CS et wustite avec la présence des lamelles calciques dans la wustite.

Du fait de la grande finesse des textures de cristallisation ou d'exsolution des laitiers, les cristallites ont en général des grains très fins, de l'échelle de quelques microns. Cela peut expliquer en partie le fait que les associations minérales primaires ne sont pas détectées en DRX dans les déchets analysés et n'apparaissent clairement qu'en microscopie électronique et à une résolution assez élevée.

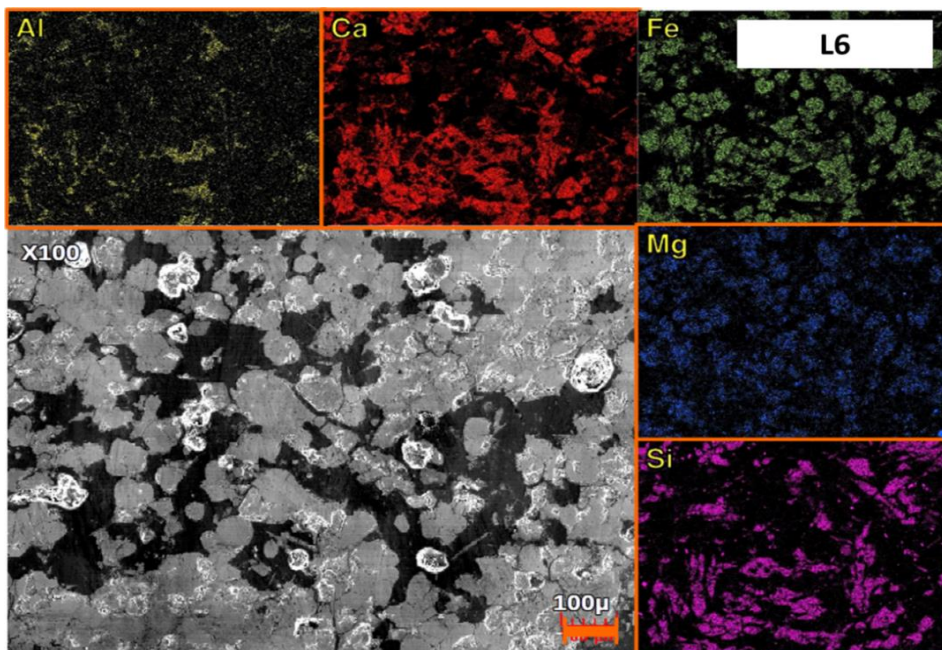


Figure 4.7 : Association CS-CA-wustite en forme de cristaux.

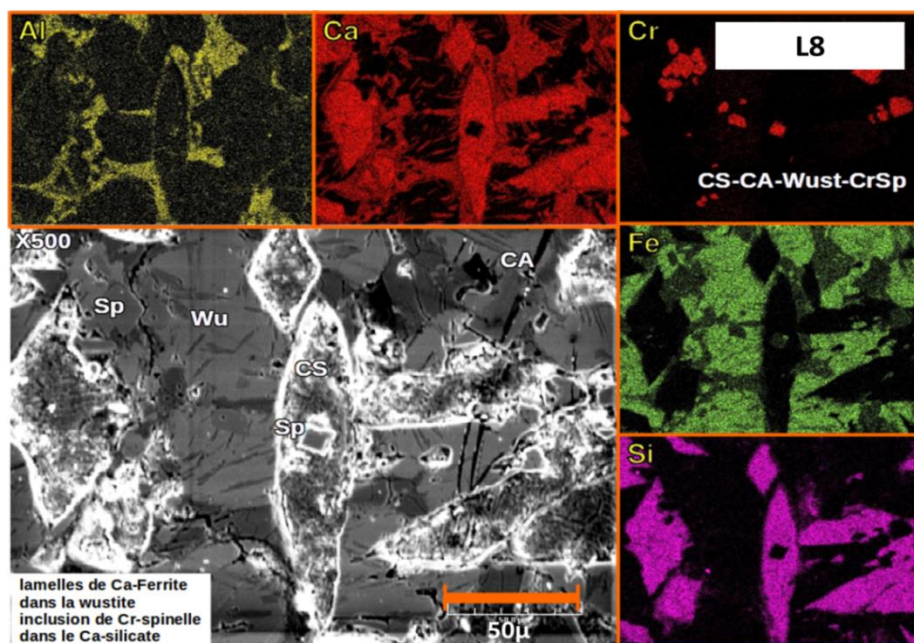


Figure 4.8 : Cristaux idiomorphes de CS avec inclusion de Cr-spinelle idiomorphe, wustite avec lamelles calciques et CA remplissant les interstices.

La cathodoluminescence apporte peu d'informations sur la minéralogie primaire des laitiers de fusion. La larnite, seule phase primaire émissive, émet généralement en bleu-violet, parfois en orangé (Figure 4.9). Le spinelle magnésiochromite, à la différence du spinelle des laitiers d'affinage ou des réfractaires, n'émet pas. Par ailleurs, la présence de fer, même à basse teneur, est connue pour inhiber la cathodoluminescence, et cela peut expliquer l'inactivité des autres minéraux.

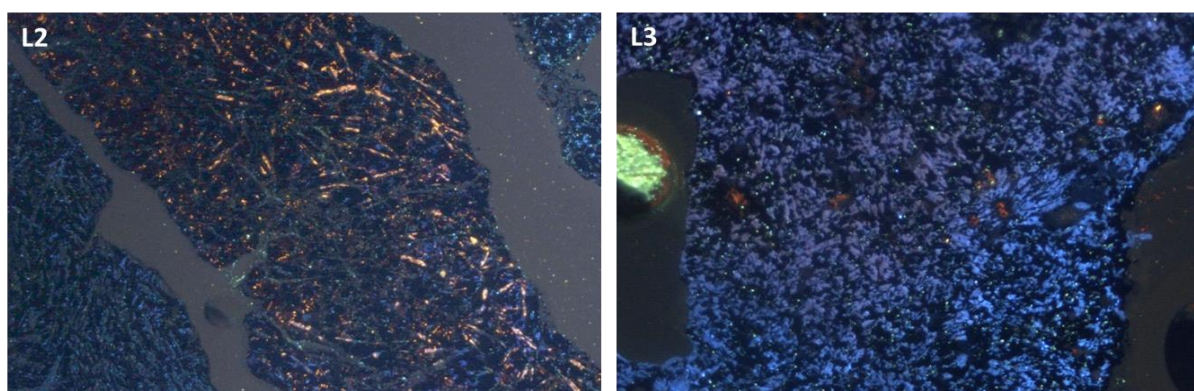


Figure 4.9 : Observation en microscopie sous cathodoluminescence de la larnite émettant en bleu-violet voire orangé dans les laitiers de fusion L2 (largeur 2,6 mm) et L3 (largeur 1,3 mm).

La cathodoluminescence est cependant efficace pour mettre en évidence les carbonates. Elle permet de visualiser la présence d'une frange calcite, avec sa luminescence orange typique et parfois verdâtre, en bordure de grains (Figure 4.10). La carbonatation est le principal phénomène d'altération observé sur les lames minces. Il faut noter que ces lames minces ont été préparées suivant la méthode classique, en vue d'observer la minéralogie primaire. Une

méthode spécifique, telle que celle pratiquée sur les ciments, serait nécessaire pour préserver les minéraux d'altération plus fragile tels que les CSH (silicates calciques hydratés), qui peuvent aussi se développer lors de l'altération des laitiers.

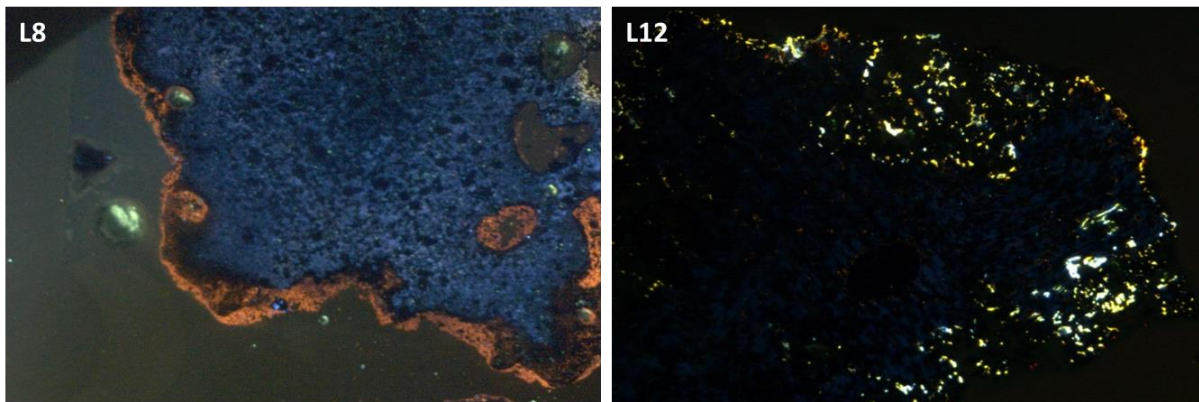


Figure 4.10 : Observation en microscopie sous cathodoluminescence de la carbonatation en bordure de grains des laitiers de fusion L8 (CL orangé) et L12 (CL verdâtre), (largeur 2,6 mm).

La Figure 4.11 montre une zonation du fer métal à la bordure d'un grain de laitier. La plage grisâtre située en dessous de ce Fe-métal correspond à du fer oxydé en wustite de façon homogène avec des assemblages à base de silicates ou aluminates de calcium et de spinelle chromifère.

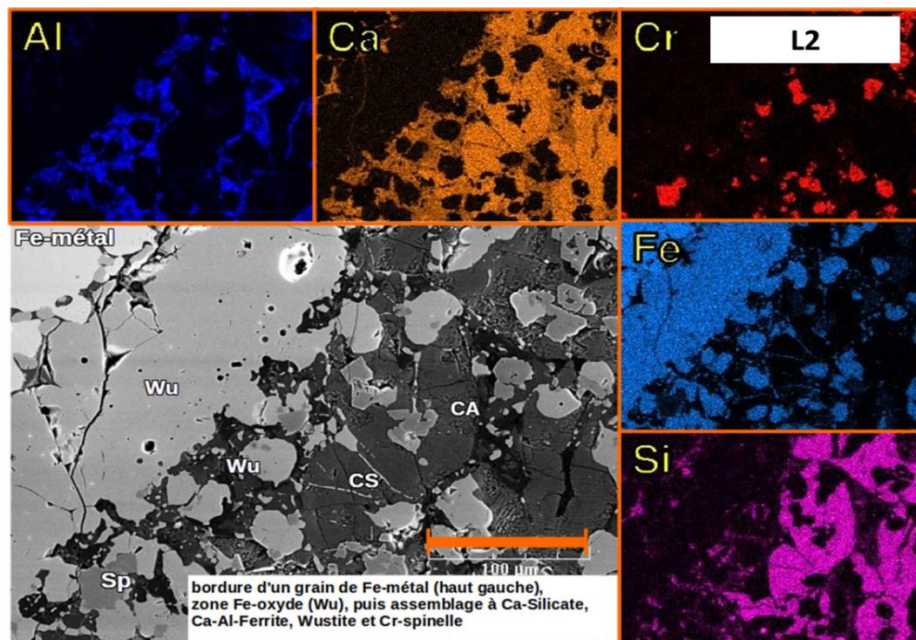


Figure 4.11 : Zonation de Fe métal en bordure d'un grain du laitier de fusion L2.

Le Tableau 4.4 regroupe les principaux minéraux rencontrés dans les laitiers de fusion étudiés, leurs formules chimiques, le type de laitiers, leurs textures et leurs localisations.

Tableau 4.4 : Synthèse des principales phases minéralogiques observées dans les laitiers de fusion en cathodoluminescence et au MEB

Minéraux	Formules	Type de laitiers	Texture	Localisation
Larnite	Ca_2SiO_4	L2, L3, L6, L8, L9, L12	Intercroissance, inclusions, lamelles, exsolution ou ségrégation	Intérieur et parfois en bordure de grains
Brownmillérite	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	L2, L3, L6, L8, L9, L12	Lamelles	Intérieur et parfois en bordure de grains
Wustite	$(\text{Fe,Mg,Mn})\text{O}$	L2, L3, L6, L8, L9, L12	Intercroissance, exsolution	Intérieur de grains
Aluminate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$	L2, L3, L6, L8, L9	Inclusions	Intérieur de grains
Cr-Spinelles ou magnésiochromite	MgCr_2O_4	L2, L3, L6, L8, L9	Inclusions, grains idiomorphes	Intérieur et parfois en bordure de grains
Chromate de calcium	CaCr_2O_4	L2, L3, L12	Aiguilles, lamelles, inclusions	Intérieur de grains
Fe-métal	Fe	L2, L3	Inclusions	Bordure de grains

4.4.2 Minéralogie des laitiers d'affinage

Les principaux minéraux observés en microscopie dans les trois laitiers d'affinage sont des aluminates de calcium (la mayénite, détectée en DRX, mais aussi, d'après les analyses EDX, un aluminate de stœchiométrie CaAl_2O_4), des silicates de calcium (larnite C_2S , et C_3S d'après la DRX), du spinelle proche du pôle spinelle MgAl_2O_4 (MA), du périclase et de la gehlénite (précisément une mélilite proche du pôle gehlénite et contenant jusqu'à 10 % d'akermanite).

Le sulfure de calcium (CaS) a été observé dans un grain. Sa cathodoluminescence jaune intense permet de visualiser (Figure 4.12) sa cristallisation en étoiles dendritiques bien caractérisées, dans une matrice complexe d'aluminate et de silicate calciques. Une telle texture conduit à envisager une cristallisation rapide et très précoce du sulfure de calcium, dans un milieu encore liquide. La microscopie CL se révèle plus efficace sur les laitiers d'affinage que sur les laitiers de fusion. Plusieurs minéraux produisent des émissions bien caractérisées, ce qui permet de mieux visualiser leurs organisations dans les grains.

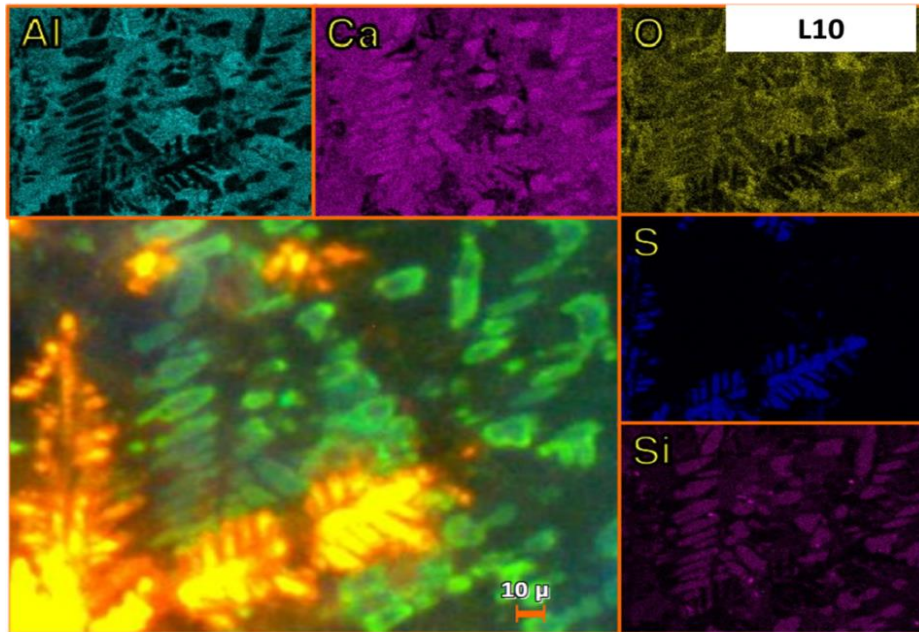


Figure 4.12 : Dendrites de sulfure de calcium (CL jaune) et CS (CL verte) dans Ca-aluminate.

La Figure 4.13 montre des lamelles de mayénite de quelques microns alternant de manière ordonnée avec des lamelles de silicate de calcium suivant plusieurs directions ; l'assemblage comprend en outre du périclase qui paraît remplir les interstices. De telles intercroissances lamellaires organisées rappellent les textures dendritiques typiques d'une cristallisation rapide. Cette texture lamellaire rythmique s'observe bien également sur la Figure 4.12 ci-dessus, qui montre la luminescence verte du silicate de calcium.

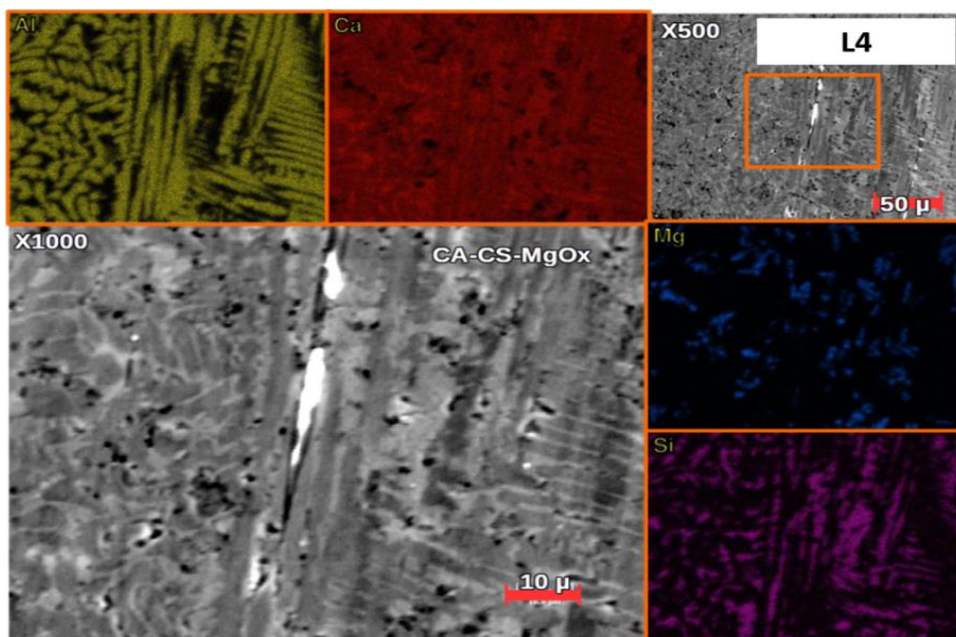


Figure 4.13 : Association CA et CS en intercroissance dendritique avec inclusions de périclase.

La texture des laitiers d'affinage est souvent à grains très fins comme le montre la Figure 4.14 avec d'une part un grain qui associe à l'échelle du micron MA (aluminat de magnésium) et CS (silicate de calcium) et d'autre part une association entre silicate et aluminat de calcium (CS/CA) incluant des grains de périclase.

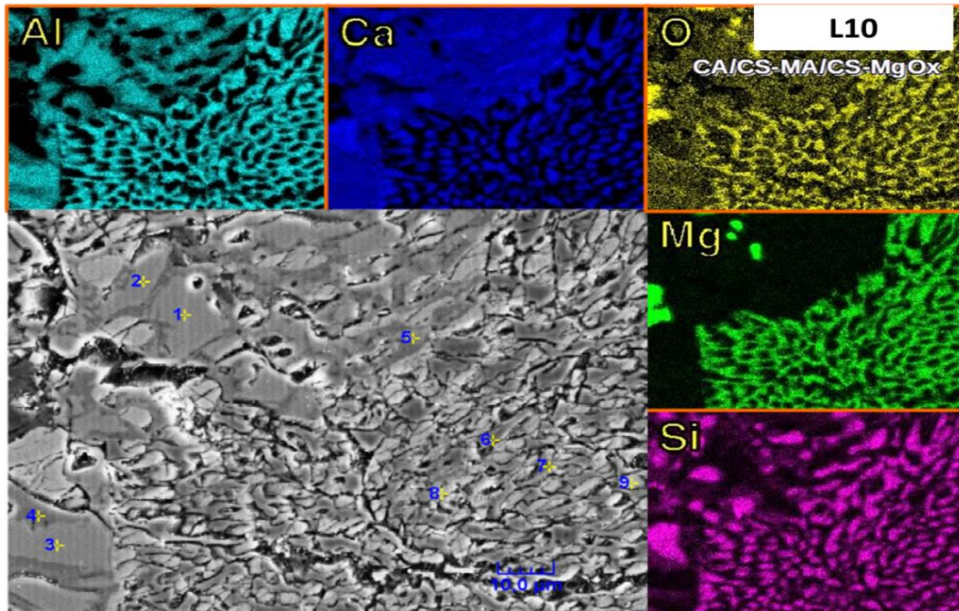


Figure 4.14 : Texture réticulaire entre CS-MA et CA.

Le spinelle $MgAl_2O_4$ des laitiers d'affinage, à la différence de celui des laitiers de fusion, est très émissif en CL, et sa couleur CL dépend de sa composition et peut passer du rouge brun dans la partie précoce du cristal au vert clair intense dans la partie plus tardive (Figure 4.15).

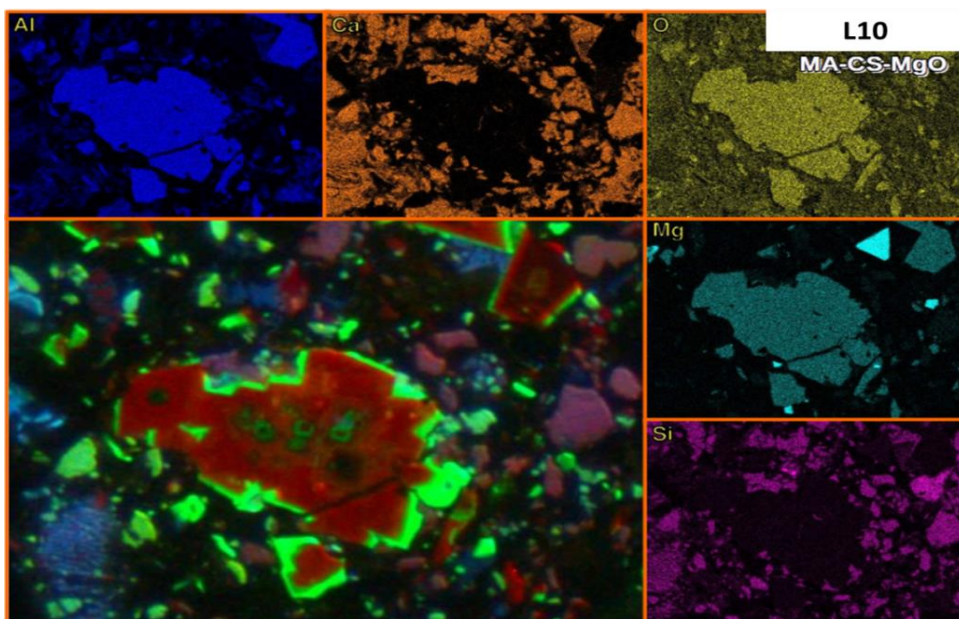


Figure 4.15 : Émission en CL de grains de spinelle (vert et rouge) des laitiers d'affinage (MA= $MgAl_2O_4$), périclase (MgO), CS (CL mauve) et CA/CS (CL bleue).

Sur Figure 4.16, les intercroissances ou exsolutions de grains à luminescence rouge et vert, et aux bordures verdâtres indiquent des grains de spinelle *sensu stricto* ($MgAl_2O_4$). Celles en bleu se rapportent à des silicates et aluminates de calcium tandis que les minéraux luminescents en mauve sont des grains de larnite. Certains grains complexes de silicate de calcium avec développement dendritique d'aluminates y sont aussi retrouvés de même que le périclase.

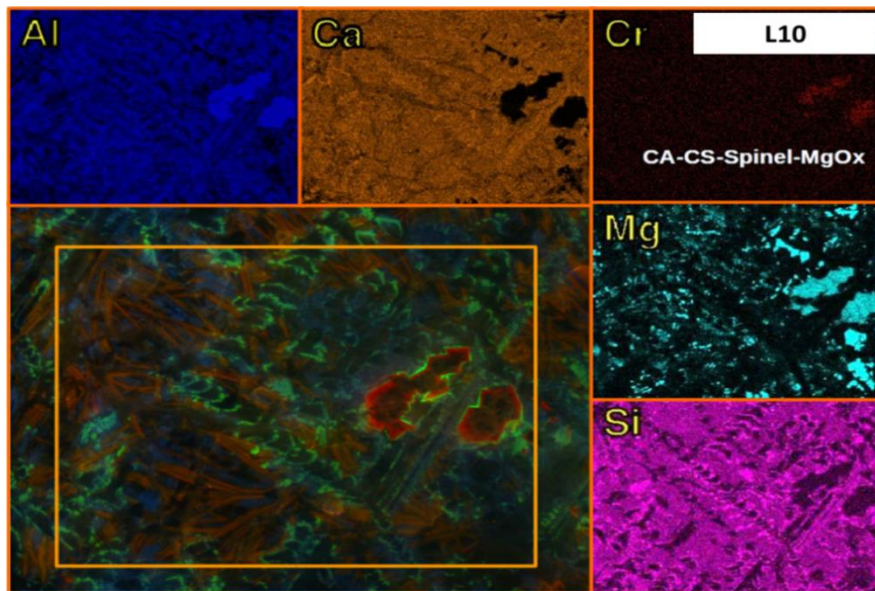


Figure 4.16 : Grain de spinelle MA(Cr) (CL rouge et vert) et MgO dans grain de CA avec exsolutions (CL rouge intense à bordure verdâtre).

Le laitier d'affinage L10 de la Figure 4.17, montre la présence d'aluminate de calcium à luminescence bleu foncée (mayénite, d'après la DRX) en lamelles "lattes" ou en dendrites dans une matrice de larnite ($CaOSiO_2$).

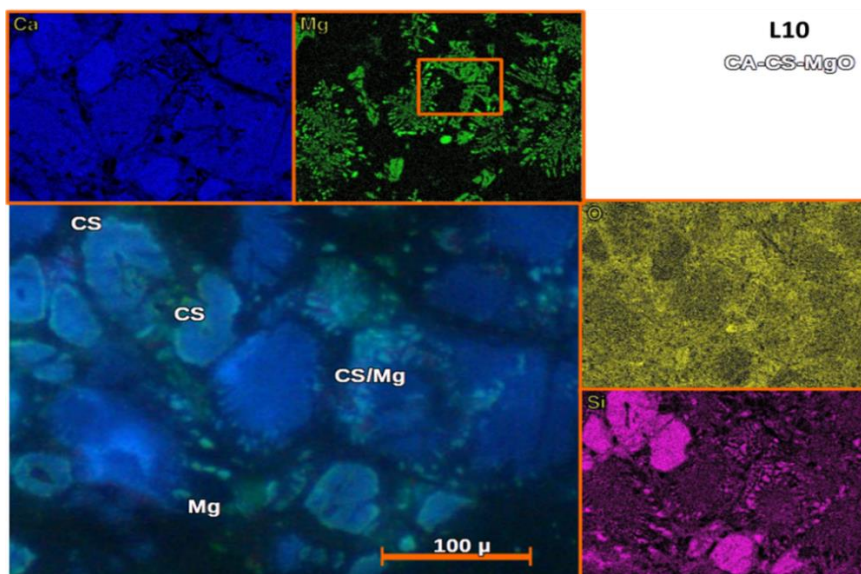


Figure 4.17 : Émission en CL de grains de CA (CL bleu foncé) dans une matrice de CS (CL bleu clair).

Lors des observations MEB, le périclase apparaît souvent en petits cristaux isolés associés aux aluminates et silicates de calcium, et il peut aussi former des agglomérats, à texture mosaïque (Figure 4.18) où il est associé à du silicate de calcium intergranulaire, à inclusions de lamelles de chaux. Les structures en bleu clair et transparentes sur cette figure sont d'après les analyses MEB du périclase (MgO) qui s'hydrate en brucite en bordure de grains de périclase. Il peut produire une émission CL de couleur rose-mauve, mais cela n'est pas systématique.

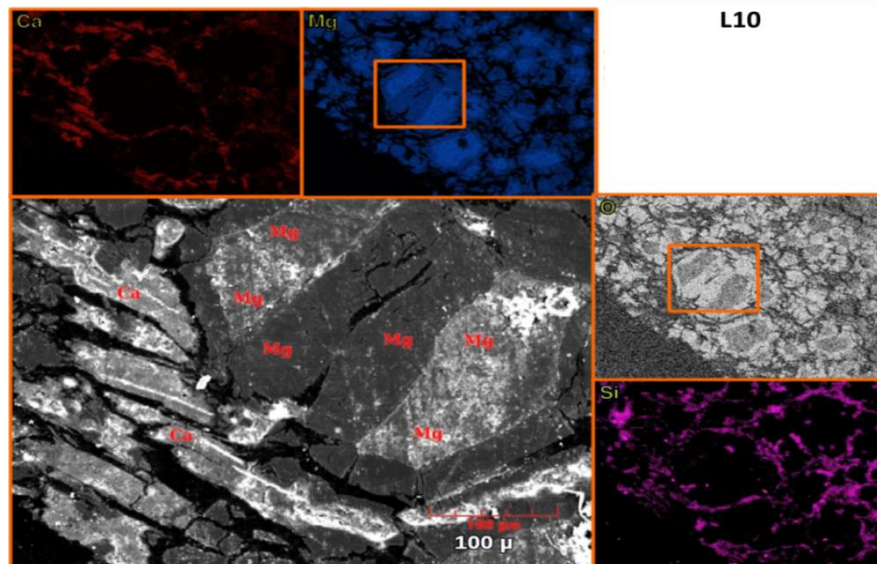


Figure 4.18 : Agglomérats de grains de périclase hydratés en brucite (cartes Mg et O) avec CA et CS sous forme d'interstices.

Sur la Figure 4.19, la minéralogie des analyses MEB de ce même laitier d'affinage L10 démontre qu'il s'agit d'un cristal de gehlénite de luminescence CL bleu-mauve avec quelques phases marquantes d'aluminate de calcium en périphérie.

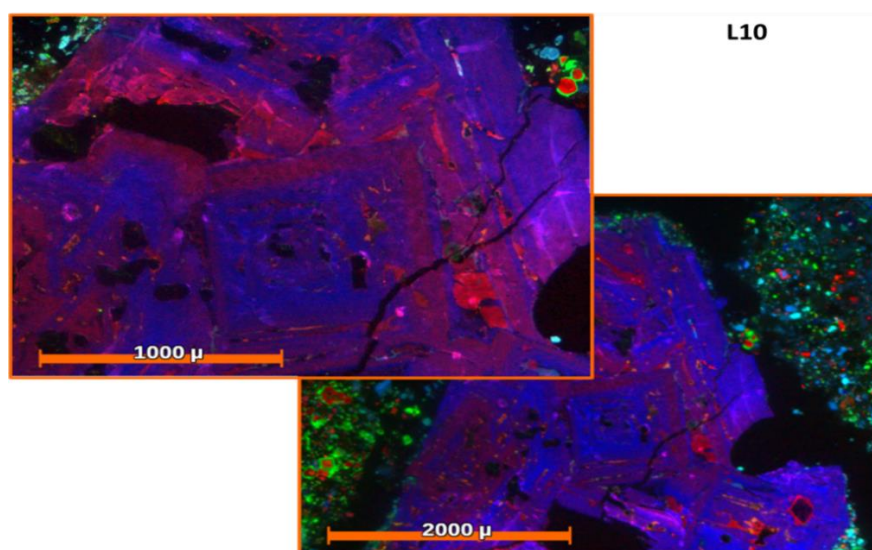


Figure 4.19 : Cristal de gehlénite; CL bleu-mauve marquant les phases de croissance de CA en borbure.

Tableau 4.5 : Synthèse des principales phases minéralogiques observées dans les laitiers d'affinage en cathodoluminescence et au MEB

Minéraux	Formules	Numéro de laitiers	Texture	Localisation
Périclase	MgO	L4, L10	Lamelles, agglomérats Inclusions	Intérieur et parfois en bordure de grains
Brucite	Mg(OH) ₂	L4	Inclusions	Bordure de périclase
Corindon	Al ₂ O ₃	L10, L13	Lamelles, inclusions	Intérieur et parfois en bordure de grains
Spinelles	MgAl ₂ O ₄	L10	Inclusions	Intérieur et parfois en bordure de grains
Ca-Silicates	Ca ₂ SiO ₄ (C ₂ S), Ca ₃ SiO ₅ (C ₃ S)	L4, L10, L13	Intercroissance, lamelles	Intérieur et parfois en bordure de grains
Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	L4, L10, L13	Lamelles	Intérieur de grains
Akermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	L4, L10, L13	Lamelles	Intérieur de grains
Mayenite	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	L4, L10, L13	Dendrites, lattes	Intérieur de grains
Magnésioferrite	MgO.Fe ₂ O ₃	L4, L10	Inclusions	Intérieur de grains
Sulfure de calcium	CaS	L10	Inclusions	Intérieur de grains
Wustite	(Fe,Mg,Mn)O	L4	Intercroissance, exsolution	Intérieur de grains

4.4.3 Minéralogie des "mélanges"

Les observations en cathodoluminescence et MEB faites sur le mélange 1 révèlent la présence de feldspaths (potassique et calco-sodique). Certains minéraux de ce mélange ont un agencement structural en forme d'intercroissances, d'inclusions ou de nodules parfois disséminés dans une matrice dominante.

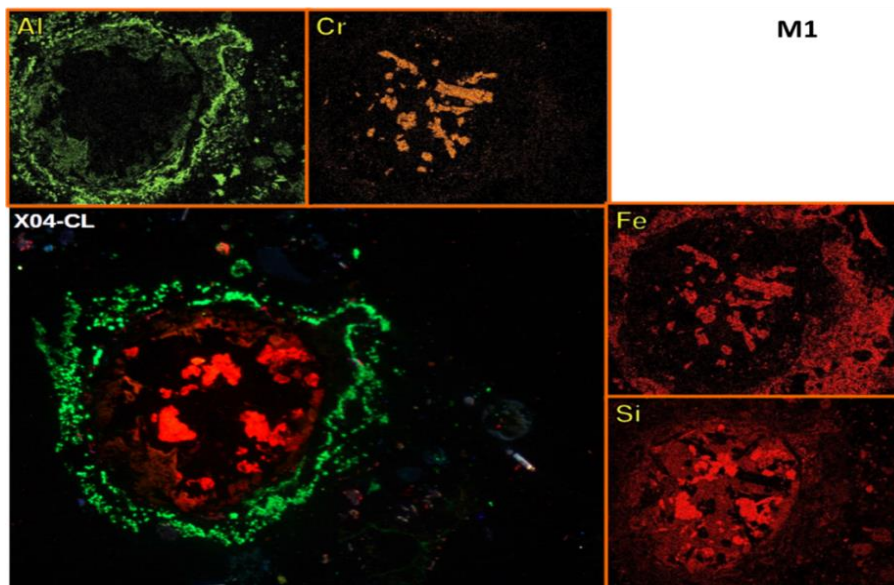


Figure 4.20 : Bordure d'un grain montrant un nodule (agglomérat) de Fe-Cr-spinelle et de silice (CL rouge) et d'alumine (CL vert).

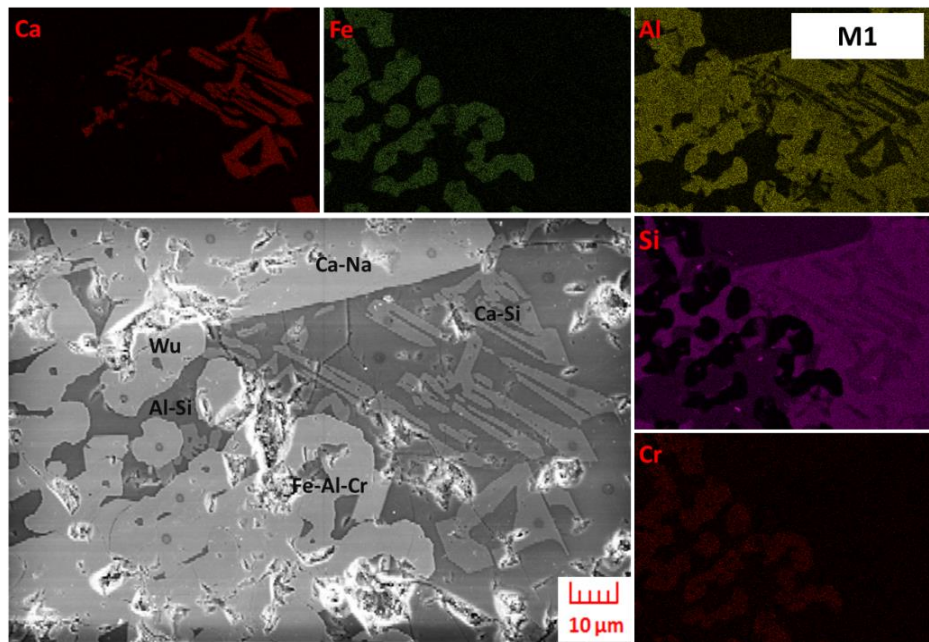


Figure 4.21 : Intercroissance de wustite et lamelles de CS dans le mélange 1.

Les textures lamellaires voire fibreuses du mélange 5 évoquent des intercroissances de mullite, typique des matériaux réfractaires, qui sont en vert "fluorescent" sur la Figure 4.22. Cette analyse est confirmée par les résultats DRX pour ce mélange.

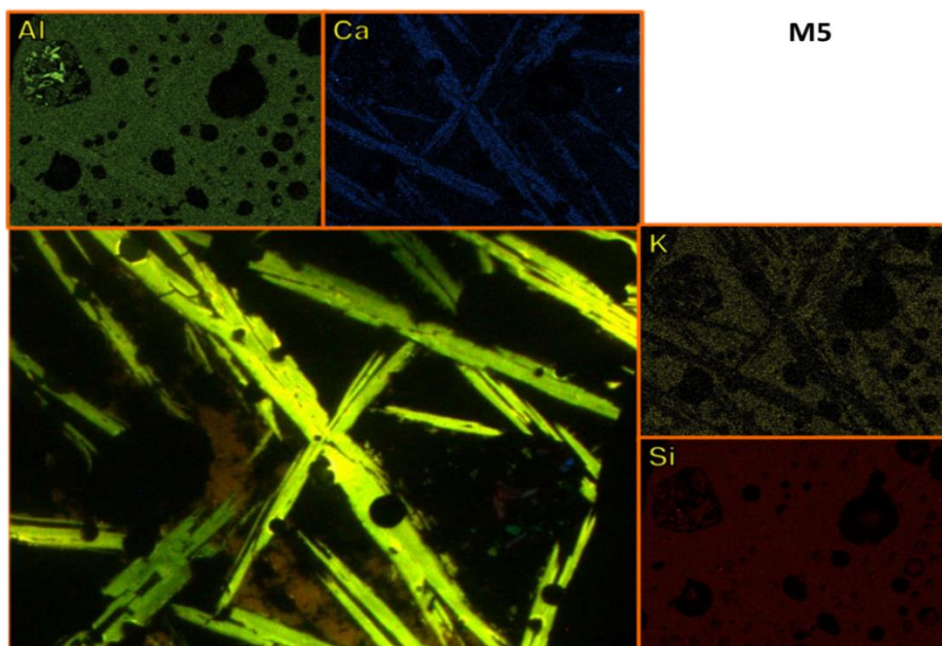


Figure 4.22 : Texture fibreuse montrant des lamelles d'anorthite dans un grain de mullite, CL vert fluorescent.

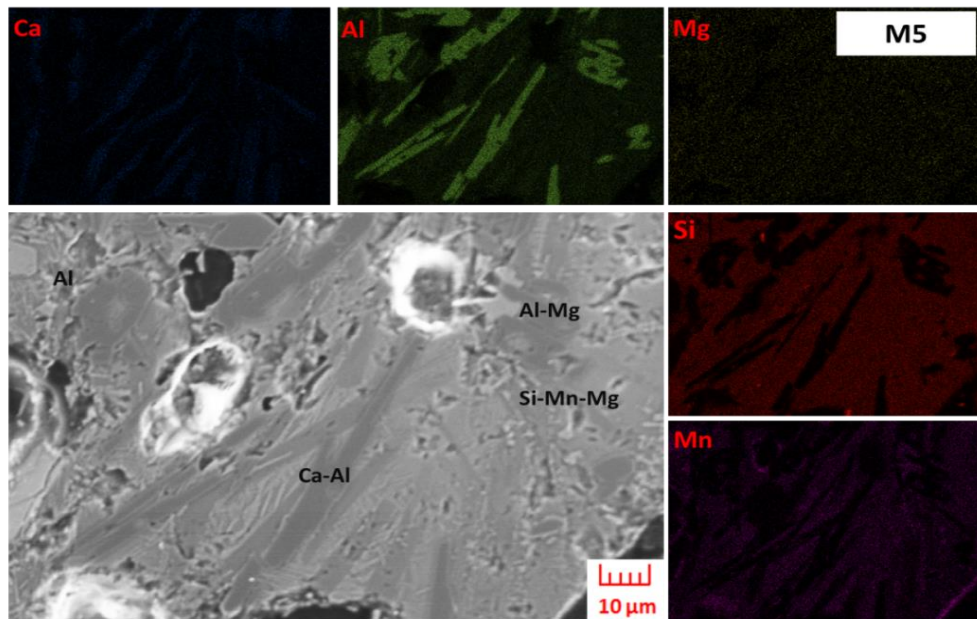


Figure 4.23 : Texture lamellaire montrant une association CA dans une matrice de silicium et de manganèse.

Le Tableau 4.6 résume les phases minéralogiques présentes dans les mélanges et développées ci-dessus.

Tableau 4.6 : Synthèse des principales phases minéralogiques observées dans les mélanges en cathodoluminescence et au MEB

Minéraux	Formules	Numéro de laitiers	Texture	Localisation
Périclase	MgO	M11	Lamelles, agglomérats Inclusions	Intérieur et parfois en bordure de grains
Brucite	Mg(OH) ₂	M11	Inclusions	Bordure de périclase
Corindon	Al ₂ O ₃	M1, M5, M11	Lamelles, inclusions	Intérieur et parfois en bordure de grains
Spinelles	MgAl ₂ O ₄	M1, M11	Inclusions, nodules	Intérieur et parfois en bordure de grains
Ca-Silicates	Ca ₂ SiO ₄ (C2S), Ca ₃ SiO ₅ (C3S)	M1, M5, M11	Intercroissance, lamelles	Intérieur et parfois en bordure de grains
Feldspath potassique	KAlSi ₃ O ₈	M1	Inclusions	Intérieur de grains
Aluminate de calcium	Ca ₃ (AlO ₃) ₂	M1, M5, M11	Intercroissance, inclusions, dendrites, exsolution	Intérieur de grains
Wustite	(Fe,Mg,Mn)O	M1	Intercroissance, exsolution	Intérieur de grains

Le couplage de ces observations microscopiques par cathodoluminescence et au MEB est important pour connaître les minéraux constitutifs de ces déchets sidérurgiques mais aussi pour compléter les phases identifiées par diffraction des rayons X.

4.5 Caractérisation chimique globale

Les analyses chimiques élémentaires globales ont été effectuées sur les déchets par fluorescence des rayons X et par ICP-AES après digestion tri-acide totale ou après digestion partielle à l'eau régale. Les données de compositions chimiques les plus complètes sont celles des analyses XRF effectuées dans le laboratoire d'analyse Actlabs (Ontario). La Figure 4.24 renseigne sur les teneurs en éléments majeurs et traces dans les six laitiers de fusion, les trois laitiers d'affinage et sur les trois mélanges. Celles de la calamine sont renseignées dans le Tableau 4.7. Sur la majorité des déchets représentés sur cette figure et particulièrement pour les laitiers de fusion, le chrome est l'élément trace majoritaire.

Parmi les éléments majeurs des laitiers de fusion analysés par XRF, le composé prédominant est Fe_2O_3 environ 45 % suivi du CaO 30 %, et en quantité inférieure à 10 % d'oxydes de silicium, de manganèse, de magnésium et d'aluminium. Les teneurs en Fe_2O_3 et Cr mesurées sont caractéristiques des laitiers de fusion avec des valeurs du Cr au-dessus de 15 000 ppm.

Les laitiers d'affinage ont des compositions moins monotones que les laitiers de fusion. Les teneurs en CaO avoisinent 40 %, la teneur en Mg est plus variable, allant de 10 à 40 %. Celle de SiO_2 est d'environ 10 %. Les teneurs en fer sont typiquement beaucoup plus basses (inférieure à 10 % Fe_2O_3) que celles des laitiers de fusion (Figure 4.24). Celles mesurées pour l'aluminium sont non négligeables et dépassent en moyenne 20 %. Quant aux traces, le Cr est abondant (supérieur à 2 000 ppm) suivi en quantités décroissantes de Mo, Ni, V et Zr. Ces résultats sont en adéquation avec les observations effectuées au MEB.

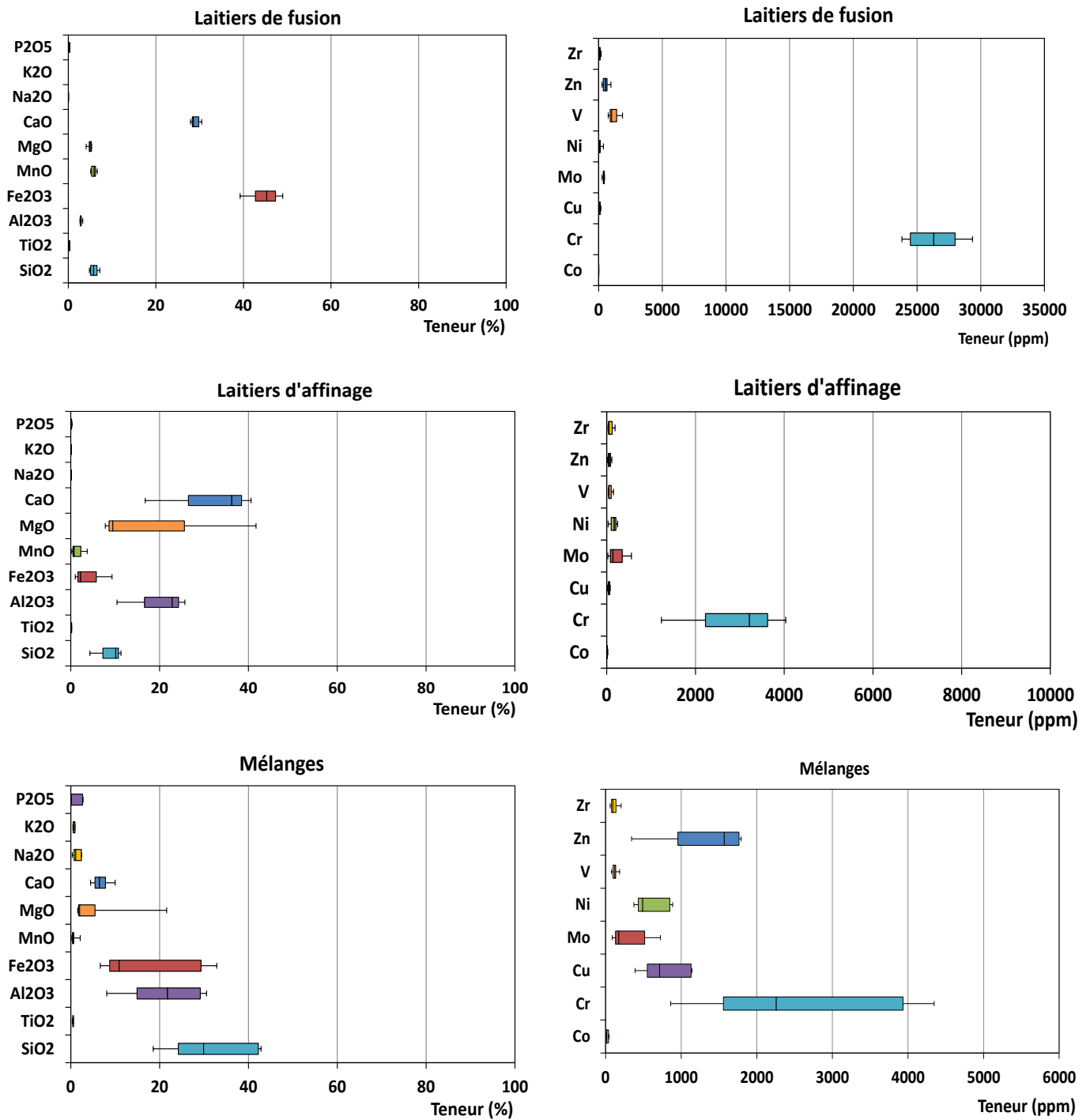


Figure 4.24 : Compositions en éléments majeurs en pourcentage rapporté au poids total de l'échantillon (à gauche) et en ppm pour les traces (à droite) mesurées par fluorescence X dans les déchets sidérurgiques.

Dans les trois mélanges M1, M5 et M11, la tendance observée pour les éléments majeurs prépondérants est : $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Les autres éléments majeurs ont des teneurs inférieures à 10 % et sont par ordre décroissant d'abondance : $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O}$. Les valeurs du Cr sont assez variables mais sont en moyenne supérieures à 2 000 ppm comme

celles mesurées dans les laitiers d'affinage. Les teneurs en Cu, Ni, Zn et Zr sont également non négligeables.

Les résultats d'analyse en roche totale des éléments majeurs et traces de la Figure 4.24 sont également renseignés sous forme de tableau ci-dessous. La teneur en Fe₂O₃ de la calamine (C7) est très élevée car celle-ci est essentiellement constituée d'oxyde ferreux. La composition de la calamine est probablement assez proche de l'acier car elle correspond à la couche oxydée qui se forme à la surface de la tôle d'acier lors de son refroidissement. Pour les éléments traces, c'est encore le chrome qui se distingue nettement par sa teneur supérieure à 6 000 ppm. Les autres éléments traces ont des teneurs plus élevées que dans les laitiers de fusion notamment pour le molybdène, le nickel, et le vanadium.

Tableau 4.7 : Tableau récapitulatif des teneurs en éléments majeurs et traces par analyse de fluorescence X (en gras les éléments dominants)

Éléments	Laitiers de fusion						Laitiers d'affinage				Mélanges et calamine			
	L2	L3	L6	L8	L9	L12	L4	L10	L13	M1	M5	M11	C7	
Majeurs (poids %)														
SiO₂	5,7	7,21	4,81	6,81	4,89	5,88	4,31	11,32	10,13	18,56	54,58	29,88	1,7	
TiO₂	0,29	0,23	0,27	0,22	0,29	0,27	0,08	0,15	0,18	0,34	0,52	0,57	0,03	
Al₂O₃	2,73	3,04	2,67	3,31	2,72	2,8	10,4	25,68	22,87	8,06	21,77	36,57	0,83	
Fe₂O₃	42,48	43,54	48,99	39,24	47,43	47,1	2,22	1,02	9,3	47,76	10,88	6,62	98,5	
MnO	5,69	6,64	5,1	6,27	5,21	6,14	3,7	0,23	0,78	0,75	0,54	0,22	1,66	
MgO	4,78	4,76	5,23	4,06	5,32	5,31	41,7	7,76	9,47	8,96	1,53	1,97	0,25	
CaO	30,47	27,93	28,75	28,38	30,14	28,29	16,75	40,62	36,25	6,47	4,43	9,16	1,15	
Na₂O	0,03	0,01	0,03	0,02	0,06	0,02	0,06	0,04	0,05	0,34	1,1	3,7	0,08	
K₂O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,1	0,07	0,45	0,62	1,23	0,1	
P₂O₅	0,32	0,34	0,26	0,32	0,27	0,28	0,3	0,02	0,06	0,07	0,11	5,19	0,14	
Cr₂O₃	3,5	3,88	3,81	4,29	3,48	4,16	0,18	0,47	0,59	0,82	0,33	0,1	1,15	
Perte au feu	3,66	2,93	0,28	6,45	0,53	0,14	13,52	10,21	20,15	8,05	3,69	2,95	-5,8	
Total	99,65	100,5	100,2	99,38	100,3	100,3	100,6	99,84	100,2	100,6	100,1	98,16	99,79	
Traces (ppm)														
Co	4	13	5	4	15	7	24	1	5	62	14	-	-	
Cr	23947	26547	26068	29353	23811	28463	4037	1232	3216	5611	2258	860	7790	
Cu	114	180	86	108	82	104	58	15	78	390	713	1550	440	
Mo	348	444	449	274	459	412	556	23	141	859	175	88	2140	
Ni	75	376	73	97	69	126	168	31	243	1210	375	490	2700	
Pb	21	15	8	10	9	10	9	< 3	< 3	84	108	-	-	
V	752	983	1530	893	1060	1880	40	49	152	78	147	121	420	
Zn	966	272	631	336	671	476	58	13	115	343	1960	1570	78	

Pour évaluer la fraction d'éléments métalliques facilement mobilisable lors des évènements pluvieux, des digestions partielles avec de l'acide acétique 0,1M ont été effectuées. Les solutions ont ensuite été analysées en ICP-AES. Sur la Figure 4.25 les éléments sont représentés sous la forme de rapport de la teneur mobilisée avec l'acide acétique par la teneur totale de l'élément analysé en XRF. Le taux de mobilisation apparaît plus élevé dans les laitiers d'affinage en comparaison avec les laitiers de fusion et les mélanges M1 et M5.

Le mélange 11 et la calamine n'ont pu être représentés sur la Figure 4.25 faute de disposer de données complètes sur les analyses après digestion partielle avec l'acide acétique.

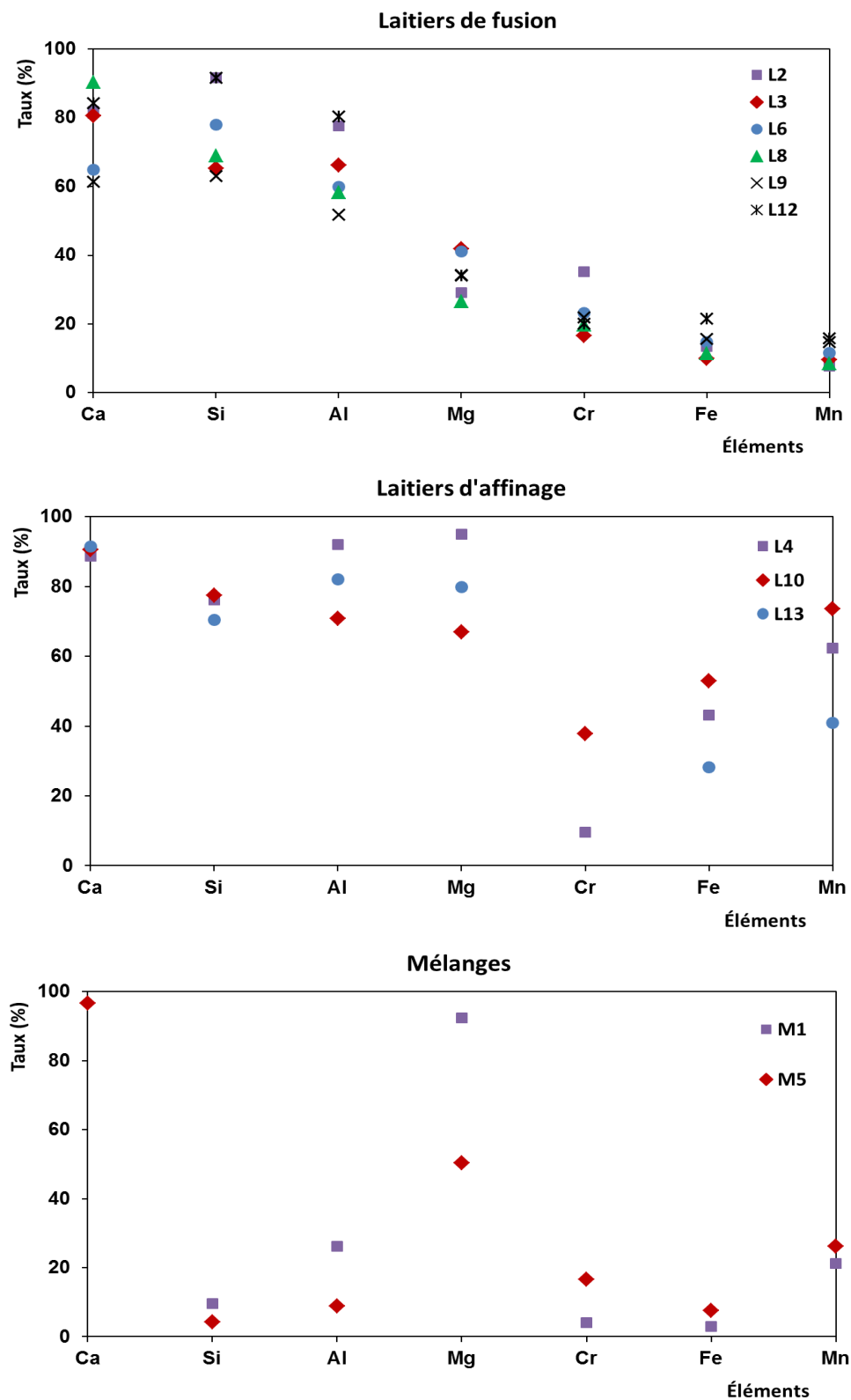


Figure 4.25 : Taux de mobilisation des éléments métalliques mesurés par ICP-AES après digestion partielle avec l'acide acétique 0,1M.

La Figure 4.25 met en évidence que les éléments susceptibles d'être lixiviiés sont le calcium, la silice et l'aluminium. En effet, le taux de mobilisation du calcium est globalement supérieur à 80 % dans l'ensemble des déchets. Celui de la silice est supérieur respectivement à 60 % dans les laitiers de fusion et 70 % dans les laitiers d'affinage alors que pour l'aluminium ce taux est supérieur à 50 % dans les deux types de laitiers. Les taux de ces mêmes éléments constatés dans les mélanges sont < 10 % pour Si et < 30 % pour Al. Les taux du Cr mobilisable varient entre 15 et 40 % dans les laitiers de fusion, entre 5 et 40 % dans les laitiers d'affinage et sont en dessous de 20 % dans les mélanges.

Pour connaître les compositions minéralogiques des trois types de déchets qui ont servi pour les expérimentations en colonne (M1, L2 et L3), ils ont été analysés par ICP-AES après digestion partielle à l'eau régale sur des échantillons non tamisés (Figure 4.26) et sur des tranches granulométriques obtenues par tamisage (Figure 4.27). L'objectif est d'évaluer si les différentes fractions renferment des teneurs variées en éléments traces métalliques. Les résultats révèlent que les échantillons non tamisés renferment en moyenne 35 % de Fe_2O_3 , entre 15 et 20 % de Ca pour les deux laitiers de fusion L1 et L2 et moins de 5 % dans le mélange 1. Les teneurs en Al_2O_3 , MnO et MgO des trois déchets sont faibles mais ne sont pas négligeables. Les teneurs en Cr sont respectivement de 7 000 ppm environ pour le laitier L2 et 6 000 ppm pour le laitier L3. Elles sont en dessous de 1 000 ppm pour le mélange 1. Aussi, les teneurs en plomb mesurées sont faibles mais significatives (Figure 4.26).

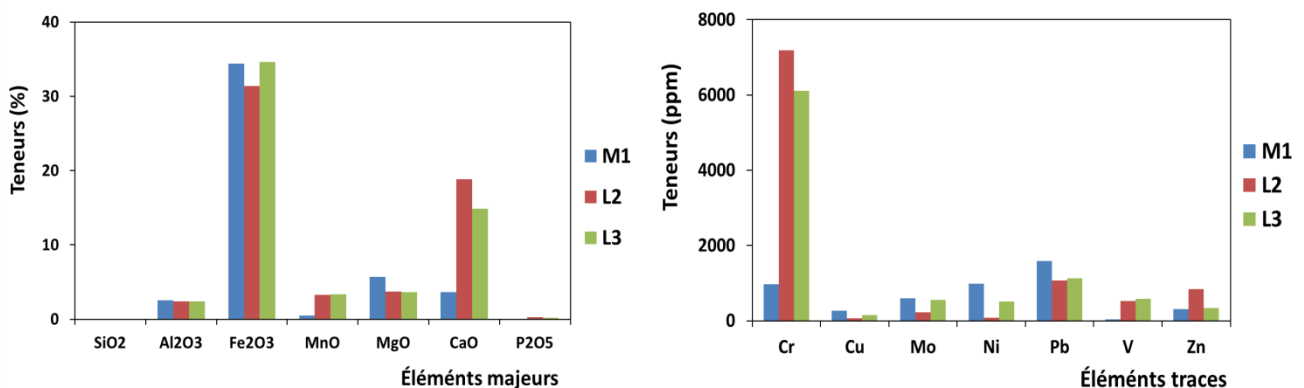


Figure 4.26 : Analyses élémentaires de la fraction mobiliable des déchets M1, L2, L3 en pourcentage de roche totale pour les éléments majeurs et en ppm pour les traces.

La tendance observée pour les éléments majeurs et traces des trois laitiers choisis pour les expérimentations (Figure 4.27) est globalement la même que pour les analyses en XRF (Figure 4.24). Dans les laitiers L2 et L3 c'est le calcium qui est prépondérant suivi du fer, du magnésium et de l'aluminium. Pour le mélange M1, la teneur en potassium apparaît non négligeable.

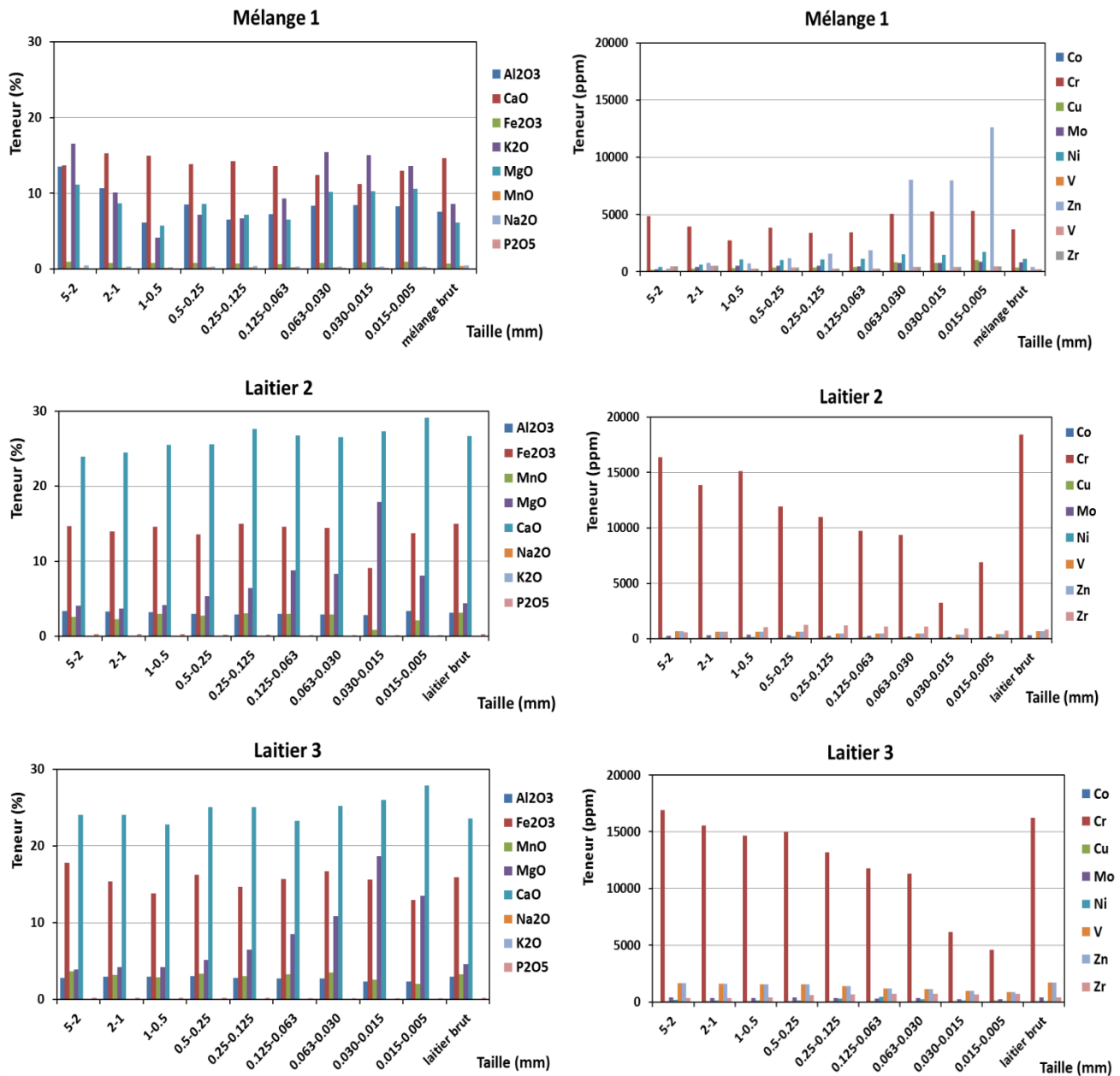


Figure 4.27 : Analyses chimiques élémentaires par tranche granulométrique sur les déchets M1, L2 et L3 exprimées en pourcentage de roche totale pour les éléments majeurs (à gauche) et en ppm pour les traces (à droite).

Ces résultats d'analyse confirment la tendance observée dans le programme Physafimm selon laquelle les éléments métalliques susceptibles d'être lixiviés par les eaux de pluie, en prenant en compte leurs solubilités, sont le chrome, le calcium, le molybdène, l'aluminium et ponctuellement le fer, le manganèse, le magnésium, le cuivre, le zinc, ou le vanadium. D'après les analyses ci-dessus, le plomb constitue également un élément potentiellement mobilisable vers les eaux de la nappe.

4.6 Mesures élémentaires du carbone

En toute logique, on s'attend à ce qu'il y ait très peu de carbone organique dans les laitiers étant donné qu'ils ont été formés à des températures d'environ 1600°C. A cette température, la matière organique est inexistante dans ces matériaux, comparativement à ceux formés à l'état naturel et que l'on rencontre dans l'environnement. Néanmoins il est utile de vérifier *via* ces analyses que les laitiers qui seront utilisés pendant les expérimentations ne renferment que peu de matière organique. Les teneurs en azote et en soufre ont également été mesurées dans les échantillons (Tableau 4.8).

Tableau 4.8 : Dosage de l'azote, du carbone et du soufre dans les échantillons ("atq" désigne attaqué)

Paramètres	% N	% N_atq	% C	% C_atq	% S	% S_atq
Laitiers de fusion						
Laitier 2	0,29	0	2,2	0,31	0,03	0,08
Laitier 3	0	0	1,66	1,64	0,16	0,21
Laitier 6	0	0	1,44	0,25	0,08	0,07
Laitier 8	0	0	1,92	0,26	0,08	0,07
Laitier 9	0	0	0,98	0,19	0,09	0,09
Laitier 12	0	0	1,18	0,41	0,15	0,14
Laitiers d'affinage						
Laitier 4	0	0,06	1,05	0,25	0,07	0,07
Laitier 10	0	0	1,05	0,62	0,21	0,17
laitier 13	0	0,08	1,21	0,99	0,27	0,23
Mélanges						
Mélange 1	0,48	0,09	3,91	1,26	0,05	0,05
Mélange 5	0,36	0,17	1,95	0,58	0,06	0,03
Mélange 11	0,19	0,12	0,33	0,66	0,01	0,03
Calamine						
Calamine 7	-	-	-	-	-	-

Les données d'analyses présentées dans le tableau ci-dessus confirment la très faible quantité de carbone dans les déchets sidérurgiques. La teneur en carbone étant équivalente à la somme du carbone organique (attaqué) et inorganique, on en déduit que la teneur en carbone organique dans ces déchets est faible. Ils contiennent également très peu de soufre et l'azote y est quasi-inexistant. En conséquence, toute influence liée à la fraction organique peut être écartée lors de l'interprétation des résultats expérimentaux en sortie des colonnes.

4.7 Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée sur les laitiers et ciments pour détecter et quantifier les teneurs en brucite, portlandite et carbonates. Elle permet de mesurer la perte de masse sur trois domaines de température respectivement 350-380°C, 410-460°C et au-dessus de 500°C. Les diagrammes ci-dessous (Figure 4.28, Figure 4.29, Figure 4.30 et Figure 4.31) représentent conjointement, pour chaque échantillon et en fonction de la température, la perte de masse relative (TG), et la dérivée de cette perte de masse par rapport à la température (TGD), c'est-à-dire la pente de la première courbe. La deuxième courbe permet de définir les différents domaines correspondant chacun à un ou plusieurs minéraux spécifiques, et les pertes de masse sur chaque domaine sont lues sur la première courbe.

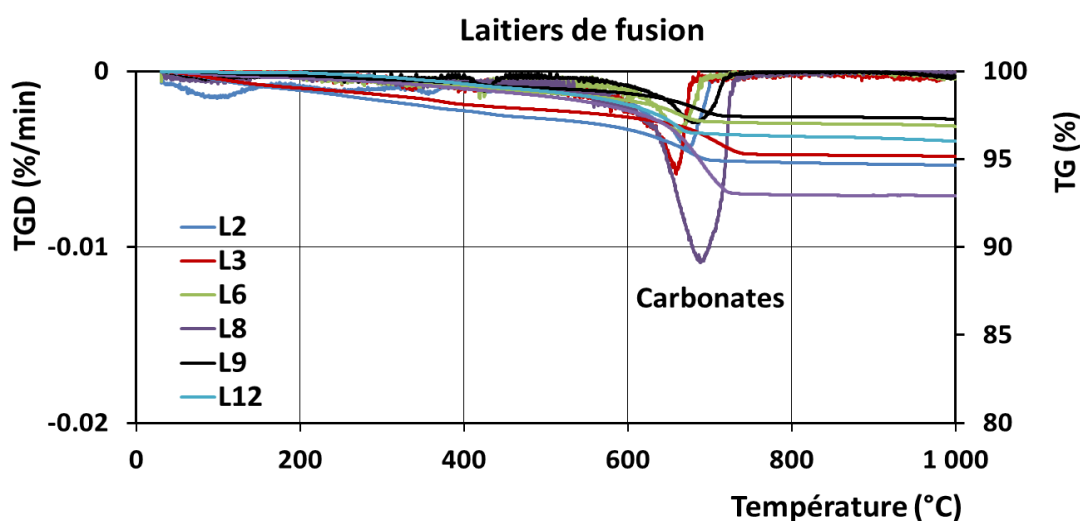


Figure 4.28 : Résultats des analyses thermogravimétriques des laitiers de fusion.

Les courbes d'analyses thermogravimétriques des laitiers de fusion (Figure 4.28) ont toutes une allure semblable en TGD et TG.

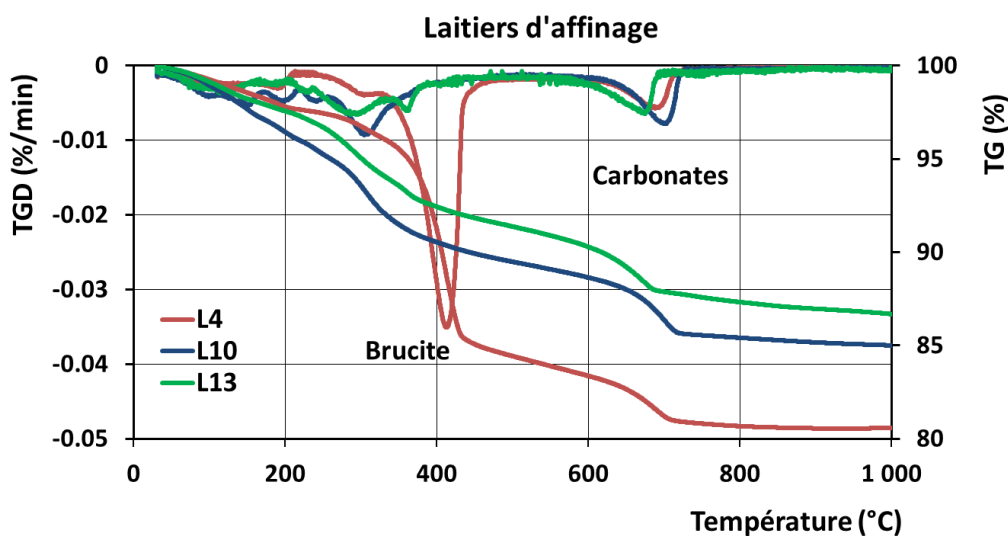


Figure 4.29 : Résultats des analyses thermogravimétriques des laitiers d'affinage.

Les laitiers d'affinage présentent des courbes aux allures plus variées comparativement aux laitiers de fusion. Le laitier L4 montre un "pic" marqué en TGD et TG et une perte de masse importante d'environ 20% commençant vers 380°C. Cet échantillon est riche en MgO et cette perte de masse peut être attribuée à la brucite détectée en DRX.

La teneur en carbonates varie entre 2 et 12 % du poids total dans les laitiers de fusion et entre 2 et 5 % dans les laitiers d'affinage. De légers décalages sont observés entre les courbes TGD des laitiers. Ils peuvent correspondre à des différences de composition elles-mêmes dues à la différence de cristallinité (Villain, et al., 2007) selon le degré de vieillissement du laitier.

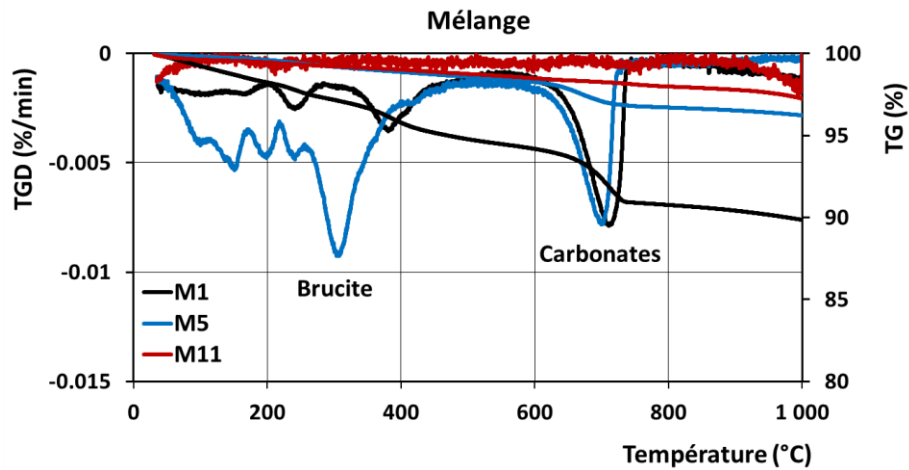


Figure 4.30 : Résultats des analyses thermogravimétriques des mélanges M1, M5 et M11.

Les teneurs en hydrates et carbonates sont faibles dans les mélanges M1, M5 et M11 qui sont riches en sables et réfractaires mais pauvres en minéraux primaires susceptibles de s'hydrater ou de se carbonater. Pour la calamine en revanche, les pertes de masse observées lors de l'analyse sont très faibles en raison de l'abondance des oxydes métalliques dans ce matériau (Figure 4.31).

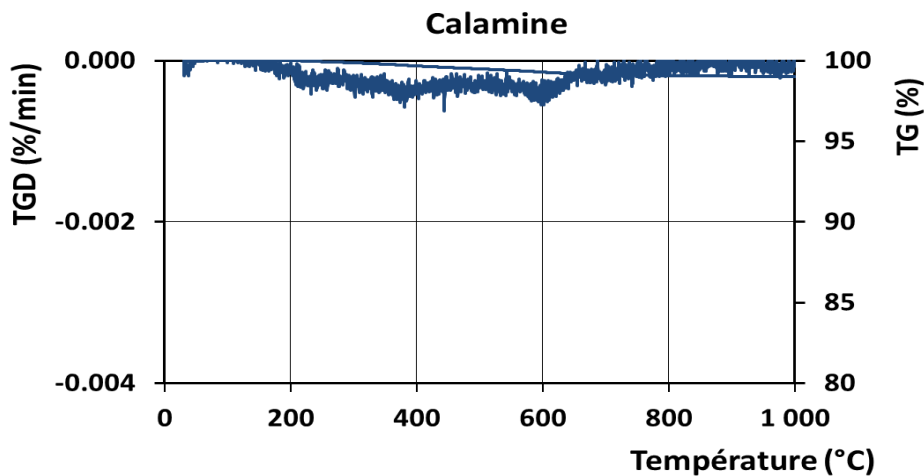


Figure 4.31 : Résultats des analyses thermogravimétriques de la calamine.

4.8 Analyses "pédologiques" du technosol

Les propriétés physiques et chimiques des trois déchets sélectionnés pour les expérimentations sont présentées dans le tableau ci-dessous. Ces propriétés peuvent être considérées comme étant la "pédologie" des déchets sidérurgiques étudiés.

Comme l'illustre le Tableau 4.9, les trois matériaux renferment peu de fractions fines et ont des teneurs très faibles en argile. Ils sont majoritairement composés de sables grossiers de taille variant entre 200 et 2 000 μm . Ils sont suivis en quantité de sables fins par le mélange 1. Une teneur légèrement plus élevée en limons fins (2 à 20 μm) est également constatée pour ce mélange. Parmi les trois déchets, c'est le laitier L3 qui présente la teneur en particules grossières la plus élevée. Ces résultats sont en accord avec les études granulométriques menées par ailleurs (§ 4.2).

Tableau 4.9 : Propriétés physiques et chimiques des déchets

Paramètres	Mélange 1	Laitier 2	Laitier 3
Propriétés physiques (%)			
Argiles (0 à 2 μm)	2,2	2,2	1,8
Limons fins (2 à 20 μm)	3,1	1,6	1,2
Limons grossiers (20 à 50 μm)	3,2	2,8	0,6
Sables fins (50 à 200 μm)	22,8	11,5	5,8
Sables grossiers (200 à 2000 μm)	68,7	81,9	90,6
Propriétés chimiques			
Capacité d'échange cationique (cmol.kg^{-1})	2,5	3,1	2,3
Matière Organique (%)	3,05	1,08	1,51
CaCO ₃ total (%)	16,4	11,5	7,4
Azote NTK (%)	0,02	0,01	0,01
Calcaire actif (%)	3,4	4,6	4,1
Indice de battance	- 0,3	- 0,8	-1,0
Rapport C/N	88,7	62,8	87,8
Rapport MgO/K ₂ O	38,07	204,57	35,56
pH eau	9,7	12,7	12,5
Taux de saturation total (%)	2131,0	2868,0	3610,0
Phosphore assimilable (g.kg^{-1})	0,009	0,035	0,032
Potasse assimilable (g.kg^{-1})	0,139	0,006	0,027
Magnésie échangeable (g.kg^{-1})	5,301	1,236	0,967
Chaux échangeable (g.kg^{-1})	7,42	23,18	21,86
Oxyde de sodium échangeable (g.kg^{-1})	0,059	0,009	0,043
Cuivre biodisponible (mg.kg^{-1})	8,6	6	7,3
Zinc biodisponible (mg.kg^{-1})	35,7	32,9	20,6
Manganèse biodisponible (mg.kg^{-1})	21,2	3,2	15,8
Fer biodisponible (mg.kg^{-1})	11,6	0,1	1,0

Les valeurs de pH confirment la basicité élevée de ces deux laitiers et celle du mélange 1. D'un point de vue chimique, c'est aussi ce mélange qui contient le pourcentage de matière organique et de CaCO_3 total le plus élevé. Il est observé plus de carbonates dans leurs fractions fines. Il est donc évident que le mélange 1 qui a le plus de fractions fines possède une teneur élevée en CaCO_3 . Cependant, les laitiers L2 et L3 se distinguent du mélange 1 par leur rapport $\text{MgO}/\text{K}_2\text{O}$ et leur taux de saturation total. Aussi, les valeurs en magnésium échangeable et en manganèse biodisponible mesurées dans ce mélange 1 sont assez caractéristiques des réfractaires et des laitiers d'affinage qui le composent.

4.9 Synthèse sur la minéralogie et la chimie du crassier

Les analyses conduisent ainsi à différencier clairement les deux types de laitiers, aussi bien du point de vue de la minéralogie que de la composition chimique. Les laitiers de fusion présentent tous la même association minérale larnite – brownmillérite - wustite, c'est-à-dire un silicate calcique de composition fixe et deux oxydes qui sont des solutions solides à teneurs variables, respectivement, en Fe-Mg-Mn et Fe-Al-Cr. La composition chimique de ces laitiers, caractérisée par la prédominance du fer et du calcium et des teneurs significatives en Si, Mg, Al et Mn, est le reflet de cette minéralogie. Le spinelle, de composition magnésiochromite, est un minéral accessoire ubiquiste. Sa présence correspond du point de vue de la chimie globale aux fortes teneurs en chrome de ces laitiers : teneurs supérieures à 3 % de Cr_2O_3 . Le chrome est également présent comme constituant mineur (à hauteur de 1 à 2 % du Cr_2O_3) dans deux des phases majeures : la brownmillérite et la wustite. Le spinelle est réputé pour sa grande résistance à l'altération météorique contrairement à la brownmillérite qui, comme les autres phases calciques, est sensible à l'altération météorique et peut libérer du Cr en solution.

Les laitiers d'affinage ont une minéralogie bien distincte de celle des laitiers de fusion : aluminates de calcium (mayénite) et de magnésium (spinelle MgAl_2O_4), silicates de calcium simples (larnite et C_3S) ou plus complexes (géhénite-akermanite), oxydes de Mg et Al (corindon, périclase). Les compositions chimiques sont un reflet direct de cette minéralogie : calcium, aluminium, et magnésium sont les éléments dominants, à des teneurs très variables suivant les échantillons, et le fer est beaucoup moins abondant que dans les laitiers de fusion. L'abondance du magnésium dans les laitiers d'affinage est liée à la dissolution de la magnésie contenue dans les parois des fours par la silice.

Les laitiers sont formés à de très hautes températures (1500°C environ). Une fois qu'ils sont dans les conditions ambiantes de température et de pression et au contact de l'air, des phases secondaires précipitent au contact de H_2O et du CO_2 atmosphériques et forment alors une "couche inerte" protectrice autour des grains de laitiers. Ainsi, les modifications texturales constatées sur les laitiers au fil du temps concernent principalement la carbonatation et l'oxydation des minéraux ferreux situés en périphérie des grains. Cette carbonatation est plus visible sur les tas de laitiers de fusion stockés depuis plusieurs décennies sur le site et est plus ou moins marquée selon leur durée d'exposition. Elle constitue l'un des principaux problèmes rencontrés pendant les expérimentations et abordée précédemment (Chapitre 3, § 3.11).

CHAPITRE 5 : RESULTATS DES APPROCHES EXPERIMENTALE ET NUMERIQUE DU TRANSPORT DE PARTICULES DANS LES DECHETS SIDERURGIQUES

Dans ce chapitre, les mécanismes pouvant entraîner la mobilisation des particules de déchets suite à des apports de pluie sont étudiés. Des essais en batch ont dans un premier temps été conduits sur des déchets tamisés et non tamisés afin de déterminer la cinétique d'évolution des réactions entre ces déchets et les eaux d'infiltration. Des simulations d'apports de pluie ont ensuite été menées au laboratoire sur des colonnes de "sol" reconstituées à partir des déchets prélevés sur le site d'étude. Le but des expérimentations en colonne est de faire une reproduction assez proche des conditions physique, chimique et hydrodynamique du terrain d'étude (porosité, perméabilité, densité apparente, teneur en eau, etc.) pour mieux comprendre les mécanismes qui interviennent dans l'écoulement et le transport des contaminants associés aux déchets sidérurgiques. Les équilibres chimiques ont également été modélisés avec le code Arxim et les phases minérales en sursaturation ont été déterminées dans les eaux des essais en batch. Le comportement d'un traceur NaCl a également été reproduit à l'échelle de la colonne avec le logiciel Hydrus 1-D.

5.1 Expérimentations en batch

Les mécanismes d'altération chimique dans les systèmes naturels sont initiés par l'action combinée de l'eau, du CO₂, et de leurs composés acides dérivés comme l'acide carbonique (H₂CO₃) (Mulder & Cresser, 1994; Balland Bolou Bi, 2010). Ces processus entraînent une modification progressive des minéraux des phases primaires et, dans certains cas, favorisent la formation de phases secondaires notamment dans des conditions de pH élevés comme celui des laitiers. Les principaux processus pouvant entraîner l'altération des minéraux primaires et l'évolution de la composition chimique des solutions sont : l'hydratation, l'hydrolyse et la dissolution. Parfois, ces trois modes d'altération peuvent se produire successivement en fonction de la nature du matériau et de sa composition. Lorsque les déchets sidérurgiques sont en contact avec l'eau, ils vont s'hydrater plus ou moins vite selon leur minéralogie et certaines phases qu'ils contiennent peuvent se dissoudre.

5.1.1 Essais sur les déchets tamisés et non tamisés

Les essais en batch présentés dans cette partie ont été conduits sur les échantillons des trois déchets M1, L2 et L3 non tamisés, sur leur fraction < 63 µm et sur un sol dont les caractéristiques sont semblables à celui du matériau en place sur le site d'étude il y a quelques décennies et constitué de jardins ouvriers. Un échantillon de sol a donc été prélevé dans la partie aval de l'usine, non utilisée pour le stockage des déchets, pour être comparé avec les résultats d'analyse des laitiers. Ce sol sera nommé "jardin ouvrier" ou "JO".

Les essais ont été menés simultanément dans deux réacteurs fermés. L'étude cinétique des trois déchets (M1, L2, L3) non tamisés a été réalisée dans un réacteur en verre de capacité 5 L tandis que la fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) a été introduite dans un réacteur métallique, de capacité 3 L, possédant une double enveloppe (intérieur en téflon, extérieur en métal). Pour chaque déchet, des prélèvements ont été faits à intervalles réguliers (variant d'une minute à un mois) à l'aide d'une seringue équipée à son bout d'un filtre. La quantité prélevée est de 20 ml pour les laitiers non tamisés et 10 ml pour la fraction $< 63 \mu\text{m}$ avec un ratio solide/liquide qui est respectivement de 400 g pour 4 L d'eau ultra-pure et 25 g pour 2,5 L. La fréquence des prélèvements est très faible au début (Tableau 5.1) puis est augmentée progressivement pendant l'expérience. A l'instant $t = 0$, deux échantillons sont prélevés à chaque fois. A partir du troisième jour, le prélèvement est effectué tous les jours ouvrés à la même heure jusqu'à la fin de l'expérimentation soit jusqu'à environ un mois.

Tableau 5.1 : Temps des prélèvements des essais en batch sur la première journée

Prélèvement	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉	T ₁₀	T ₁₁	T ₁₂
Durée	0min	1min	2min	4min	6min	8min	10min	15min	30min	1h	2h	4h	8h

Ces essais en batch permettent de mieux comprendre le processus de relargage des éléments métalliques en fonction du temps, sans avoir à prendre en compte les processus de diffusion ou de transport en milieux poreux comme c'est le cas pour les expérimentations de percolation (De Windt, et al., 2011).

Les Figure 5.1 et Figure 5.2 ci-dessous montrent les cinétiques de relargage en éléments métalliques pour les trois déchets tamisés et non tamisés, respectivement sur la première heure de l'essai et sur un mois. Les teneurs en métaux ont été analysées en ICP-AES et retranscrites en concentration (ppm) rapportée au temps de prélèvement. Ces analyses révèlent que le calcium et le magnésium sont les deux éléments facilement lixiviables dans le mélange 1 qu'il soit tamisé ou pas. Pour les laitiers de fusion L2 et L3, le calcium est également abondant, tout comme la silice, ponctuellement l'aluminium et plus faiblement le chrome. Toujours pour les laitiers de fusion, on remarque sur certaines courbes qu'une augmentation de Ca s'accompagne d'une diminution de Si dans les lixiviats. Ceci traduit la formation d'une phase secondaire à base de calcium qui capte la silice.

L'analyse détaillée des résultats des prélèvements sur la première heure montre que les valeurs de Ca et Mg augmentent rapidement dans le mélange 1 non tamisé puis chute légèrement autour de 15min avant de remonter. Dans la fraction fine de ce même mélange, les valeurs des éléments traces analysées sont plutôt fluctuantes pour les premiers prélèvements puis tendent à se stabiliser après 30min. Des anti-corrélations entre Ca et Al sont observables sur certains laitiers de fusion de la Figure 5.1 notamment pour le laitier 2 non tamisé et la fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$ du laitier 3.

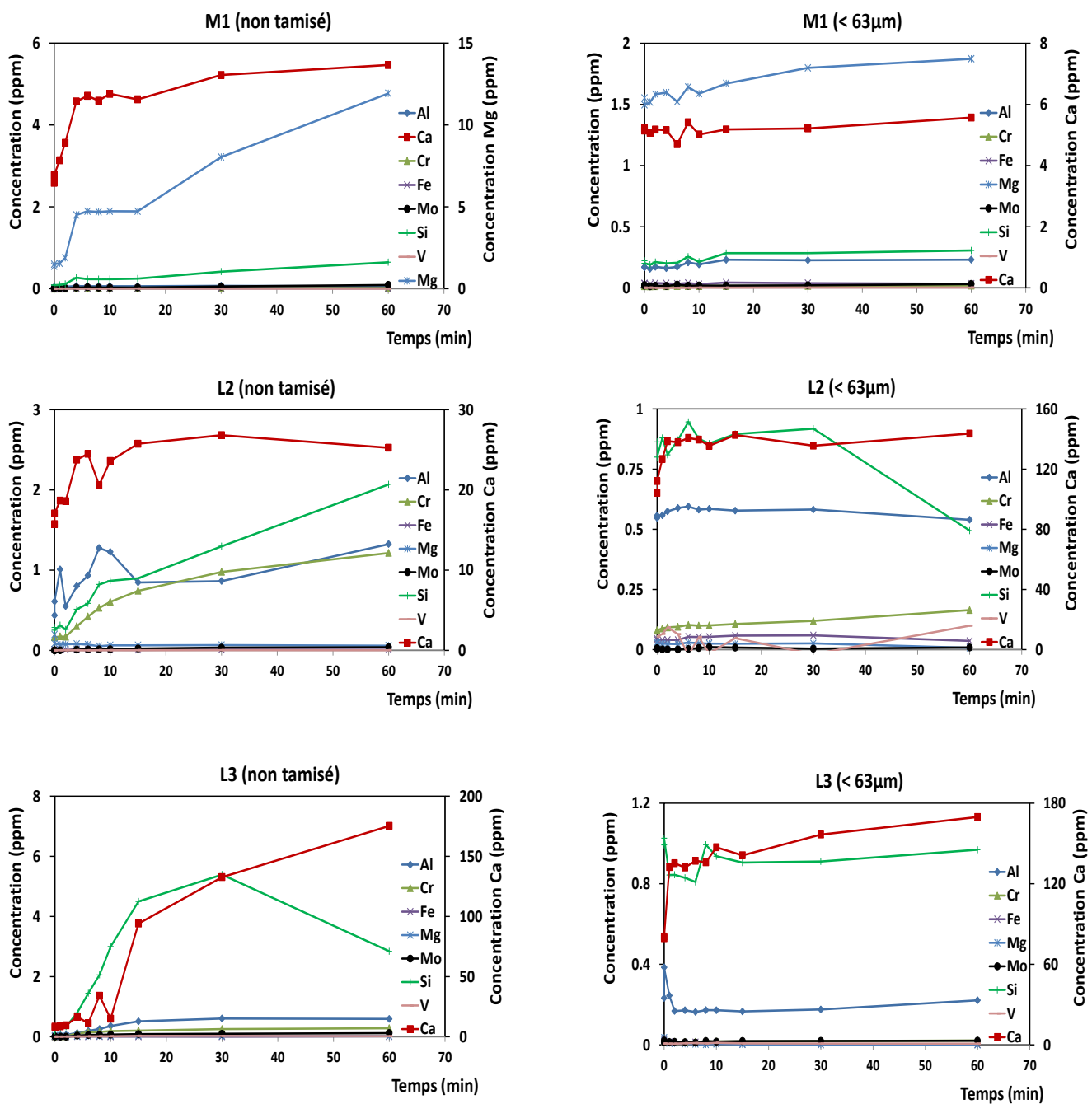


Figure 5.1 : Cinétique de relargage en métaux sur 1h lors des essais en batch sur les trois déchets tamisés et non tamisés.

Les analyses ICP-AES des essais en batch menés sur un mois révèlent que le calcium, élément majoritaire dans les laitiers de fusion, présente dans l'ensemble de fortes variations (Figure 5.2).

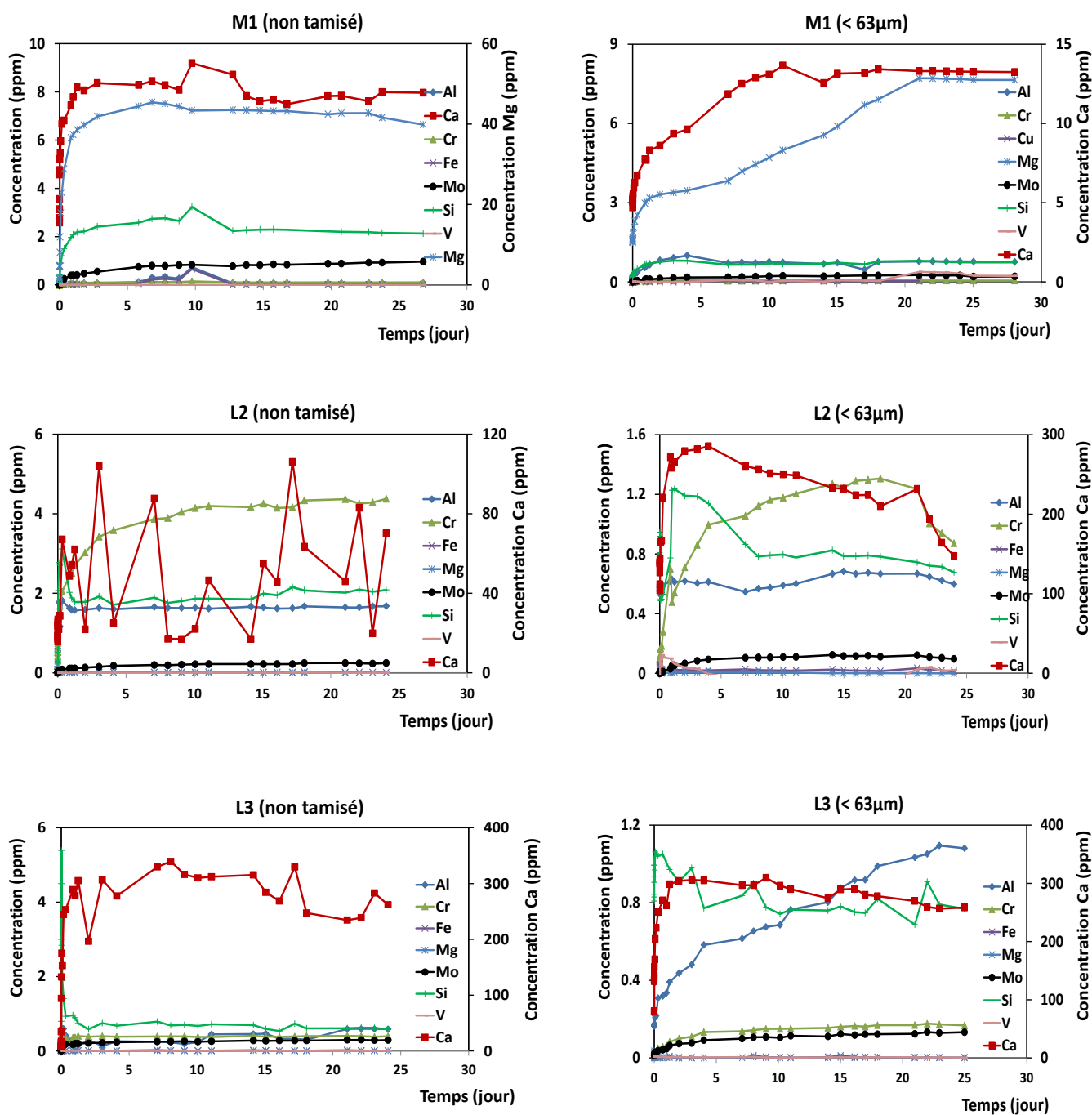
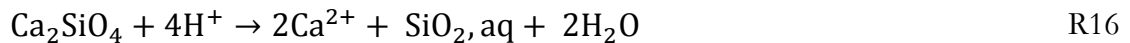


Figure 5.2 : Cinétique de relargage en métaux sur un mois lors des essais en batch sur les trois déchets tamisés et non tamisés.

La présence du calcium dans les lixiviats est due à la dissolution de la portlandite et des minéraux calciques de haute température détectés en DRX et au MEB, tels que les silicates calciques et la brownmillérite. Ceci est en accord avec les résultats de Huijgen & Comans (2006), qui démontrent dans leurs travaux que la portlandite et les silicates calciques sont

facilement lixiviés 48h après le début des essais en batch. Un constat similaire a été fait par Chaurand, et al. (2006) et De Windt, et al. (2011), qui rapportent une dissolution préférentielle de la chaux et de la larnite présentes dans les couches de surface altérées des grains lixiviés ce qui pourrait aussi expliquer l'abondance du calcium dans les lixiviats des essais en batch.

La larnite est un minéral instable à basse température en présence d'H₂O et libère par dissolution du Ca et Si dans la solution, suivant la réaction :



Sur les courbes du laitier L2 < 63 μm (Figure 5.2), le début de l'essai est marqué par une augmentation rapide de la concentration en silice le premier jour suivi d'une décroissance plus lente jusqu'au 7^{ème} jour des prélèvements puis d'une stabilisation relative après 10 jours. Qualitativement, cette observation correspond à un comportement typique des minéraux de clinker (ciment) lorsqu'ils sont mis dans de l'eau : les phases à base de silicate calcique comme la larnite se dissolvent rapidement et dès lors que la sursaturation vis-à-vis des CSH est atteinte la teneur en silice décroît.

Toujours sur la Figure 5.2, trois types d'évolution de la teneur en solution des éléments métalliques peuvent être distingués :

- une augmentation rapide dans les premières heures, plus lente ensuite, suivie d'une stabilisation à une valeur plateau en fin de réaction ; c'est le cas du calcium (plateau à environ 300 ppm, sur L3 non tamisé) du chrome (300 ppb) et du molybdène (100 ppb) ;
- une augmentation rapide sur la première heure, suivie par une diminution et une stabilisation au bout de quelques heures, à un niveau faible mais significatif ; c'est le cas de la silice et de l'aluminium. Par exemple, sur le laitier de fusion L2, le silicium monte au-dessus de 3 ppm dans la fraction non tamisée et au-dessus de 1 ppm pour la fraction < 63 μm en 30 minutes mais décroît en quelques heures et se stabilise autour de 2 et 0,6 ppm dans la suite de la réaction. Le vanadium montre également un léger pic de concentration (L2 < 63 μm) mais à des teneurs beaucoup plus basses (pic autour de 20 ppb). Ce type d'évolution non monotone ne s'observe pas sur tous les matériaux testés : (i) il est possible que dans certains cas le pas d'échantillonnage ait été trop large pour capter ce pic de concentration qui se situe en tout début de réaction, (ii) la cinétique de dissolution rapide de la fraction fine (< 63 μm) en raison de la surface spécifique élevée des grains a pu aussi masquer certains pics ;
- une stagnation à des valeurs très faibles, 10 ppb ou moins, sans tendance évolutive nette ; c'est le cas de Fe, Mg, Mn, Ni, Cu, Zn, ainsi que de Mo.

Les évolutions observées pendant ces expériences en batch sont assez comparables dans les grandes lignes, pour les laitiers de fusion, à celles que De Windt, et al. (2007), ont obtenues et discutées en détail sur un laitier BOF (pour "Basic Oxygen Furnace", laitier de conversion de fonte en acier). Bien qu'issu d'une filière différente, ce laitier a une composition minéralogique similaire à celle des laitiers de fusion étudiés, l'assemblage minéral primaire étant dans les deux cas constitué de larnite, brownmillérite, et wustite magnésienne. Ces trois minéraux de haute température sont instables en condition ambiante et en présence d'eau et tendent à se dissoudre, mais leurs cinétiques de dissolution sont très contrastées (De Windt et al, 2007) : celle du silicate calcique est de loin plus rapide que celle de la brownmillérite, et celle de la wustite est la plus lente. La dissolution rapide du silicate calcique explique l'augmentation conjointe de Ca et Si en début des essais batchs. De même, l'évolution de l'aluminium traduit la dissolution plus lente de la brownmillérite, qui libère également du fer, directement à l'état oxydé. Le magnésium a pour seul porteur primaire majeur la wustite qui se dissout encore plus lentement et libère aussi du fer, qui est par contre à l'état réduit (Fe^{+2}).

Les teneurs en chrome du laitier 2 sont plus élevées que dans les autres déchets. Ses valeurs moyennes atteignent 5 ppm pour la fraction non tamisée et sont inférieures à 2 ppm pour la fraction tamisée ($< 63 \mu m$). Pour le laitier L3, plus récent, les valeurs du Cr restent en dessous de 1 ppm et ce, pour les fractions tamisées ou non. Chaurand, et al. (2006), ont montré dans leurs travaux que le chrome contenu dans les laitiers (BOF slags) est sous sa forme trivalente, donc moins mobile et moins toxique, et reste sous cette forme pendant les phases de lixiviation ou lors du vieillissement naturel des laitiers.

Les faibles teneurs mesurées en fer dans l'ensemble des lixiviats batchs seraient liées à la non solubilité des oxydes de Fe-Ca (Huijgen & Comans, 2006). Ces phases porteuses de fer, bien que présentes à fortes teneurs dans les couches altérées des grains de laitiers et principalement dans la wustite (De Windt, et al., 2011), ne rendent pas le fer disponible à la lixiviation. La wustite étant souvent observée dans les analyses MEB elle peut contrôler le faible relargage du fer dans les eaux de lixiviation.

Les Figure 5.3 et Figure 5.4 illustrent les résultats des essais en batch respectivement sur l'évolution de la conductivité électrique et du pH pour les trois déchets non tamisés et leur fraction en dessous de $63 \mu m$.

La courbe de conductivité électrique du laitier L3 (Figure 5.3) est nettement au-dessus de celles des déchets M1 et L2. Elle varie entre 3 et 4 mS.cm^{-1} alors que pour les autres laitiers elle est inférieure à 2 mS.cm^{-1} . Ceci peut s'expliquer par le fait que le laitier L3 est un laitier de fusion très récent qui date de seulement six mois au moment des prélèvements sur le terrain. Par ailleurs, les écarts sont quasi-négligeables entre les courbes du laitier L3 et celles des déchets M1 et L2 pour les variations de conductivité de la fraction $< 63 \mu m$ (Figure 5.3).

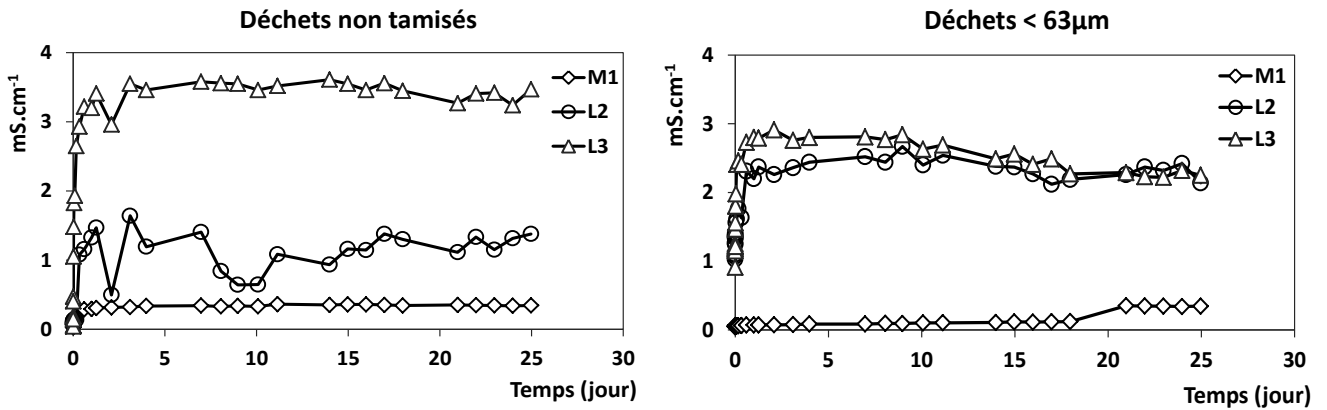


Figure 5.3 : Évolution de la conductivité électrique lors des essais en batch sur les trois déchets non tamisés et tamisés (précision $\pm 0,5 \%$).

Les laitiers de fusion (tamisés ou non) ont un pH basique assez caractéristique qui reste globalement stable sur toute la durée de l'essai (Figure 5.4). Ces valeurs élevées du pH dans les laitiers de fusion pourraient être dues à la dissolution des minéraux calciques notamment la chaux et la larnite. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature (e.g. De Windt, et al., 2011). Cependant, les valeurs du mélange M1 sont souvent en dessous de 10.

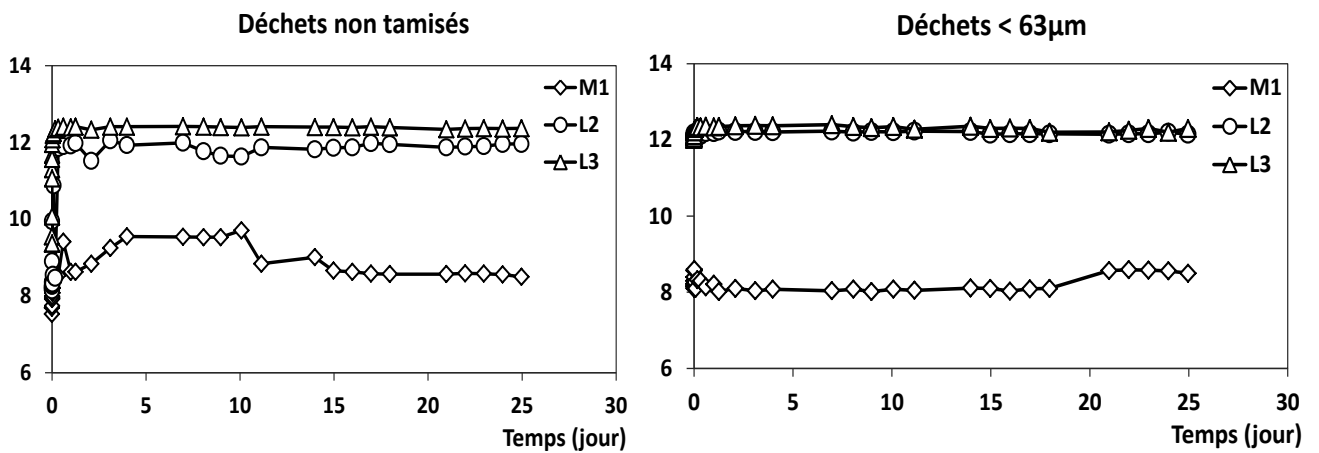


Figure 5.4 : Évolution du pH lors des essais en batch sur les trois déchets non tamisés et tamisés (précision $\pm 0,1 \%$).

Au vu des résultats précédemment commentés, il ressort que la dynamique de relargage en éléments métalliques des déchets sidérurgiques étudiés est à la fois contrôlée par le degré de solubilité de leurs phases porteuses mais aussi par le pH très basique des milieux d'étude. D'un point de vue qualitatif, la présence élevée de calcium, après dissolution des phases porteuses de Ca, augmente le pH des lixiviats et diminue la solubilité des éléments cationiques tels que Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{2+} mais en parallèle contrôle la présence des oxyanions comme MoO_4^{2-} et CrO_4^{2-} . Pour mieux comprendre l'évolution ultérieure de ces réactions, après un stade initial dominé par la dissolution, on peut faire appel à une approche thermodynamique.

5.1.2 Modélisation des équilibres chimiques avec ARXIM

Pour compléter les résultats développés ci-dessus, le code Arxim a été utilisé pour effectuer des calculs d'équilibres chimiques et identifier les phases minérales en saturation dans les eaux des essais batchs. Les calculs d'équilibre seront également effectués sur les eaux des lysimètres pour servir d'éléments de comparaison avec les résultats de calculs des lixiviats batchs.

5.1.2.1 Présentation du code ARXIM et définition du système de calcul

Le logiciel Arxim permet d'étudier les processus qui se déroulent dans les milieux géologiques en intégrant une approche thermodynamique. Il a été développé à l'Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE) en partenariat avec l'Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles (IFPEN) pour servir de "réacteur géochimique" dans les codes de transports réactifs de l'IFPEN mais peut être utilisé de façon autonome pour calculer la spéciation d'une eau, déterminer les équilibres multi-phases entre eaux et minéraux ou connaître l'évolution dynamique d'un système eau-minéraux.

Arxim, comme les programmes équivalents tels que PHREEQC, peut être utilisé de différentes façons pour comprendre la composition d'un lixiviât. On peut faire un calcul de spéciation de la solution aqueuse et obtenir les états de saturation, vis à vis de la solution, de tous les minéraux dont les constantes de dissolution ont été renseignées. On peut aussi, dans le cas où des minéraux apparaissent sursaturés vis-à-vis de la solution, calculer quels minéraux doivent cristalliser et en quelles quantités pour obtenir un assemblage multiphasique stable.

L'approche par spéciation est souvent utilisée mais, en cas de sursaturation d'un minéral qui se traduit par un rapport Q/K supérieur à 1 (où Q est le produit de solubilité dans la solution et K la constante de solubilité du minéral à l'équilibre), la valeur de ce rapport renseigne assez mal sur le degré réel de sursaturation de la quantité de minéral à précipiter pour atteindre l'équilibre. C'est dans ce cas qu'un calcul d'équilibre se révèle intéressant pour déterminer cette quantité. Les constantes de formation des espèces aqueuses et des minéraux ont été calculées suivant l'approche SUPCRT (Johnson, et al., 1992) à partir des données récemment mises à jour (Zimmer, et al., 2016) pour l'application de cette approche. Cette base de données est complétée par des constantes d'équilibre des espèces molybdate et chromate (complexes aqueux et sels) extraites de la base MINTAQ et par des données sur les minéraux de type CSH (Ca-Si-hydrates) de la base THERMODDEM (Blanc, et al., 2012).

Pour déterminer les équilibres chimiques impliqués lors des essais en batch, le programme Arxim a été utilisé avec les résultats d'analyses chimiques des solutions échantillonnées lors des expérimentations. Le système défini pour chaque calcul est composé d'éléments mesurés en quantité relativement élevée dans les déchets : Si, Al, Fe, Mg, Ca, Cr et Mo. Concrètement, ce système comporte les éléments chimiques sus-cités et pour chaque élément l'espèce de base qui lui est associée ainsi que sa teneur dans l'échantillon. Le milieu d'étude a été supposé en conditions relativement oxydantes. Les éléments Fe, Cr et Mo sont donc par conséquent dans leurs états oxydés soit respectivement Fe (III), Cr (VI) et Mo (VI).

Étant donné les teneurs assez faibles en anions mesurées dans les lixiviats et l'absence de données complètes sur les différents laitiers en chromatographie ionique, ce sont les concentrations des éléments analysés par ICP-AES qui ont été utilisées dans Arxim. Les calculs d'équilibres chimiques ont uniquement été effectués avec les résultats d'analyse des lixiviats des deux laitiers de fusion L2 et L3 ayant servi pour les expérimentations car ils contiennent plus d'éléments métalliques que le mélange 1. Aussi, compte tenu des résultats d'analyses élémentaires obtenus par ICP-AES, les calculs de spéciation et d'équilibres chimiques ont été effectués uniquement sur les essais en batch.

5.1.2.2 Résultats des calculs d'équilibres chimiques avec ARXIM

La dissolution des minéraux primaires libère du Si et Ca dans les solutions ce qui conduit à un taux de saturation proche de 1 vis-à-vis des minéraux calciques tels que la portlandite, le molybdate de calcium et les CSH. En milieu basique, la dissolution des silicates calciques est due à une attaque nucléophile des ions hydroxydes sur les liaisons entre oxygènes pontants et cations formateurs. Les constituants du minéral passent alors en solution avec un rapport stœchiométrique identique à celui du minéral initial. La dissolution est dite congruente ou stœchiométrique (Touray, 1980) et le demeure tant qu'aucune phase secondaire n'est formée.

Les principaux résultats des calculs de spéciation des analyses chimiques montrent des tendances à la dissolution mais uniquement d'un point de vue thermodynamique sans prendre en compte les aspects cinétiques discutés plus haut. Ils mettent en évidence que la teneur en molybdène dans les eaux de lixiviation des essais batchs est probablement contrôlée par la solubilité de la powellite ou molybdate de calcium (CaMoO_4). Les éléments proches de la saturation, c'est-à-dire dont l'écart à l'équilibre est faible, dans le laitier L2 tamisé ou non, sont l'hématite, le corindon, la magnésioferrite, la brucite et le spinelle (Figure 5.5 et Figure 5.7). L'indice de saturation renseigné en ordonnée sur ces figures correspond au log de Q/K.

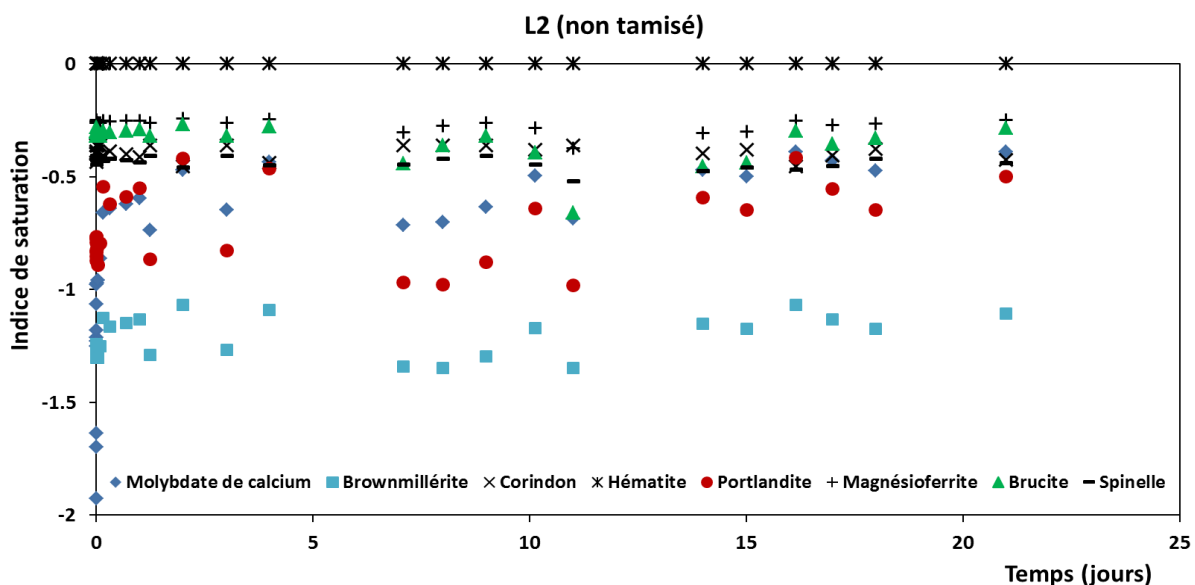


Figure 5.5 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L2 non tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.

Pour atteindre l'équilibre, il faut précipiter environ 4.10^{-04} moles par litre de solution (Figure 5.6) de CSH18 $[Ca(1,8)Si(1)H(3,6)O(5,6)]$. De même, très peu de moles d'hématite et d'hydrotalcite sont nécessaires pour que l'équilibre de la solution soit atteint vis-à-vis de ces minéraux. L'hydrotalcite est un silicate de magnésium hydraté qui pourrait contrôler, de façon indirecte, la teneur en Mg dans la solution en plus de celle de Si.

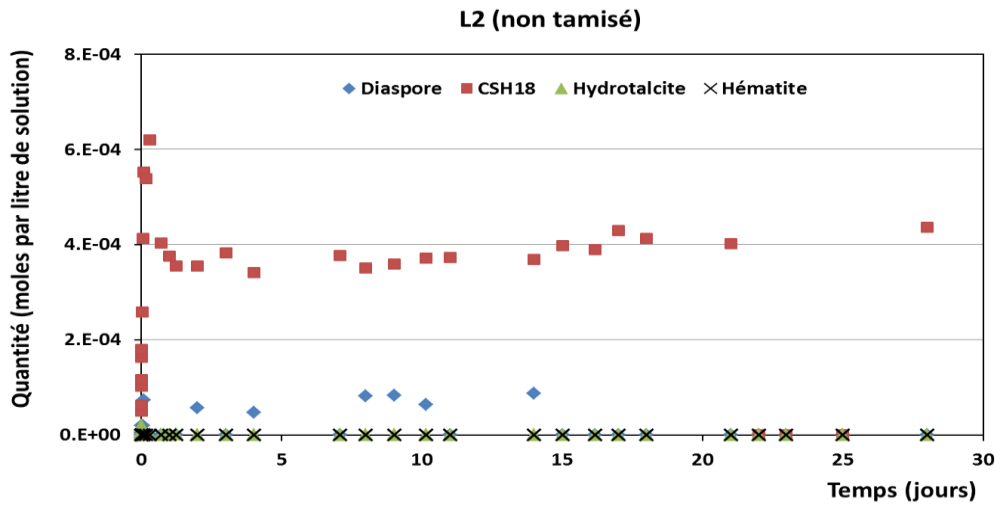


Figure 5.6 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L2 non tamisé.

Les calculs à l'équilibre du laitier 2 non tamisé (Figure 5.5) montrent que la brownmillérite est loin de la saturation ce qui signifie que ce minéral va tendre à se dissoudre dans la solution. Dans la fraction fine de ce laitier (Figure 5.7), le diaspore qui est un hydroxyde d'aluminium est proche de la saturation. Les quantités de minéraux à précipiter sont plus faibles pour le laitier L2 $< 63 \mu m$ en comparaison avec le même laitier non tamisé. Les quantités sont aussi très faibles pour l'hydrotalcite et l'hématite (Figure 5.8).

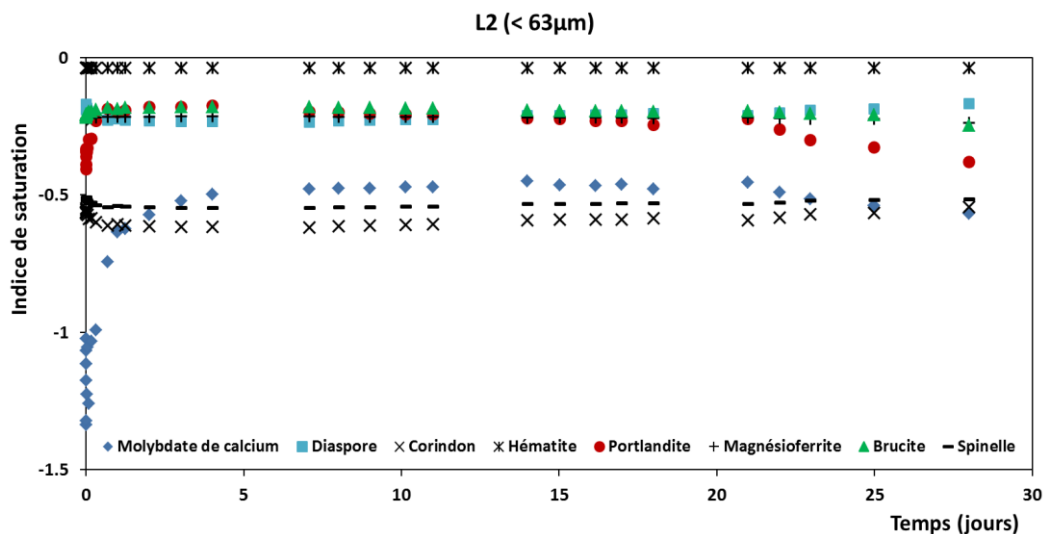


Figure 5.7 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L2 tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.

Le spinelle présent dans les laitiers est un minéral anhydre de haute température. Il est instable sur le plan thermodynamique d'où son faible indice de saturation par rapport aux autres minéraux du laitier L2 < 60 µm (Figure 5.7).

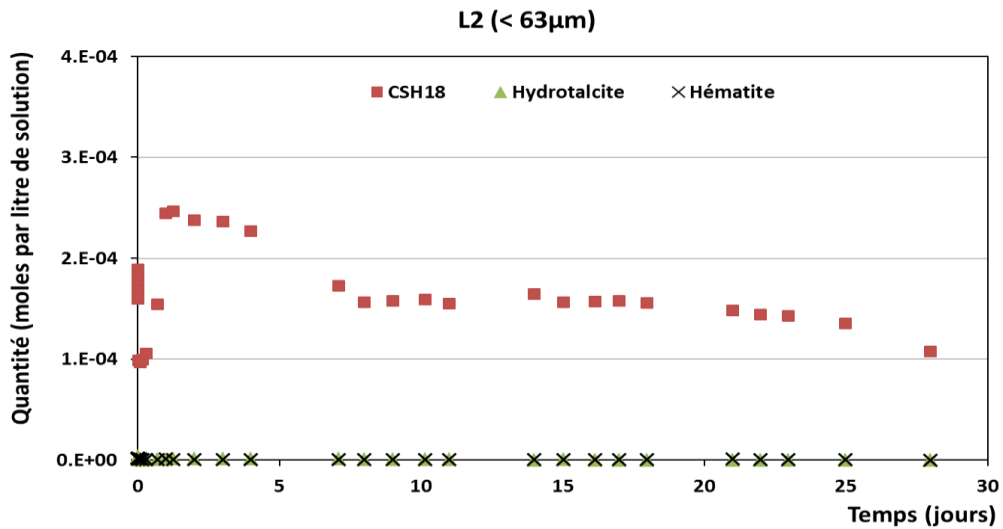


Figure 5.8 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L2 tamisé.

Dans les lixiviats batchs du laitier L3 (tamisé ou non), la tendance à la précipitation est légèrement plus importante comparativement au laitier L2. Elle concerne notamment la portlandite, la brucite, la magnésioferrite, la powellite ou molybdate de calcium et la gibbsite dans le laitier non tamisé (Figure 5.9) avec également du diaspore dans la fraction en dessous de 63 µm (Figure 5.11). La magnésioferrite, qui est aussi un spinelle, a une cinétique de précipitation peu favorable.

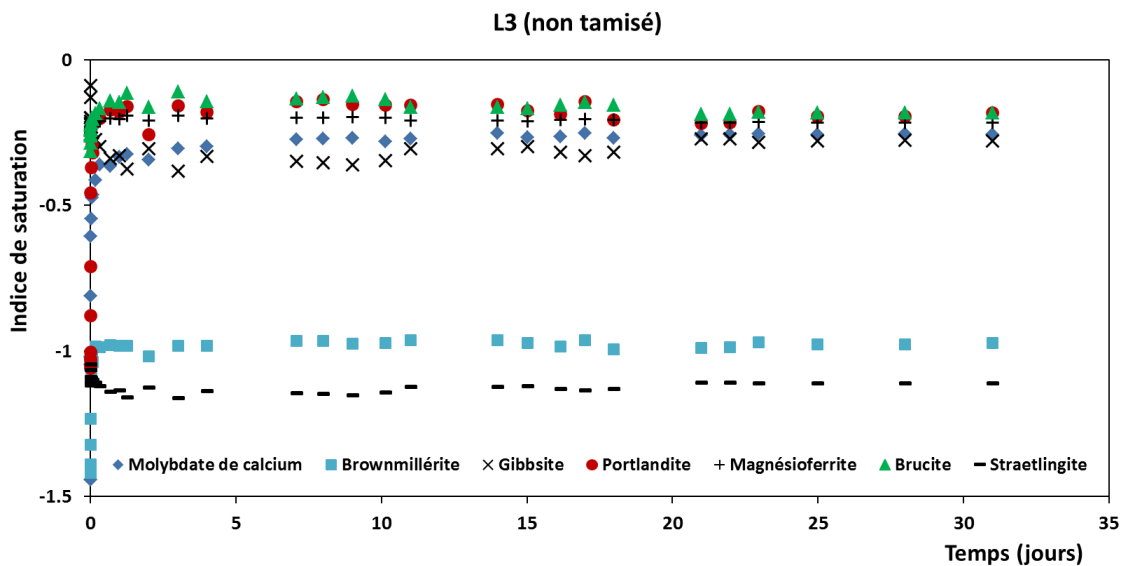


Figure 5.9 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L3 non tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.

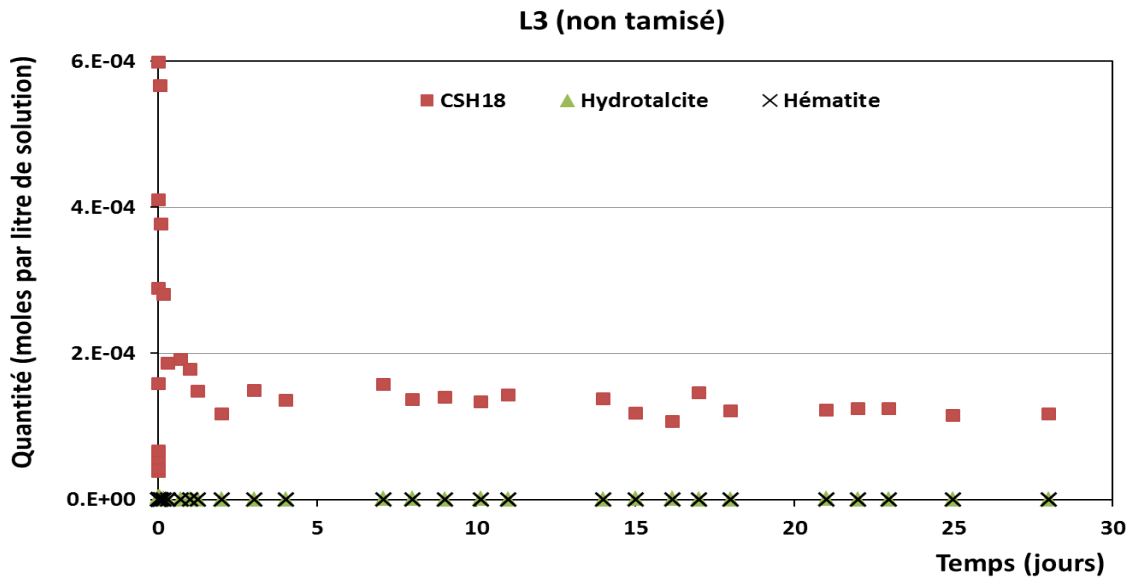


Figure 5.10 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L3 non tamisé.

L'analyse de la Figure 5.11 met en évidence que les teneurs en Al, Mg, Fe dans les solutions pourraient être contrôlées par la précipitation des hydroxydes de ces éléments (gibbsite, diaspore pour Al, brucite pour Mg et hématite pour Fe).

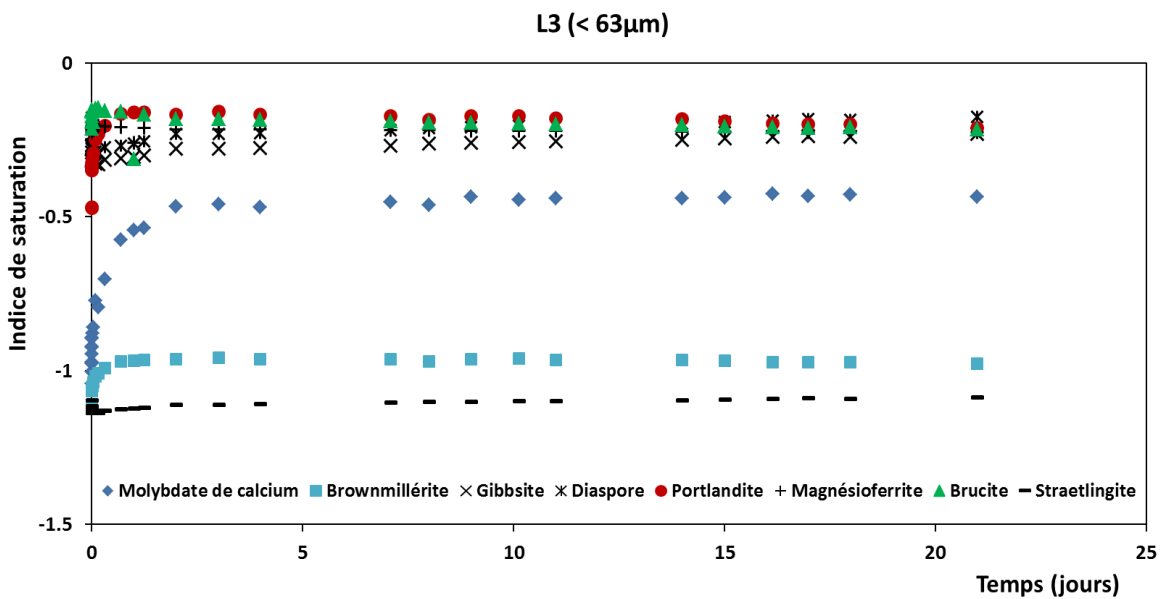


Figure 5.11 : États de saturation des minéraux du lixiviat batch du laitier L3 tamisé après calculs à l'équilibre avec ARXIM.

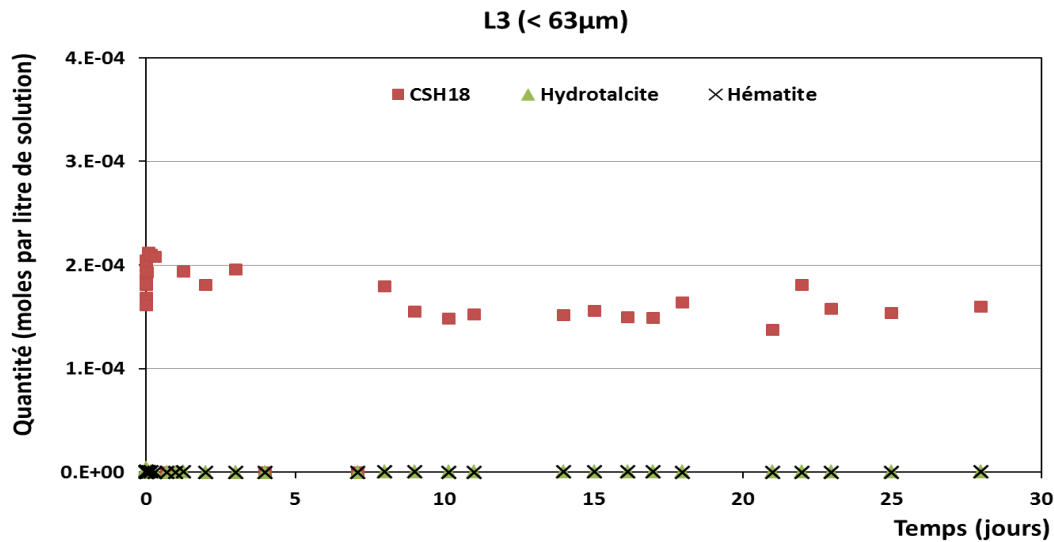


Figure 5.12 : Quantité de minéraux à précipiter pour atteindre l'équilibre pour le laitier L3 tamisé.

Des calculs d'équilibres chimiques ont également été effectués sur des prélèvements d'eaux des lysimètres présents sur le site d'étude (§ 1.5.1). Ils révèlent que les solutions sont légèrement saturées en vatérite (carbonate de calcium), powellite et CSH18. Pour celles saturées en vatérite, leur taux de saturation en calcite et dolomite reste faible.

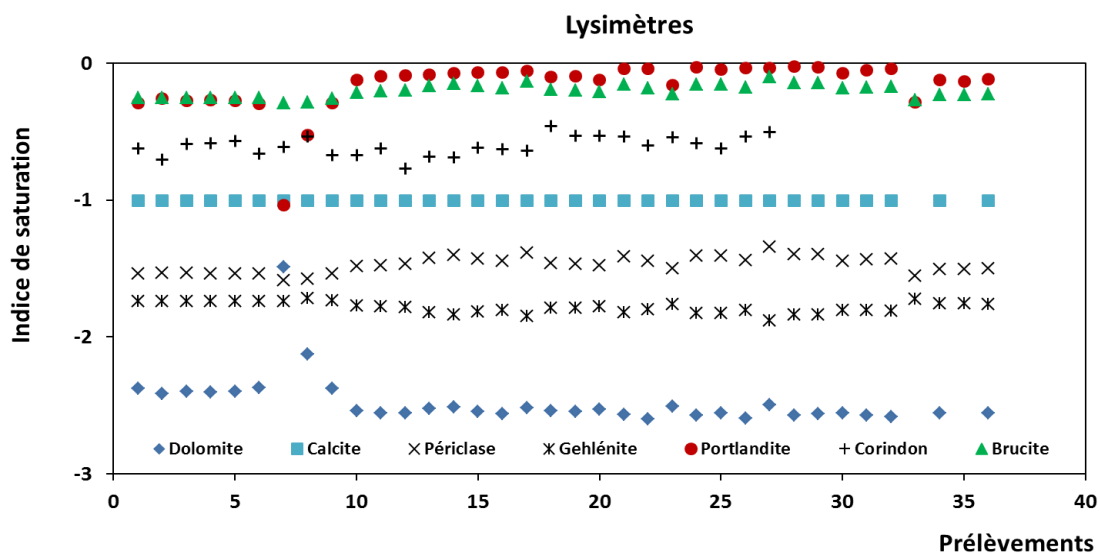


Figure 5.13 : États de saturation de la composition des lysimètres après calcul à l'équilibre avec ARXIM.

Les compositions des eaux des lysimètres sont proches de celles des laitiers de fusion. Elles sont caractérisées par la présence de plusieurs minéraux à base de calcium, de chrome, d'aluminium, de silice et une faible concentration en Fe, V, Cu, Zn, etc.

5.1.3 Essais sur un sol de jardin ouvrier

Des essais en batch ont également été menés sur un échantillon de sol de jardin ouvrier. L'objectif de cette expérimentation est de comprendre la façon dont se comporte le sol en dessous des laitiers une fois que celui-ci entre en contact avec les eaux de percolation en provenance du crassier. Autrement, on souhaite connaître dans quelle mesure ce matériau peut neutraliser les eaux de percolation du crassier, c'est-à-dire conduire à un abaissement du pH et de ses teneurs en oxyanions. C'est pour cela qu'on le fait réagir avec une eau d'équilibre préparée avec la fraction 5-2 mm du laitier L2. Environ 400 g de ce sol ont été introduits dans 4 L d'eau d'équilibre ainsi préparée pour une quantité prélevée de 20 ml par prise. L'échantillon de sol utilisé n'a pas été tamisé avant les essais en batch.

L'idée d'étudier la cinétique d'évolution du sol de jardin ouvrier avec une eau d'équilibre du laitier L2 est venue sur le tard. De fait, il n'existe pas de données sur la caractérisation de ce matériau notamment d'un point de vue minéralogique.

La méthodologie expérimentale utilisée est la même que pour les essais en batch des trois déchets M1, L2 et L3. Le pas de temps utilisé est aussi identique excepté que l'essai n'a duré que huit jours (Figure 5.15). Les résultats d'analyse obtenus par ICP-AES montrent d'importantes fluctuations pour le calcium sur les 15 premières minutes puis sa courbe devient croissante. Celle de la silice augmente rapidement suivant une pente croissante. Les teneurs en chrome de l'eau d'équilibre du laitier L2 sont plus élevées que celles du sol JO d'où cette légère baisse au début de l'essai (Figure 5.14).

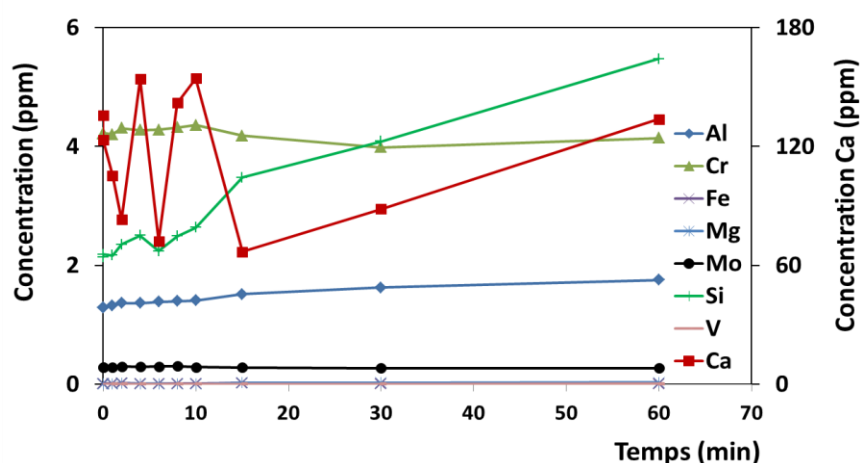


Figure 5.14 : Cinétique de relargage en métaux sur 1h lors des essais en batch sur un sol de jardin ouvrier non tamisé.

L'augmentation de la silice au début des prélèvements évolue vers un retour à l'équilibre au bout de deux jours. Il en est de même pour la baisse du chrome et de l'aluminium qui tendent vers une quasi-stabilisation à partir du deuxième jour. Les éléments traces contenus dans l'eau d'équilibre du laitier 2 se sont en effet mis en équilibre avec les minéraux du sol d'où cette tendance linéaire. Dans le cas du calcium, l'allure de sa courbe laisse à penser que celui-ci s'est

précipité le deuxième jour. Toutefois, une légère tendance à la hausse est observable le cinquième jour de l'expérimentation pour cet élément.

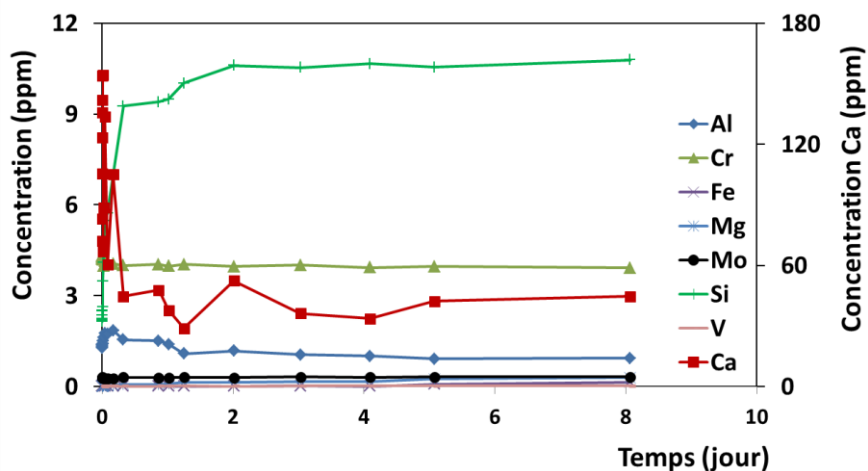


Figure 5.15 : Cinétique de relargage en métaux pendant une semaine lors des essais en batch sur un sol de jardin ouvrier non tamisé.

Les Figure 5.16 et Figure 5.17 ci-dessous montrent les variations de la conductivité électrique et du pH respectivement pour l'eau d'équilibre issue du laitier 2 et le jardin ouvrier non tamisé. Pour ce dernier, les courbes sont plutôt descendantes étant donné que le sol est moins chargé en éléments métalliques que les déchets sidérurgiques.

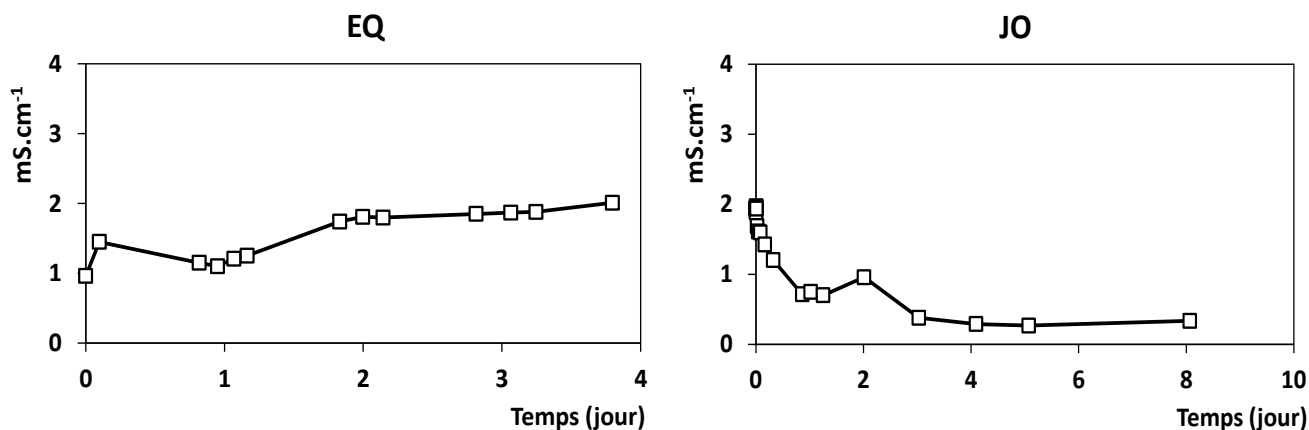


Figure 5.16 : Évolution de la conductivité électrique lors de la préparation de l'eau d'équilibre (EQ) avec le laitier L2 et pendant les essais en batch sur un sol de jardin ouvrier (JO) non tamisé (précision $\pm 0,5 \%$).

La figure ci-dessous met en évidence, en toute logique, un abaissement progressif du pH en fonction du temps. Néanmoins, cet abaissement qui apparaît relativement faible peut-être dû au rapport eau/roche élevé et donc à une capacité de neutralisation de l'eau du laitier par le sol qui soit épuisée. Un essai de percolation en colonne aurait peut-être permis d'étayer cette hypothèse et de compléter les observations faites en batch sur ce matériau.

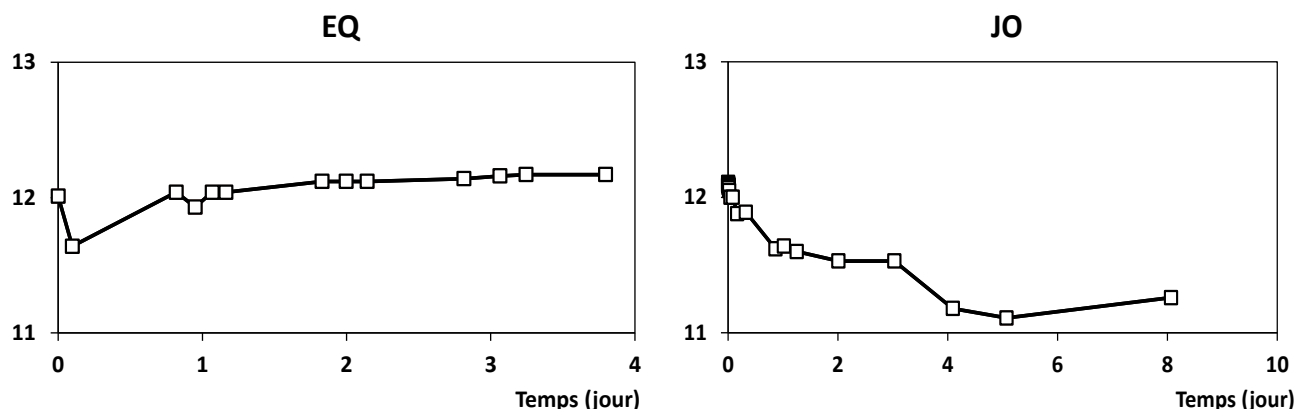


Figure 5.17 : Évolution du pH lors de la préparation de l'eau d'équilibre (EQ) avec le laitier L2 et pendant les essais en batch sur un sol de jardin ouvrier (JO) non tamisé (précision $\pm 0,1$ %).

En résumé, si on considère l'hypothèse précédente selon laquelle le sol de jardin ouvrier a des caractéristiques semblables à celles du sol autochtone situé en dessous du crassier, il ressort de cet essai batch qu'une fois que l'eau de lixiviation, en provenance des horizons supérieurs, entre en contact avec ce sol elle s'enrichit en silice mais s'épuise en calcium et faiblement en aluminium. Dans l'ensemble, la baisse de pH observée est faible. La solution du technosol reste donc basique.

5.2 Expérimentations en colonne

Les expérimentations sur les colonnes de déchets reconstituées portent dans un premier temps sur des essais de traçage avec du NaCl sur les billes de verre (milieu homogène) comparés avec un substrat fait de laitiers de fusion (milieu hétérogène). Ensuite, les essais ont été conduits sur des déchets tamisés, en conditions saturée et non saturée, avec injection d'une suspension de laitiers. Enfin, des simulations d'apports de pluie ont été réalisées sur les déchets non tamisés uniquement en zone non saturée. L'effet de l'augmentation de la force ionique sur la mobilisation des particules a également été étudié.

5.2.1 Essais de traçage en créneau sur des billes de verre

Les essais en colonne avec traceur (NaCl, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$) ont été effectués dans un premier temps sur des billes de verres ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) pour valider le dispositif expérimental. Elles ont préalablement été rincées à l'eau ultra-pure puis séchées à l'étuve à 60°C pendant 48h. L'essai avec les billes de verre servira de référence en comparaison aux essais sur les laitiers. Pour ce faire, deux injections en créneau correspondant au $2/3$ du volume des pores de la colonne une fois remplie ont été réalisées. Entre les deux créneaux, de l'eau ultra-pure équivalente à un volume poral a été injectée. L'expérimentation a été conduite en conditions saturée (ZS) et non saturée (ZNS).

Sur la Figure 5.18, les concentrations mesurées en sortie (C) rapportées à la concentration initiale de NaCl injectée (C_0) sont renseignées en ordonnées tandis que l'axe des abscisses correspond au volume d'échantillon récupéré en sortie (V) rapporté au volume des pores (V_0), c'est-à-dire le volume d'eau dans la colonne pleine. Elle a été remplie par couches successives d'environ 2 cm puis compactée à sec. Le débit de la pompe est de $14 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ soit une vitesse de Darcy de $0,36 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Le temps nécessaire à l'obtention du régime permanent, soit $0,2 V_0$ (§ 3.8.3.5), a été pris en compte pour le traçage de la courbe d'élu-tion.

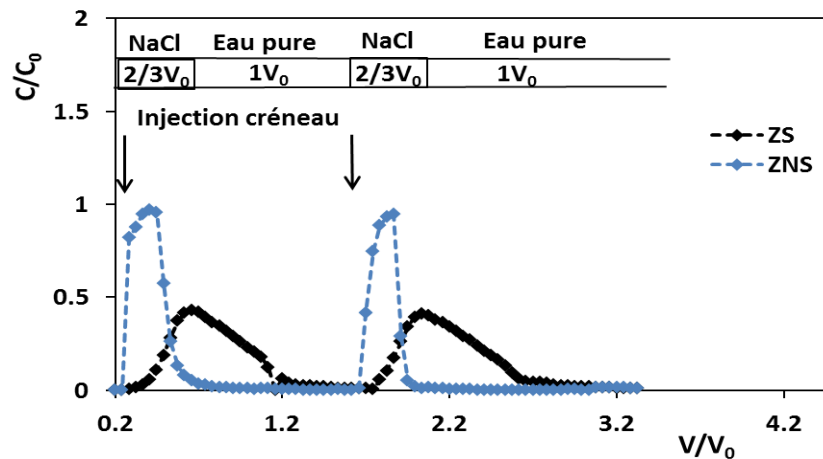


Figure 5.18 : Courbes d'élu-tion du NaCl ($0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) sur des billes de verre en conditions saturée (ZS) et non saturée (ZNS).

Globalement, les courbes de percée montrent de faibles dispersivités au passage du créneau dans les billes de verre (Figure 5.18). Les amplitudes du signal sont assez nettes et les hauteurs de pics reproductibles d'un créneau à l'autre. Environ la totalité du traceur injecté est récupérée en sortie dans le cas de la zone non saturée. En revanche, la hauteur des pics est proche de 0,5 dans la zone saturée. L'étalement du signal de sortie dans la zone saturée est dû à la dispersion de celui-ci par le milieu poreux. Dans le milieu ZNS, le traceur parcourt plus rapidement la colonne probablement en suivant les chemins d'écoulements préférentiels de hautes perméabilités et de faibles dispersivités. Ces chemins préférentiels sont à l'origine du retard de la courbe du ZS par rapport à celle du ZNS. Ce retard peut être facilité par la distribution homogène des pores dans le substrat constitué de billes de verre (Predelus, et al., 2014). Les valeurs de pH mesurées pour cet essai varient entre 5 et 8.

Une dissymétrie des courbes est observée malgré la granulométrie homogène du substrat ce qui, normalement, permet d'éviter des irrégularités dans la distribution des pores.

5.2.2 Essais de lessivage en créneau sur le laitier N°2

Cette expérimentation est semblable à celle présentée ci-dessus à la différence que l'injection du traceur est précédée d'un lessivage d'un volume poral d'eau d'équilibre. L'essai a uniquement été effectué sur le laitier L2 choisi en raison de ses caractéristiques (laitier de fusion, vieillissement). Le but est d'évaluer le degré de dispersion des laitiers qui constituent un substrat hétérogène. Deux créneaux de NaCl ($0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) correspondant à $2/3$ du volume des pores V_0 ont été injectés sur la fraction 2-1 mm du dit laitier. L'eau équilibrée utilisée a été

préparée avec la fraction 5-2 mm du même laitier. Les essais ont été menés de façon simultanée en ZS et ZNS avec un débit d'injection identique à celui utilisé pour l'essai avec les billes de verre soit $Q = 14 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons récupérés en sortie de colonne ont été analysés en ICP-AES et leurs courbes d'élution sont présentées sur la Figure 5.19. Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent a également été pris en compte.

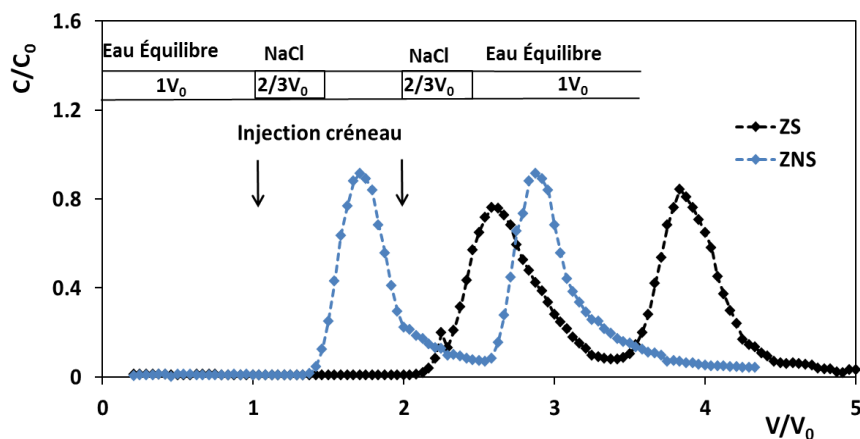


Figure 5.19 : Évolution de la concentration en NaCl sur le laitier N°2 en zones saturée (ZS) et non saturée (ZNS).

Sur la Figure 5.19, la légère asymétrie entre les deux courbes pourrait être attribuée à l'hétérogénéité granulométrique et spatiale du laitier. Globalement, les hauteurs des pics sont supérieures à 0,8 dans les deux milieux mais sont du même ordre de grandeur et proche de 1 pour les pics des créneaux en ZNS. Ainsi, la courbe du ZS apparaît légèrement plus dispersée que celle du ZNS. Les courbes d'élution du NaCl sont dans l'ensemble dissymétriques en amplitude et en étalement et davantage marquées dans la ZS. Dans la ZNS, les courbes sont composées d'une partie croissante où la concentration de NaCl dans la colonne augmente puis décroît rapidement avec une diminution plus lente dans la queue de la courbe. La fraction d'eau immobile dans les deux milieux peut donc être supposée faible (Le Binh, 2013).

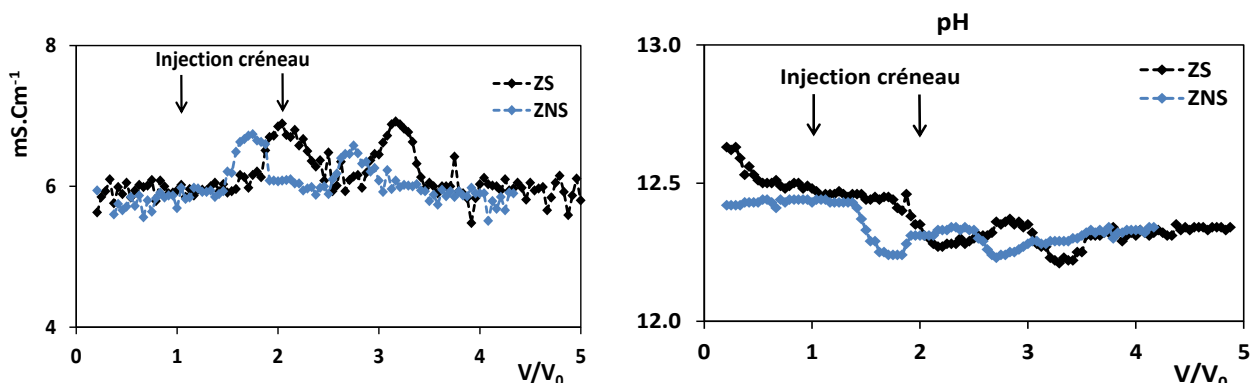


Figure 5.20 : Courbes de conductivité et pH après injection de NaCl ($0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) sur le laitier N°2 en zones saturée (ZS) et non saturée (ZNS) (précision conductivité $\pm 0,5 \%$, précision pH $\pm 0,1 \%$).

Les chemins d'écoulements préférentiels, plus actifs en ZNS, sont à l'origine du léger retard observé sur la courbe du ZS par rapport à celle du ZNS (Figure 5.20). La dispersivité longitudinale λ_L a également été déterminée en utilisant l'approche proposée par Fried & Combarous, 1971, et détaillée par Mesticou (2014). Selon cette approche, la valeur de la dispersivité calculée, notamment à partir de la courbe du ZS, est de 0,075 cm et démontre dans l'ensemble une faible dispersion dans le laitier.

5.2.3 Expérimentations avec des déchets tamisés en ZS et ZNS

La grande majorité des essais réalisés sur les déchets tamisés n'a pas été satisfaisante en particulier en zone saturée. En effet, l'utilisation des débits de pompe assez faibles ($14 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ou V_{Darcy} de $0,36 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$) pour être proche des conditions réelles de pluviométrie du site d'étude n'engendre pas un transport significatif des particules de laitiers dans les colonnes expérimentales aussi bien en conditions saturée que non saturée. Cette difficulté à mobiliser les particules est plus marquée dans la zone saturée où l'écoulement est ascendant. A cela s'ajoute la densité relativement élevée des déchets sidérurgiques comme énoncé plus haut et surtout leur faible teneur en fractions fines.

La Figure 5.21 illustre les résultats d'un essai réalisé sur un substrat formé par la fraction 2-1 mm du laitier 2 avec l'injection d'une suspension de laitiers fins (concentration de $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) réalisée à partir de l'eau d'équilibre issue du laitier 2 et de la fraction $< 63 \mu\text{m}$ du même laitier. L'injection a été réalisée en continu sur un total de $1,5 V_0$ avec un débit de pompe ajusté à $Q = 14 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le taux de restitution des particules en sortie a été estimé par intégration empirique de la turbidité en concentration. Les résultats montrent quelques variations de concentration à la fois en ZS et ZNS. Les fluctuations ont une allure plutôt croissante en zone saturée et semblent aléatoires en zone non saturée. Les graphes d'éluion et de pH en ZNS sont parfois au-dessus de ceux de la ZS. Sur la Figure 5.21, l'origine de l'axe des abscisses ne correspond pas au début de l'injection de la suspension mais plutôt à la sortie de la suspension à l'extrémité des colonnes (sans les $0,2 V_0$ pour atteindre le régime permanent).

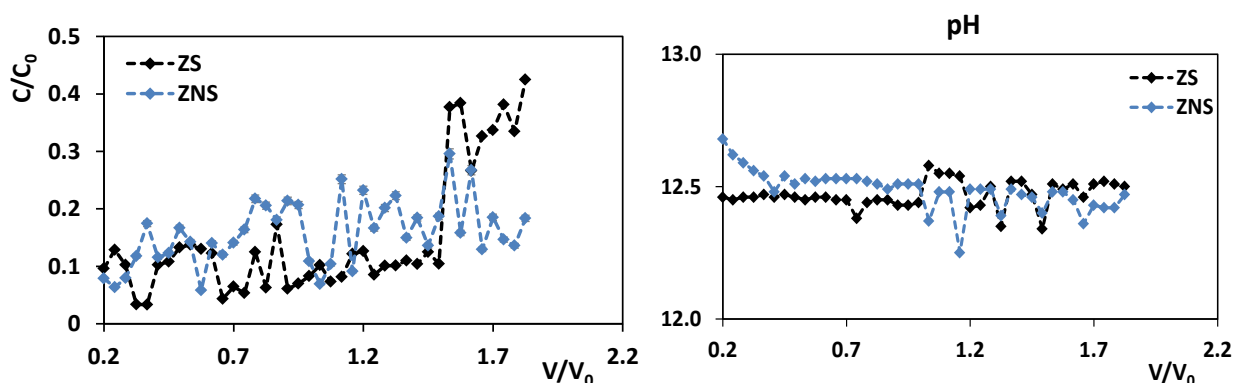


Figure 5.21 : Courbes d'éluion et de pH après injection d'eau d'équilibre en continu sur le laitier N°2 en conditions saturée (ZS) et non saturée (ZNS) avec C_0 la concentration en particules dans la solution injectée et C la concentration en particules dans le lixiviat.

Par ailleurs, on remarque qu'à environ $1,5 V_{\text{poral}}$, les concentrations en particules élues continuent d'augmenter en ZS et ZNS. La quantité de particules injectées étant faible, l'essai n'a pu être poursuivi jusqu'à l'obtention d'un palier dans les deux milieux. Il aurait été intéressant de reprendre cet essai sur plusieurs valeurs de V_{poral} afin de déterminer le taux de restitution des particules en sortie de la colonne.

L'importance des forces auxquelles sont soumises ces particules pendant leur traversée dans la colonne a été évaluée en utilisant les expressions des forces hydrodynamiques (F_{Hyd}), de gravité (F_G) ou d'attraction de van der Waals (F_{vdw}) décrites par Mesticou, (2014). L'auteur s'est basé sur les équations des rapports de forces auxquels sont soumis les particules en suspension de El Kawafi, 2010 selon lesquelles :

$$\frac{F_{\text{Hyd}}}{F_{\text{vdw}}} = \frac{192\mu u h^2}{H} \quad (21)$$

$$F_{\text{vdw}} = \frac{H d_p}{12 h^2} \quad (22)$$

$$\frac{F_G}{F_{\text{vdw}}} = \frac{2\pi(h d_p)^2 g(\rho_p - \rho_f)}{H} \quad (23)$$

$$\frac{F_{\text{Hyd}}}{F_G} = \frac{96\mu u}{\pi d_p^2 (\rho_p - \rho_f)} \quad (24)$$

avec H la constante de Hamaker (Israelachvil, 1985), μ la viscosité dynamique de la suspension en $[\text{M L}^{-1} \text{T}^{-1}]$, u la vitesse de l'écoulement exprimée en $[\text{L T}^{-1}]$, g l'accélération de la pesanteur en $[\text{L T}^{-2}]$, ρ_p et ρ_f les masses volumiques de la particule et du fluide en $[\text{M L}^{-3}]$, d_p le diamètre des particules et h la distance de séparation entre les particules en suspension et la surface du grain collecteur exprimé en $[\text{L}]$, c'est-à-dire la distance à partir de laquelle les forces de van der Waals augmentent par rapport aux forces de répulsion.

h_c est la distance critique évaluée à partir de l'équation (23). Elle correspond à la distance de séparation particules-collecteur associée au minimum d'énergie primaire et secondaire. Son ordre de grandeur est approché à partir du profil DLVO (Figure 2.12). Les distances de séparation sur la surface particule-collecteur sont supposées inférieures à 0,4 nm dans le minimum primaire, indépendamment de la force ionique de la solution, et varient entre 10 nm et 60 nm dans le minimum secondaire lorsque la force ionique varie entre 5,13 mM et 53,33 mM. Pour le cas d'étude, plusieurs valeurs de h_c ont été choisies (Tableau 5.2).

La constante de Hamaker évoquée par Flatt (2004), pour les forces de dispersion d'une suspension de ciment varie entre $4,55 \cdot 10^{-20}$ (Sakai & Daimon, 1997) et $1,68 \cdot 10^{-21}$ (Lewis, et al., 2000). Sur la base de ces travaux, la valeur de la constante déterminée par Lomboy, et al., (2011), par microscopie atomique sur les phases cimentaires hydratées dans l'eau, notamment pour les C_3S , est de $1,6 \cdot 10^{-20}$. C'est cette valeur qui est utilisée pour évaluer l'importance des forces hydrodynamiques et de gravité sur le transport des particules étudiées.

Tableau 5.2 : Estimation des forces hydrodynamiques, de van der Waals et de gravité

Débit (ml.min ⁻¹)	hc = 0,2 nm		hc = 30 nm		hc = 60 nm		$\frac{F_{Hyd}}{F_G}$
	$\frac{F_{Hyd}}{F_{vdw}}$	$\frac{F_G}{F_{vdw}}$	$\frac{F_{Hyd}}{F_{vdw}}$	$\frac{F_G}{F_{vdw}}$	$\frac{F_{Hyd}}{F_{vdw}}$	$\frac{F_G}{F_{vdw}}$	
14	1.12E-01	1.02E-12	1.12E-01	1.02E-12	1.12E-01	1.02E-12	1.07E+04
30	5.40E+03	2.29E-08	5.40E+03	2.29E-08	5.40E+03	2.29E-08	2.32E+04
50	3.60E+04	9.15E-08	3.60E+04	9.15E-08	3.60E+04	9.15E-08	3.84E+05

L'analyse des résultats du tableau démontre un écart important entre les forces de van der Waals et les forces hydrodynamiques lorsqu'on fait varier la distance de séparation critique et pour des vitesses d'écoulements élevées. Les forces hydrodynamiques et de gravité sont donc prépondérantes par rapport aux forces d'attraction ce qui traduit l'importance des effets mécaniques par rapport à la chimie lors de l'écoulement de l'eau à travers la colonne.

5.2.4 Expérimentations avec des déchets non tamisés en ZNS

Les expérimentations présentées dans cette section ont été menées uniquement en conditions non saturées (ZNS) afin de contourner la difficulté d'entraîner les particules dans la ZS. A défaut de mobiliser les particules fines injectées lors des expérimentations sur des laitiers tamisés, les essais ont été effectués sur des laitiers non tamisés. Un balayage rapide du substrat a été réalisé avec de l'eau d'équilibre suivi d'un drainage libre. Pour certains essais, cette eau de lixiviation a été filtrée (\emptyset des pores = 1 μ m) puis réinjectée dans le substrat au début des essais pour ne pas perturber son équilibre ionique.

Etant donné que la sortie des colonnes n'est pas équipée d'une pompe péristaltique, le régime d'écoulement est transitoire au début des essais. Des tests opérés sur plusieurs colonnes de différents laitiers permettent de supposer que le régime permanent est atteint après une injection de 20 % du volume des pores (§ 3.8.3.5). Pour faciliter la compréhension des courbes d'éluion, ces 0,2 V_0 ne sont pas visibles sur les axes des abscisses. Aussi, le temps $t = 0$ ne correspond pas à l'entrée des injections dans les colonnes mais à la sortie de l'écoulement. Sur la base des essais menés pour valider le dispositif, des faibles débits et au regard des caractéristiques de la colonne, la distribution de l'eau est supposée proche des conditions réelles.

5.2.4.1 Essais de répétabilité

Deux essais identiques ont été réalisés avec le mélange M1 et le laitier L2 en conditions non saturées. Des échantillons de chaque sol ont été testés pour évaluer la répétabilité du système. Les essais ont été réalisés en simulant deux apports de pluie successifs d'intensité 47 cm.h⁻¹ soit du même ordre de grandeur qu'un orage cévenol. La phase d'infiltration est suivie d'une pause correspondant à un drainage libre de l'eau contenue dans la colonne à l'arrêt de la pompe péristaltique. Le volume des pores calculé pour le mélange M1 est de 350 ml et celui du laitier L2 est de 260 ml pour une porosité respective de 45 % et 33 %.

Tableau 5.3 : Conditions expérimentales pour les essais de répétabilité

Paramètres	Mélange 1	Laitier 2
Vitesse de la pompe (ml.min ⁻¹)	30	30
Vitesse interstitielle (cm.h ⁻¹)	105	143
Densité apparente (g.cm ⁻³)	2,1	2,4
Porosité (%)	45	33
Teneur en eau initiale (m ³ .m ⁻³)	0,19	0,14
Volume poral (cm ³)	350	260
Perméabilité (cm.s ⁻¹)	5,3.10 ⁻²	8,8.10 ⁻²

Des prélèvements de 10 ml ont été effectués en continu avec l'échantillonneur automatique. Le taux de restitution des particules en sortie a été estimé par intégration empirique de la turbidité. Le temps de drainage est variable : 1h pour le premier drainage puis 2h pour le suivant. La Figure 5.22 montre les variations de concentration en particules éluées (mg.L⁻¹) en fonction du volume échantillonné V rapporté au volume des pores V₀.

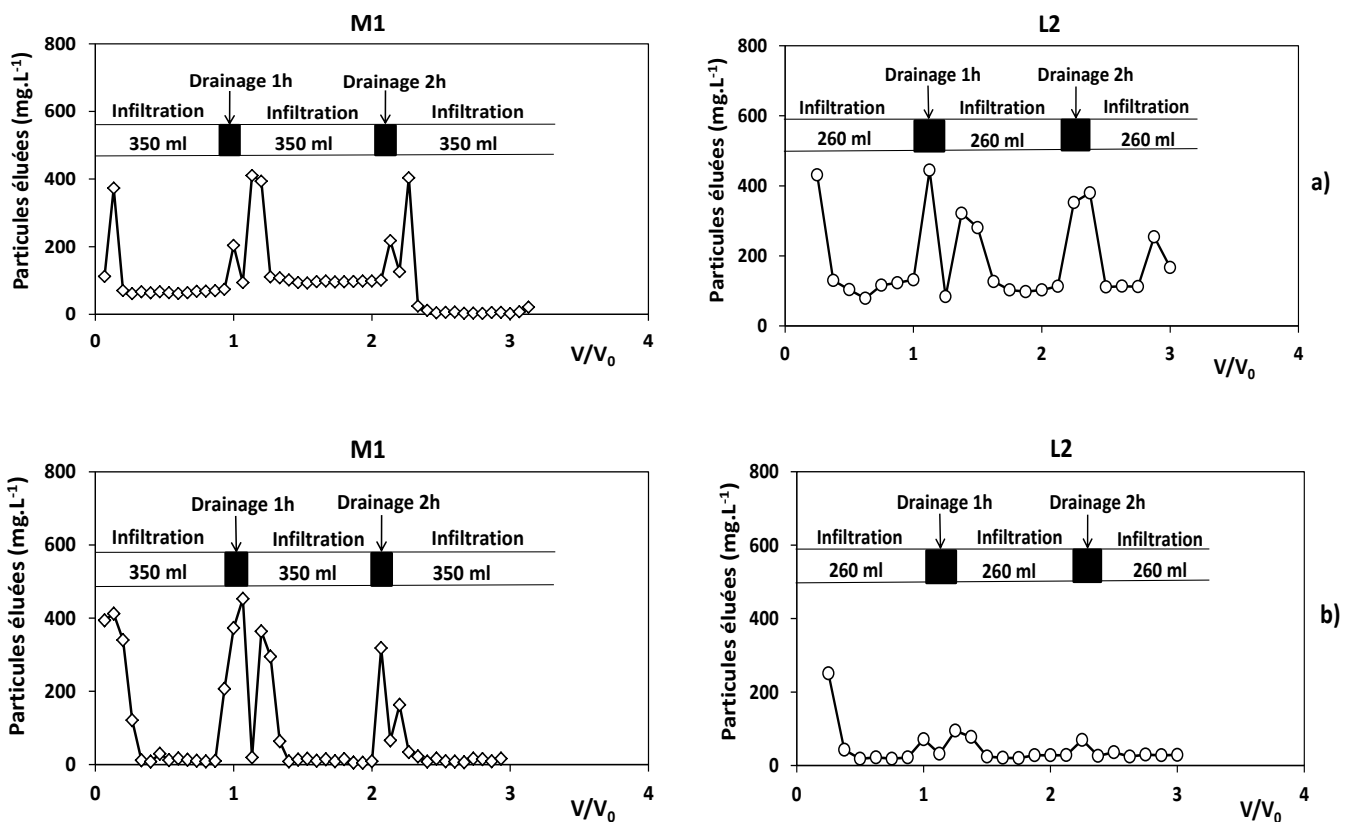


Figure 5.22 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur le mélange M1 et le laitier L2 avec a) et b) des essais de répétabilité : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).

Une décroissance rapide de la concentration en particules éluées est observable dès l'entrée de l'eau dans les colonnes (Figure 5.22). Cette chute correspond probablement aux particules de déchets accumulées à l'extrémité de la colonne en raison de leur densité, et qui sont lixiviées dès les premiers flux d'eau. Ensuite, la concentration particulaire reste faible mais stable puis augmente légèrement lors du premier temps de pause d'1h. Au début de la seconde infiltration, la courbe a une allure croissante puis chute à nouveau pour atteindre un palier semblable à la précédente décroissance. Ce phénomène est semblable à celui mis en évidence par Jacobsen, et al. (1997), sur les processus dynamiques impliqués dans la mobilisation des particules dans des colonnes de sol. L'hypothèse selon laquelle un ou plusieurs macropores auraient été bloqués, en raison de la théorie de filtration des particules mentionnée plus haut (§ 2.2.2.2), suivi d'un balayage vif au passage du prochain flux d'eau, semble être confirmée.

Le déplacement des interfaces air-eau à la fin de l'infiltration et au début du drainage favorise la mobilisation des particules. Pour le mélange M1 (Figure 5.22, essai "a"), l'amplitude des graphes d'élution et les concentrations en particules éluées sont quasi-similaires à la fin des infiltrations et au début des deux pauses de drainage (1h et 2h). Néanmoins, la distribution des particules reste variable pour les deux matériaux M1 et L2 mais aussi pour un même matériau d'un essai à l'autre. L'hétérogénéité granulométrique des laitiers semble favoriser une distribution aléatoire des particules mobilisées. Globalement, le mélange M1 qui a une porosité et une teneur élevée en particules fines relargue plus de grains que le laitier L2. Les concentrations de particules éluées, à la fin des cycles d'infiltration et au début du drainage, avoisinent 400 mg.L^{-1} pour les deux laitiers pour le premier essai. En revanche, lors du deuxième essai de répétabilité, les teneurs en particules des échantillons du laitier L2 sont presque en dessous de 100 mg.L^{-1} . L'essai M1 quant à lui est reproductible.

Les valeurs de pH sont comprises entre 8 et 12 pour le mélange M1 et oscillent autour de 12 pour le laitier L2 (Figure 5.23). Pour ce même mélange, la première phase de drainage provoque une nette élévation du pH au-dessus de 12 pour l'essai "a)" et une faible augmentation pour l'essai "b)" dont les valeurs sont proches de 10. Pour le second cycle de drainage, la tendance se confirme pour le mélange 1, essai "b)" tandis que le pH semble se stabiliser pour l'essai "a)". *A contrario*, pour le laitier L2, on note des valeurs de pH quasi-stables sauf après la première phase de drainage qui entraîne une chute du pH de 12 à 8 pour l'essai "a)". Les augmentations du pH dans le mélange 1 peuvent être attribuées à la dissolution des phases porteuses de magnésium (wustite, brucite) tandis que la baisse constatée pour le laitier L2 semble correspondre à une précipitation du calcium.

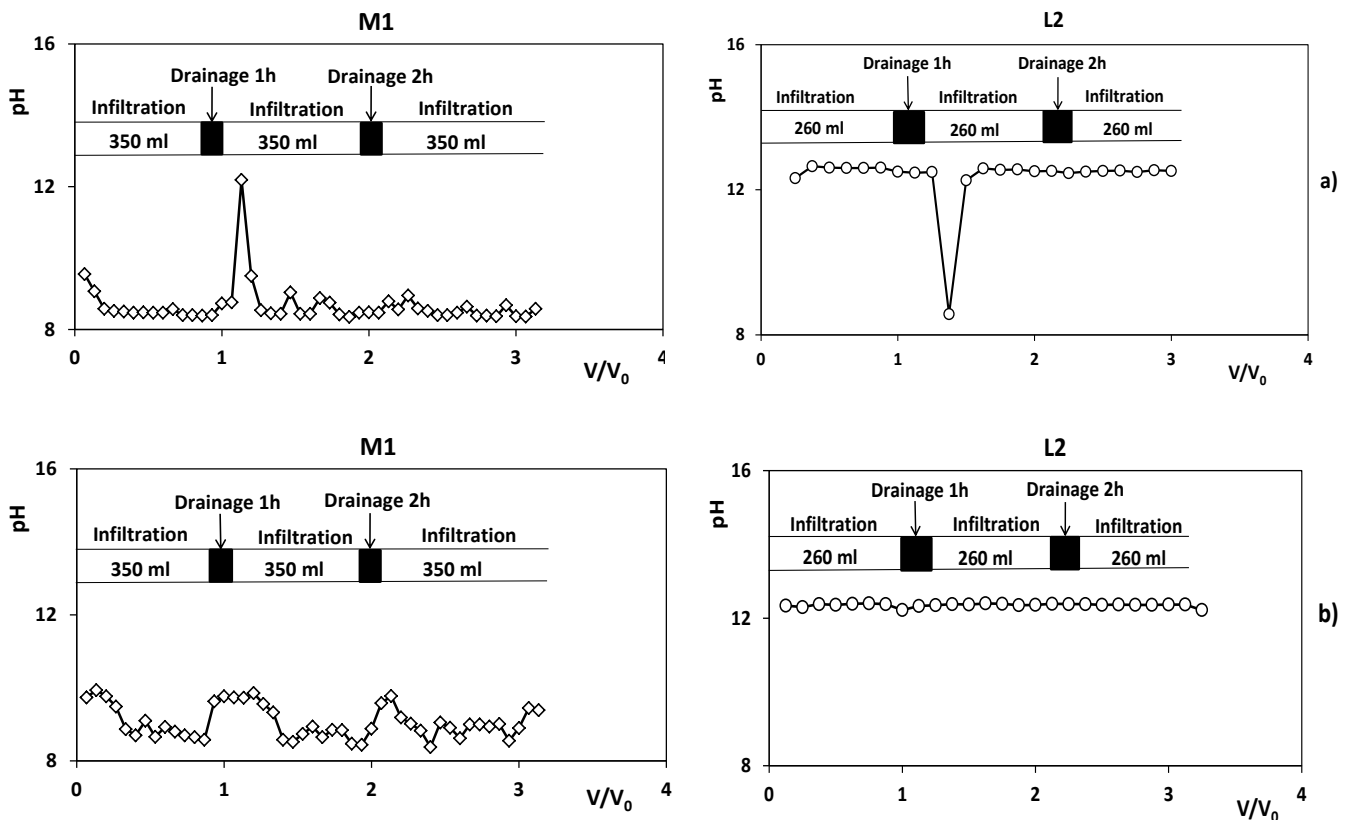


Figure 5.23 : Valeurs de pH après essais en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur le mélange M1 et le laitier L2 avec a) et b) des essais de répétabilité : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 0,1$ %).

Les résultats d'analyse en ICP-AES (Figure 5.24) montrent des teneurs élevées en Mg dans les lixiviats du mélange 1 : entre 35 et 115 ppm pour l'essai "a)" et entre 18 et 105 ppm pour le même essai répété dans des conditions expérimentales identiques "b)". On note une anti-corrélation entre Mg et Ca dont les valeurs sont légèrement plus faibles et peuvent atteindre 15 ppm. Outre ces deux éléments, le silicium est l'élément qui présente une abondance relative (< 3 ppm). Les teneurs en Mo (< 2 ppm) et Al, Cr (< 1 ppm) sont également non négligeables contrairement à celles de Fe et V qui sont en dessous de 0,1 ppm. D'une manière générale, les fortes variations observées pour Fe et V dans le mélange 1 et le laitier L2 sont liées à leurs valeurs proches des limites de détection de l'appareil.

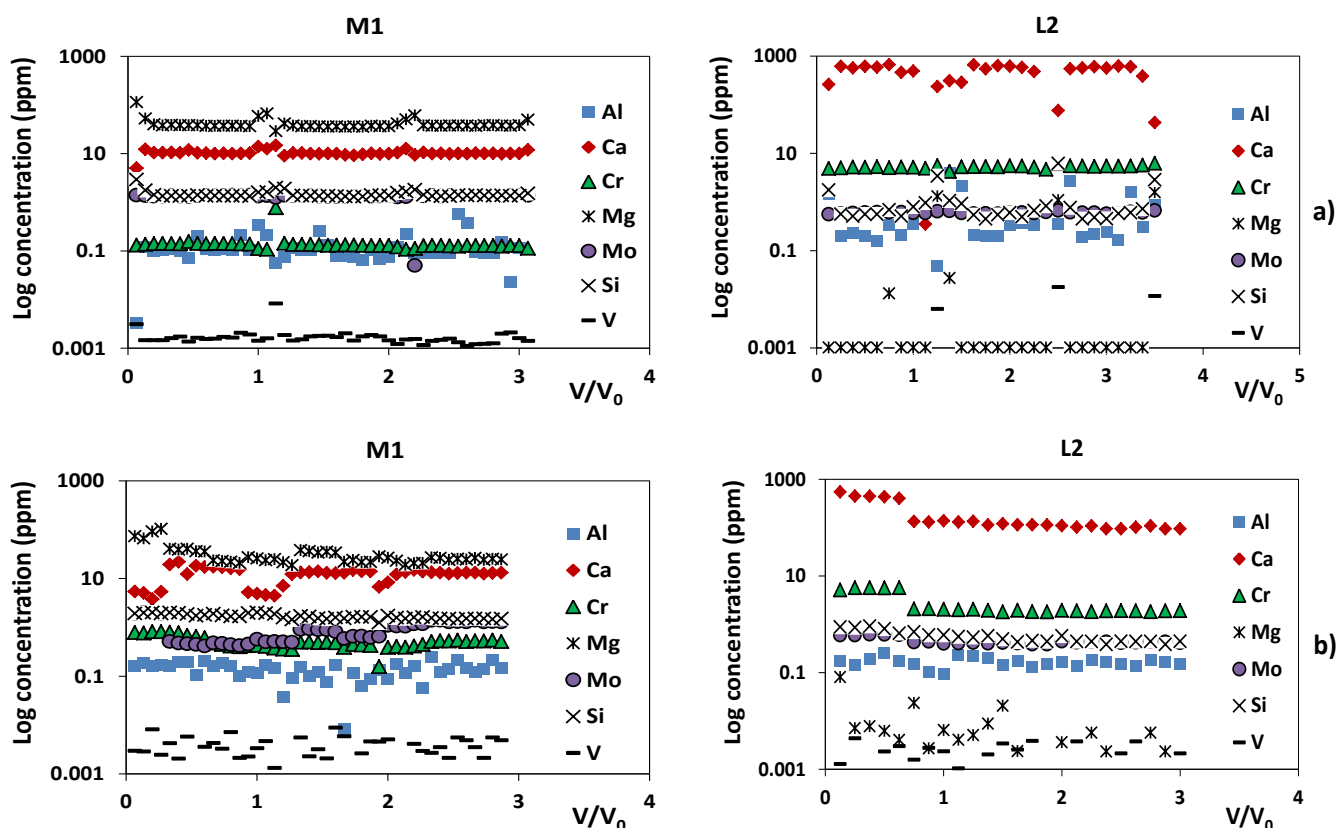


Figure 5.24 : Composition chimique des lixiviats après essais en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée avec eau d'équilibre) sur le mélange M1 et le laitier L2 avec a) et b) des essais de répétabilité.

Le comportement à la lixiviation du laitier de fusion L2, essai "a)", montre qu'une décroissance du calcium s'accompagne d'une augmentation du silicium lixivié comme une conséquence de la précipitation des phases porteuses de Ca. Cette tendance est semblable à celle observée par Baciocchi, et al. (2010), sur les laitiers d'acier inoxydable. Ils ont montré que ce décrochage du Ca s'accompagne dans certains cas d'une réduction d'un ou deux unités de pH des lixiviats comme constaté pour le laitier L2, essai "a)" (Figure 5.23). Toujours pour cet essai, les décroissances du Ca sont parfois suivies des pics d'Al et Mg. Les valeurs moyennes du Ca mesurées sont abondantes et avoisinent parfois 800 ppm. Les teneurs en chrome lixiviées sont nettement supérieures à celles relarguées par le mélange 1 et atteignent parfois 6 ppm. Cependant, l'aluminium présente des valeurs semblables à celles du mélange 1.

5.2.4.2 Simulations d'apports de pluie sur les colonnes de laitiers

L'approche méthodologique utilisée reste globalement similaire pour toutes les simulations de pluie avec quelques ajustements progressifs. Plusieurs apports de pluie successifs ont été simulés sur les déchets non tamisés en conditions non saturées avec des temps de pause variables. Les écoulements d'eau pendant ces temps de pause se font par drainage libre. Les

essais ont d'abord été menés sur les déchets M1 et L2 (injection eau d'équilibre) puis de façon simultanée sur les trois déchets M1, L2 et L3 (injection eau ultra pure) et dans ce dernier cas, sur une durée de plusieurs mois.

Infiltration régulière et successive sur M1 et L2

La méthodologie expérimentale utilisée pour la première série d'essais, conduite uniquement sur les deux déchets M1 et L2 (§ 3.5), est identique à celle présentée dans la section précédente sur les tests de répétabilité. Pour chaque infiltration ou évènement pluvieux, de l'eau d'équilibre a été injectée. La durée du drainage a progressivement été augmentée comme indiqué sur les Figure 5.25 et Figure 5.26 jusqu'au 7^{ème} jour (168h). L'intensité de la pluie est de 47 cm.h⁻¹. Les volumes de pores recalculés pour les matériaux M1 et L2 restent inchangés et sont de façon respective 350 ml et 260 ml.

A mesure que le volume des pores injecté augmente, la concentration en particules mobilisées tend à diminuer jusqu'à l'injection du 4^{ème} volume poral (Figure 5.25). Cependant après un temps de pause de 4 jours (96h), la concentration particulaire est d'environ 730 mg.L⁻¹ puis chute à 60 mg.L⁻¹ au bout du 6^{ème} volume poral (168h).

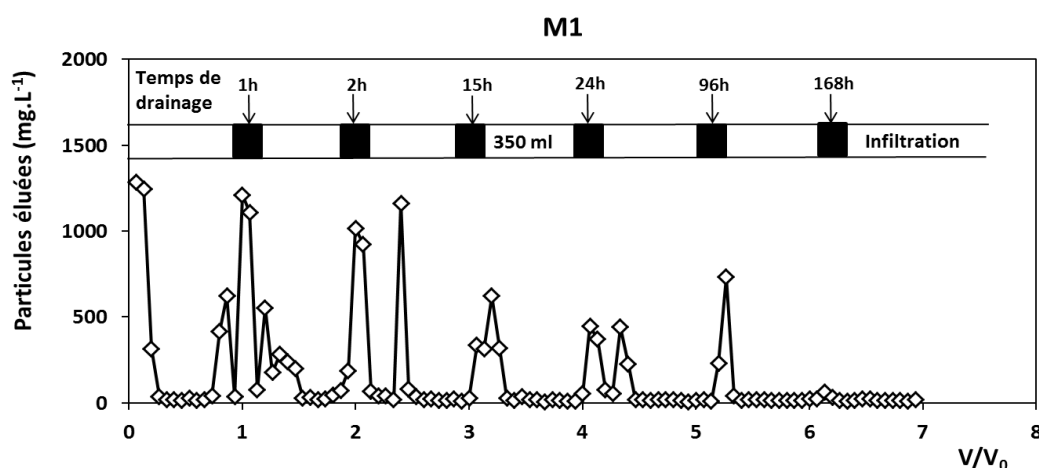


Figure 5.25 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée sur une semaine) sur le mélange M1 : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).

Dans le cas du laitier L2 (Figure 5.26), c'est seulement lors du troisième cycle d'infiltration qu'un pic assez net en concentration de particules apparaît atteignant environ 300 mg.L⁻¹. En dehors de ce pic, les fluctuations enregistrées sont faibles et proches de 50 mg.L⁻¹. La décroissance exponentielle des pics au début de la première infiltration pour le mélange M1 et le laitier L2 est similaire à celle évoquée plus haut. Pour la seconde infiltration dans le mélange M1, la filtration des particules peut expliquer l'allure de la courbe. Le déplacement des bulles d'air pendant le drainage semble être à l'origine de la présence des autres pics. La mobilisation des particules à travers la colonne expérimentale pour le laitier L2 semble aléatoire sans reproductibilité d'une expérimentation à l'autre et pourrait être liée à la distribution hétérogène des pores du substrat même pour des modes opératoires identiques.

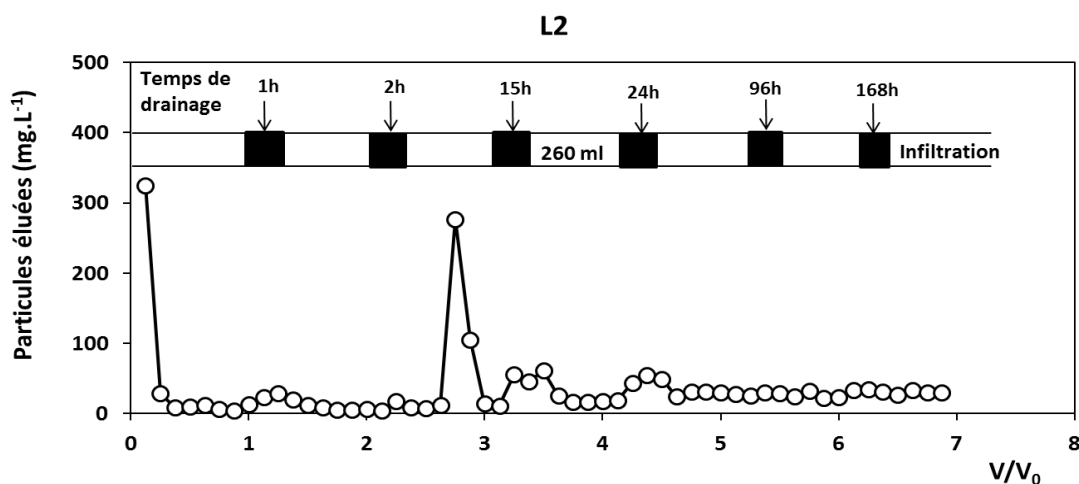


Figure 5.26 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur le laitier L2 : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).

Les compositions élémentaires des lixiviats présentent des pics semblables à ceux observés pour la mobilisation des particules. Globalement, la tendance est la même avec une légère décroissante des teneurs en éléments chimiques pour le mélange 1 à mesure que le volume des pores augmente. Cette diminution semble se stabiliser après le 5^{ème} V_{poral} pour ce mélange. Pour le laitier L2, les concentrations élémentaires sont quasi-stables dès la première infiltration à l'exception des pics engendrés par le déplacement des interfaces air/eau. Cette stabilité relative pour le mélange 1 et le laitier L2 est due à l'utilisation de l'eau d'équilibre qui perturbe très peu la composition chimique du substrat pendant les infiltrations.

L'infiltration de l'eau dans la colonne entraîne une modification du potentiel redox (Eh) et du pH. Selon la durée de l'infiltration, ces changements de composition ionique contrôlent le transport sous forme dissoute de certains éléments tels que Fe, Mn, etc. Les teneurs en fer mesurées pour la première phase de drainage soit le premier pic sur la Figure 5.27 (après le 1^{ème} V_{poral}) sont nettement supérieures à celles des autres éléments et ce, uniquement dans le mélange M1. Outre cette exception, les teneurs en fer mesurées dans l'ensemble des lixiviats demeurent très faibles car le fer est un élément peu soluble comparativement au calcium, au magnésium ou au chrome hexavalent.

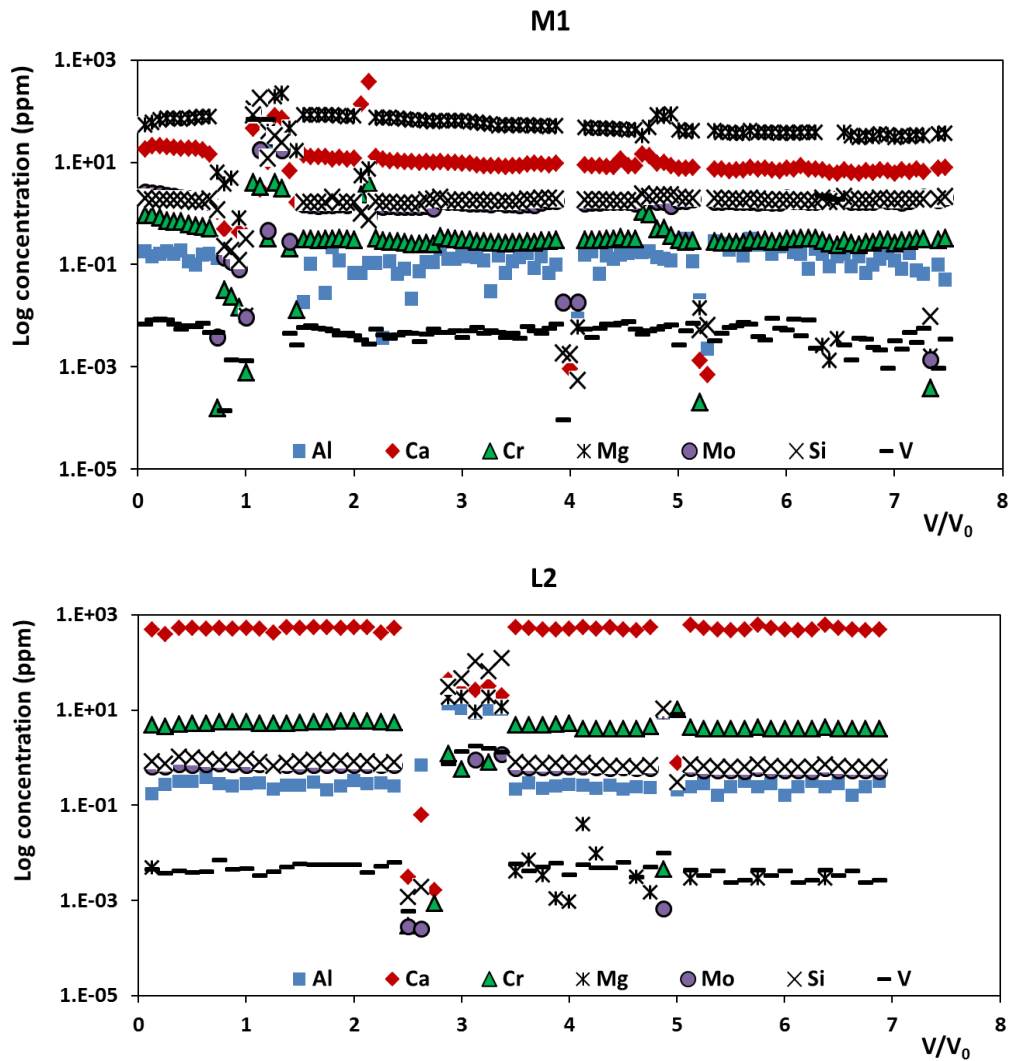


Figure 5.27 : Composition chimique des lixiviats après essai en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée avec eau d'équilibre) sur le mélange M1 et le laitier L2.

On retrouve la même signature chimique que celle déjà décrite et discutée plus haut sur les compositions des solutions. Cette quasi-stabilité du signal vient de l'utilisation de l'eau d'équilibre. Les épisodes fortement perturbés sur cette Figure 5.27 seraient probablement liées à du solide dissout. En effet, malgré la filtration des échantillons, les grains très fins ont pu passer à travers le filtre ce qui perturbe le signal des lixiviats. Les teneurs en anions de ces échantillons ont été analysées en chromatographie ionique (Figure 5.28).

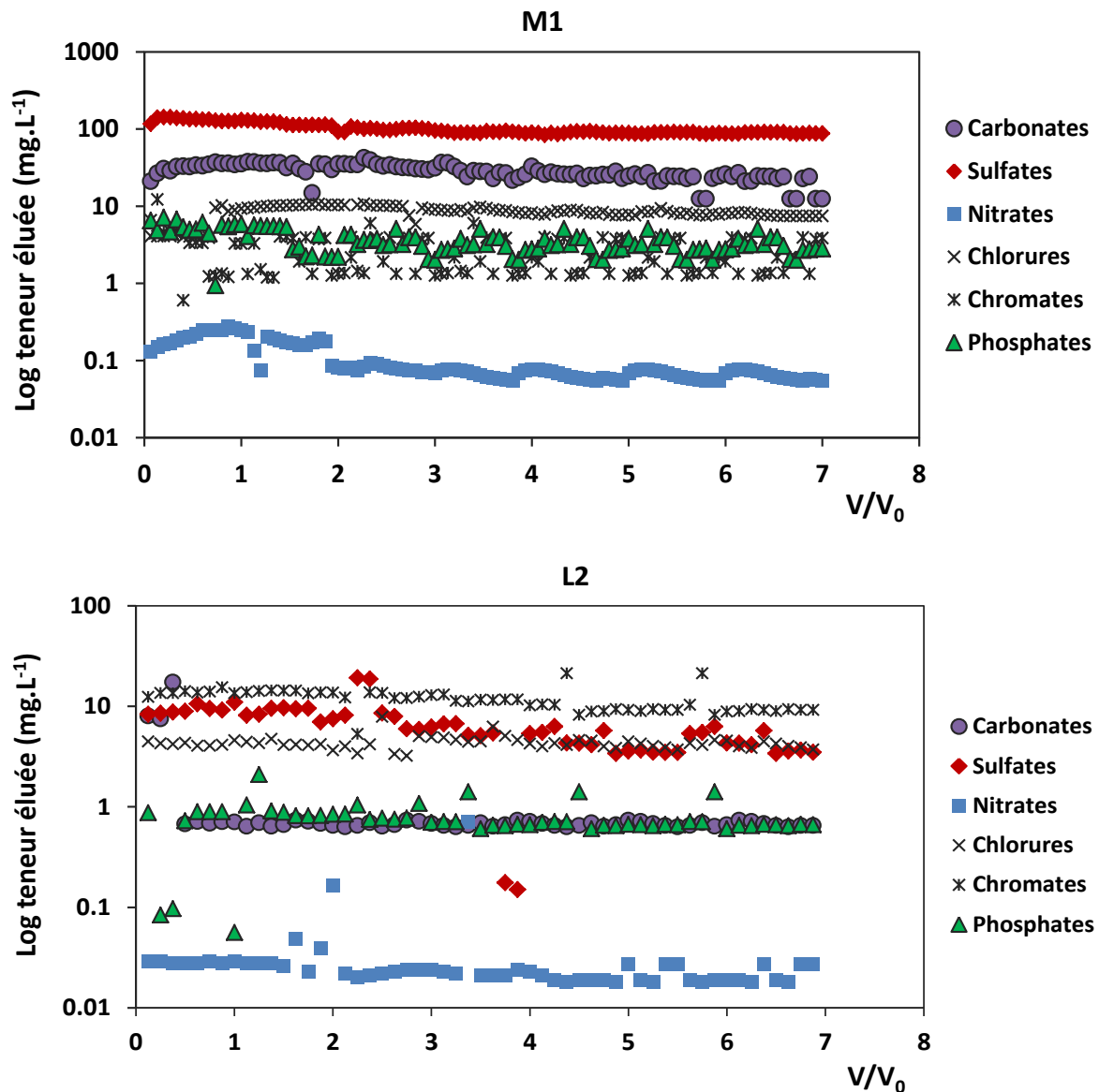


Figure 5.28 : Teneurs en anions obtenues par chromatographie ionique pour M1 et L2.

Les résultats de la Figure 5.28 montrent que les anions majoritaires sont : sulfates > carbonates > chromates dans le mélange 1 puis chromates > sulfates > chlorures dans le laitier 2. L'abondance des chromates dans le laitier de fusion L2 est attendue ainsi que les très faibles teneurs en nitrates dans les deux matériaux. Les concentrations en chlorures et phosphates sont faibles mais significatives. Les valeurs mesurées en carbonates sont à prendre avec précaution de même que celle du calcium.

Infiltration régulière et successive puis intense et répétée sur M1, L2 et L3

Dans le but de comprendre le fonctionnement du milieu poreux à moyen terme, les essais ci-dessus ont été reconduits (Figure 5.27) simultanément sur les trois déchets M1, L2 et L3 avec

des temps de pause plus longs atteignant deux mois. L'intensité pluviométrique a été augmentée après le temps de pause de 60 jours. La solution d'injection est de l'eau ultra-pure.

Tableau 5.4 : Conditions expérimentales pour les essais d'infiltration avec des temps de pause plus longs

Paramètres	Mélange 1	Laitier 2	Laitier 3
Vitesse de la pompe (ml.min ⁻¹)	30 puis 50	30 puis 50	30 puis 50
Vitesse interstitielle (cm.h ⁻¹)	105 et 175	143 et 240	135 et 225
Densité apparente (g.cm ⁻³)	2,1	2,4	2,3
Porosité (%)	45	33	35
Teneur en eau initiale (m ³ .m ⁻³)	0,18	0,14	0,12
Volume poral (cm ³)	350	260	270
Perméabilité (cm.s ⁻¹)	5,3.10 ⁻²	8,8.10 ⁻²	6,6.10 ⁻²

Sur les courbes de percée de la Figure 5.29, les concentrations éluées augmentent tout ou partie pendant les essais pour les trois déchets. Les pics au début de la seconde infiltration des laitiers L2 et L3 sont d'abord suivis d'une décroissance puis d'une remontée progressive des concentrations avant de nouvelles fluctuations. Ce décrochage des pics au début de l'infiltration (sauf pour la première chute induite par les particules accumulées à l'extrémité inférieure de la colonne) ressemble à celui décrit par Jacobsen, et al. (1997) et présenté pour les tests de répétabilité. Des variations similaires des concentrations en colloïdes élués ont été rapportées par Laegdsmand, et al. (1999), Rousseau, et al. (2004b), Levin, et al. (2006), sur des colonnes de sols non remaniées. Ils ont mis en avant les contraintes de cisaillement au niveau des parois des macropores et le drainage des particules piégées aux interfaces air/eau pour expliquer la concentration en particules du pic initial. Ce phénomène a également été mis en évidence par Schelde, et al. (2002). En revanche, selon Kjaergaard, et al. (2004), ces fluctuations sur des colonnes de sols à macropores non perturbés seraient liées à la faible teneur en humidité et/ou en argile du milieu poreux, ce qui est le cas des déchets sidérurgiques étudiés.

Les raisons qui sous-tendent de telles fluctuations pendant l'écoulement en régime permanent en zone non saturée sont encore mal connues. Des variations spatiales et temporelles du taux de détachement des particules pourraient expliquer de tels comportements (Majdalani, et al., 2007). D'après l'auteur, ces variations peuvent être elles-mêmes causées par : les interactions inter-particulaires, les détachements successifs provenant d'horizons superposés ou des changements induits par l'écoulement de l'eau à la surface des grains du milieu poreux.

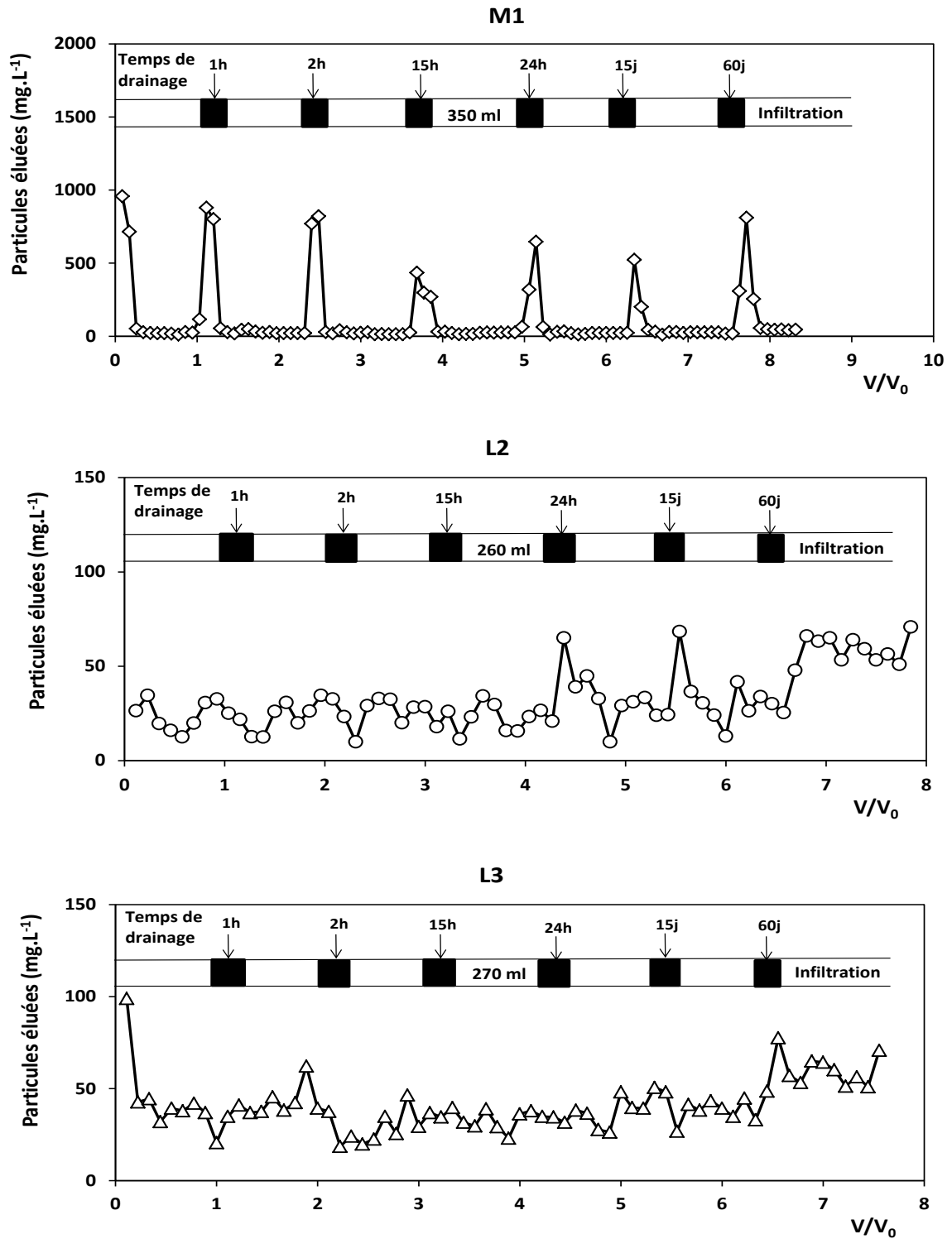


Figure 5.29 : Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée) sur les trois déchets M1, L2 et L3 : chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral d'eau ultra pure (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).

Dans le cas du mélange M1, les pics sont reproductibles d'un drainage à l'autre malgré l'absence d'un pic initial. Le déplacement de l'interface air/eau lors du drainage est à l'origine de cette mobilisation des particules. Pour les trois déchets, l'accroissement de la teneur en particules éluées à partir du 6^{ème} V_{poral} coïncide avec l'augmentation de la vitesse d'infiltration de l'eau qui passe de 47 cm.h⁻¹ à 79 cm.h⁻¹. Comme attendu, l'augmentation de l'intensité pluviométrique provoque un détachement croissant du nombre de particules. Ainsi, le taux de restitution des particules en sortie de colonne augmente avec la vitesse de l'écoulement. De plus, on note une différence entre les résultats pour les déchets composés de particules relativement grosses (L2 et L3) en comparaison avec le mélange 1 qui renferme plus de fractions fines. Ceci s'explique par le fait que le nombre de Péclet (produit du nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt), paramètre important dans le transport, augmente de façon linéaire avec la taille des particules. Lorsque la vitesse diminue, la dispersivité augmente notamment sur une durée plus longue. Ce phénomène est qualifié "d'effet de parcours" et a été décrit par Dieulin (1980). Le nombre de Peclet est défini comme suit :

$$Pe = \frac{L_c v}{D} = Re * Sc \quad (25)$$

avec L_c la longueur caractéristique du parcours, v la vitesse, D le coefficient de diffusion, Re le nombre de Reynolds et Sc le nombre de Schmidt.

Les teneurs des lixiviats en sortie de colonne (Figure 5.30) sont plus élevées dans l'ensemble comparativement à celles des essais d'infiltration avec l'eau d'équilibre. Les teneurs en éléments élués présentent des pics semblables à ceux des particules mobilisées pour ce même essai. Elles correspondent aux pics observés lors du déplacement des interfaces air-eau dans la colonne. Les fluctuations ont globalement des allures similaires pour les laitiers L2, L3 et pour le mélange M1 sur toute la durée de l'essai sauf après le temps de pause de 2 mois où les teneurs sont nettement moins importantes. L'eau ultra-pure ayant été utilisée à la place de l'eau d'équilibre ajouté à l'augmentation de l'intensité pluviométrique, le temps de contact entre l'eau et le substrat apparaît plus faible.

L'eau pure a une faible force ionique. Cependant, son utilisation perturbe le milieu pendant l'essai car pour une pause drainage conséquente le milieu retrouve son équilibre chimique dans le temps. Ces raisons expliquent la similarité entre les valeurs mesurées après le 7^{ème} V_{poral} et celles de l'expérimentation avec l'eau d'équilibre (Figure 5.30). La dynamique de relargage en métaux de ces déchets est donc influencée par l'intensité pluviométrique et le temps de contact entre le technosol et la solution du sol.

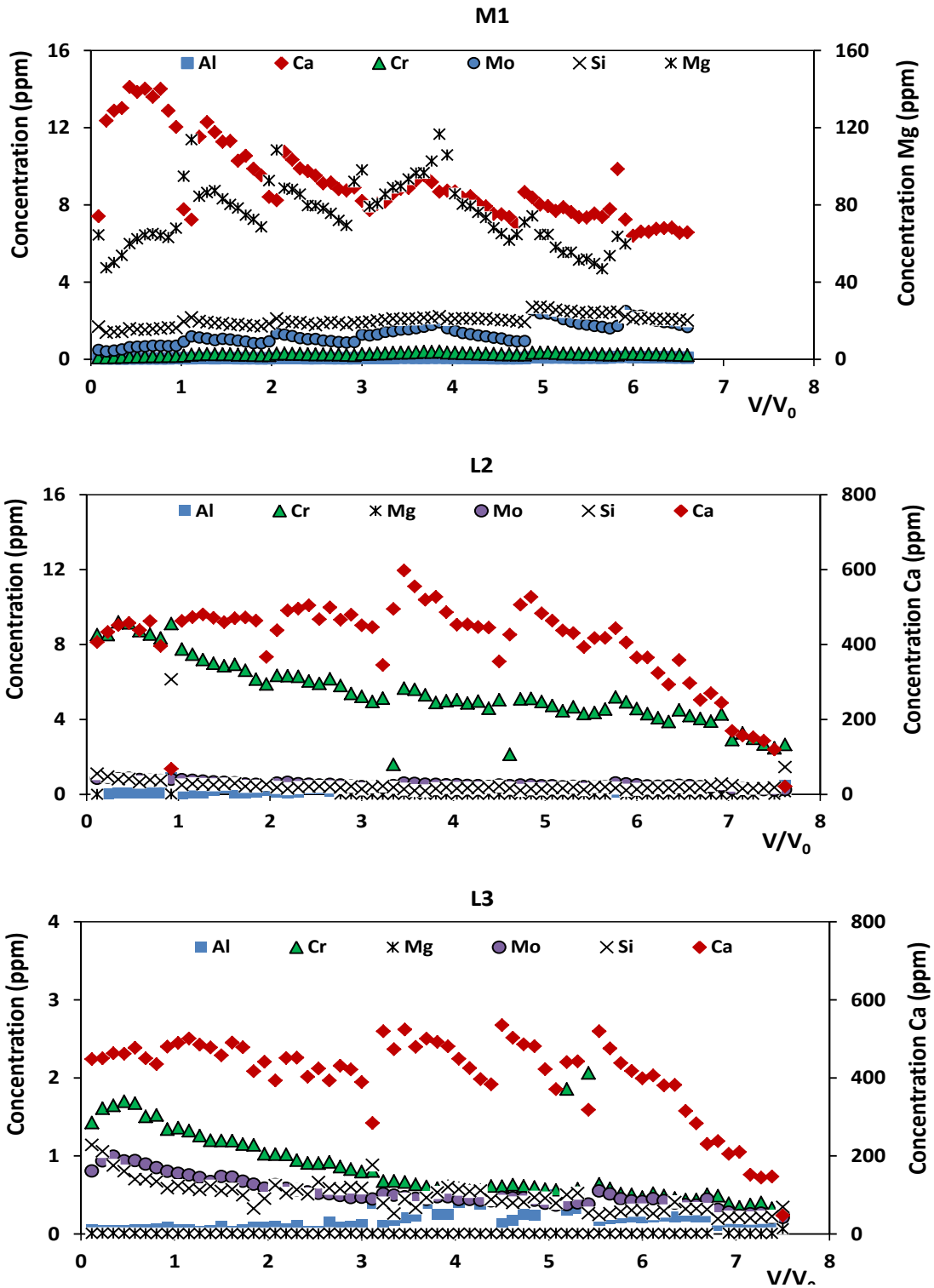


Figure 5.30 : Composition chimique des lixiviats après essai en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée avec eau ultra pure) sur les déchets M1, L2 et L3.

L'observation détaillée des variations des teneurs en éléments métalliques (Figure 5.30) révèle que les concentrations en Ca et Cr sont plus élevées dans les laitiers L2 et L3 avec des teneurs

non négligeables en Mo et proche de celles de Si pour le laitier L3. Comme attendu pour le mélange 1, les valeurs du magnésium sont prépondérantes suivies de celles du calcium. Les concentrations en Mo de ce mélange sont légèrement en dessous de celles de Si.

Dans la zone non saturée, entre deux épisodes de pluie, les minéraux primaires ont eu le temps de réagir avec le film d'eau résiduelle. Plus la durée de pause entre deux pluies consécutives est longue et plus cette eau réagit avec le substrat pour se mettre en équilibre ionique avec celui-ci. Ainsi, les teneurs en éléments métalliques augmentent dans l'eau résiduelle et le lessivage de cette eau par la pluie suivante se traduit, dans le cas des laitiers, par des teneurs élevées en Ca, Mg et dans une moindre mesure Cr, Mo (Figure 5.30).

Ce phénomène semble être lié à la structure du sol et a été étudié par Lespagnol (2003), sur la lixiviation du chrome, du cuivre et du zinc dans les sols contaminés. L'auteur a montré que la présence dans le sol des pores de différentes tailles, plus ou moins connectés entre eux, induit une circulation préférentielle de l'écoulement dans les macropores tandis qu'il est quasiment immobilisée dans les micropores. En conséquence, les éléments dissouts sont transportés plus rapidement par convection dans la macroporosité que par diffusion dans la microporosité. Toujours selon l'auteur, deux phases sont observables lors des expérimentations en colonne : (i) la diffusion des éléments métalliques étudiés (chrome, cuivre, arsenic) à partir des micropores jusque dans le film de solution retenue sur la paroi des macropores pendant la période entre deux lixiviations ; (ii) la dilution et l'entraînement des métaux accumulés dans le film lors de la séquence de lessivage suivante. Le volume de lessivage étant plus important que le volume des macropores, les premières fractions recueillies sont alors plus concentrées en éléments métalliques. Selon les interconnexions dans la macroporosité, l'écoulement de l'eau peut être plus ou moins accéléré réduisant parfois le temps de contact entre les solutés et la fraction réactive du sol et, par conséquent, influencer sur le transport des contaminants en profondeur (Shipitalo, et al., 2000; Jarvis, 2007).

5.2.4.3 Effets de la force ionique sur la mobilisation des particules de déchets

Des injections de NaCl en créneau, à différentes concentrations, ont été faites sur les matériaux M1 et L2 en conditions non saturées. Les concentrations en particules mobilisées et les conductivités électriques des surnageants ont été suivies en fonction du temps. Pour chaque créneau 2/3 du volume des pores a été injecté pour un total de 4 volumes poraux. Les valeurs de pH ont également été analysées. Les concentrations en NaCl ne sont pas identiques pour les deux déchets car la charge ionique du laitier L2 est supérieure à celle du mélange M1. Avant et après chaque créneau, 1V₀ de l'eau d'équilibre préparée avec la fraction 5-2 mm de chacun des matériaux a été injecté (Figure 5.31, "c"). Dans certains cas elle est remplacée par de l'eau ultra-pure (Figure 5.31, "d"). Pour le mélange M1, les concentrations en NaCl sont 0,2 g.L⁻¹ et 0,3 g.L⁻¹ respectivement pour le premier et le deuxième créneau. Dans le cas du laitier L2, elles s'élèvent à 1,6 g.L⁻¹ et 2,3 g.L⁻¹.

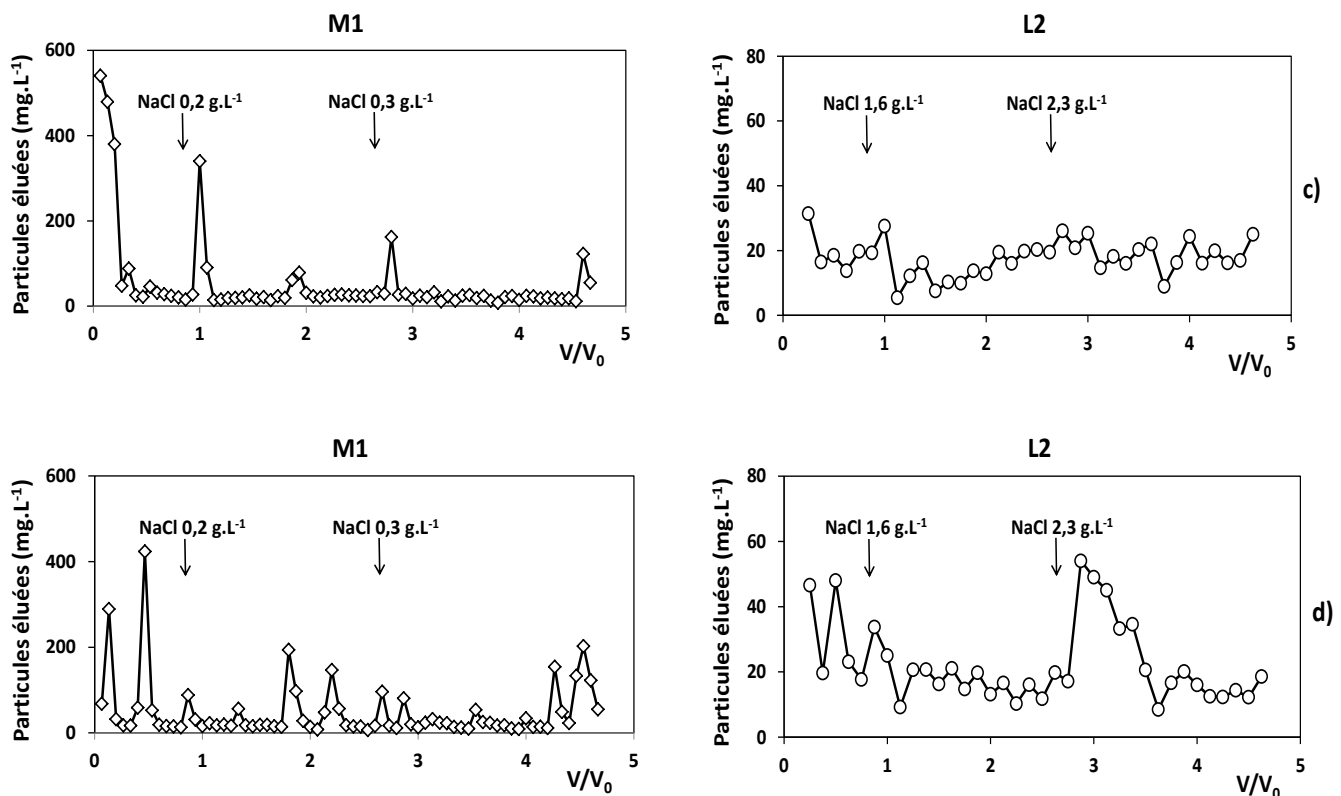


Figure 5.31 : Distribution des particules éluées en zone non saturée après injection de deux créneaux de NaCl sur les déchets M1 et L2 avec c) utilisation d'eau d'équilibre avant et après les créneaux et d) utilisation d'eau ultra-pure avant et après les créneaux (précision $\pm 2\%$), (t_0 = début de sortie de l'écoulement).

L'objectif de cette injection croissante de NaCl est d'identifier l'influence de la force ionique sur la mobilisation des particules de laitiers dans les colonnes. L'utilisation de l'eau d'équilibre et de l'eau ultra-pure pour ces essais sert à évaluer l'incidence de cette dernière sur le substrat étudié. L'analyse des quatre courbes de la Figure 5.31 n'atteste pas d'un réel effet de la force ionique sur le transport des particules de déchets mais, dans une moindre mesure, celle du maintien de leurs équilibres ioniques au début des essais grâce à l'utilisation de l'eau d'équilibre. Étant donné la prédominance des particules de grande taille, les contraintes mécaniques jouent probablement un rôle majeur dans le transport particulaire ; des variations de conditions chimiques peuvent ne pas avoir d'effets évidents. Lorsqu'on observe les graphes "c)" et "d)" de la Figure 5.31, la quantité de particules mobilisées est plus élevée avec l'eau ultra-pure comparativement à l'injection de l'eau d'équilibre avant et après les créneaux. Cette observation est assez nette pour le laitier L2. Les fluctuations semblent aléatoires d'un essai à l'autre malgré l'augmentation des concentrations en NaCl entre les deux créneaux.

Des essais complémentaires n'ont pas pu être effectués pour vérifier si les pics observés lors du relargage sont liés à l'effet de la "concentration critique de relargage" telle que décrite par plusieurs auteurs (Khilar & Fogler, 1984; Ryan & Gschwend, 1994a; Elimelech, et al., 1995;

Mesticou, 2014). Il est donc difficile de confirmer si l'injection du NaCl a favorisé la rétention des particules au détriment du relargage. Kretzchmar, et al. (1999), ont montré qu'en présence d'ions majoritairement monovalents il y a une remobilisation des particules lorsque la force ionique diminue. Cette remobilisation n'est cependant pas systématique quand on diminue la force ionique de la solution car il faut aussi tenir compte du pH (basique pour les laitiers) et de la composition de la solution. De ce fait, la présence de cations divalents (Ca^{2+}) dans les deux déchets M1 et L2 et de Mg^{2+} en particulier dans le mélange M1 favorise le dépôt tandis que les monovalents (Na^+ et K^+) facilitent la stabilité des particules tout en agissant comme dispersant (Elimelech & O'Melia, 1990; Roy & Dzombak, 1996; Rousseau, 2003).

Les courbes de conductivité (Figure 5.32) reproduisent distinctement le passage du signal des deux créneaux ainsi que l'augmentation de la salinité dans les substrats.

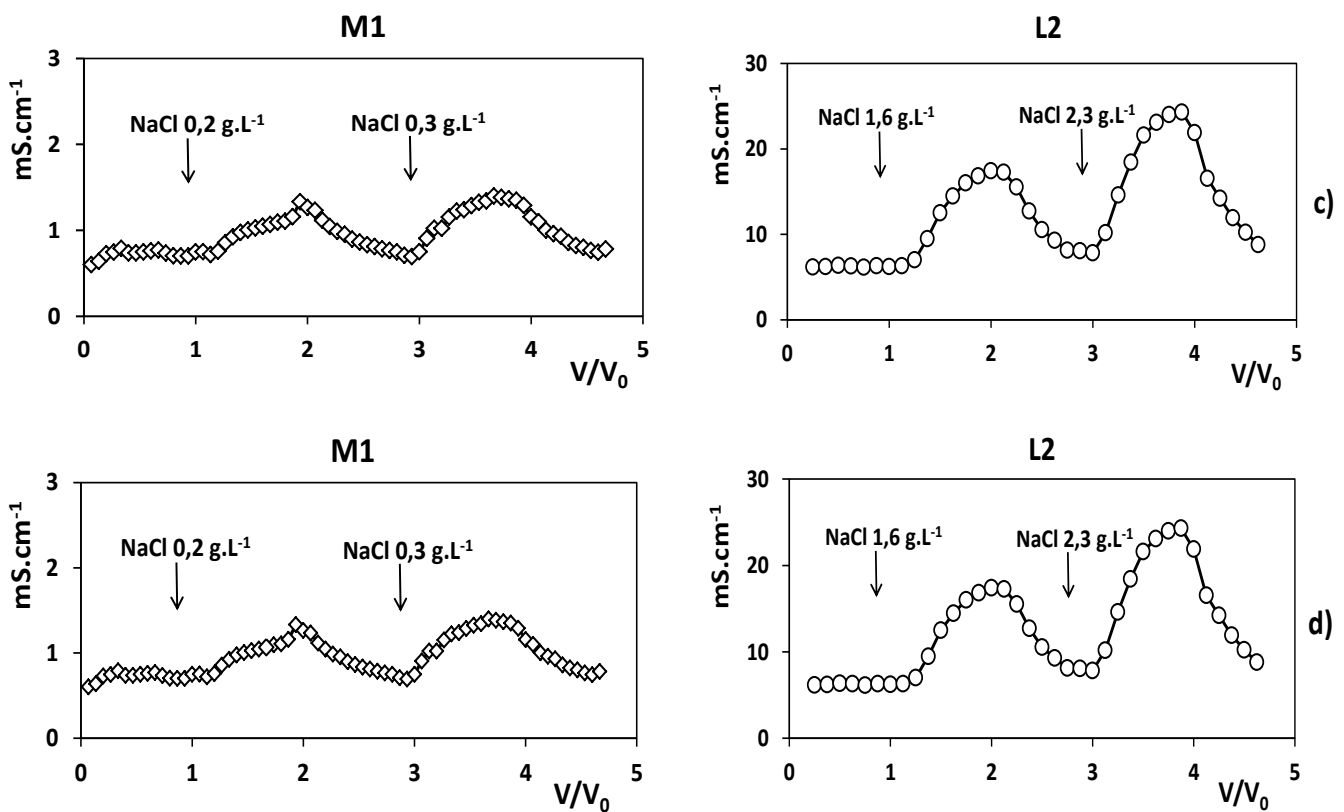


Figure 5.32 : Conductivité électrique d'essais en zone non saturée après injection de deux créneaux de NaCl sur L1 et L2 avec c) utilisation d'eau d'équilibre avant et après les créneaux et d) utilisation d'eau ultra-pure avant et après les créneaux (précision $\pm 0,5 \%$).

5.3 Distribution granulométrique des particules mobilisées

L'analyse granulométrique des particules mobilisées lors des expérimentations en colonne a été effectuée en microscopie optique et en granulométrie laser.

5.3.1 Observation microscopique des particules éluées

Les particules éluées ont préalablement été séchées à 60°C à l'étuve pendant 48h avant d'être observées en microscopie optique. La quantité de solide étant variable d'un essai à l'autre, seuls les échantillons contenant des proportions relativement suffisantes de grains ont été sélectionnés pour ces analyses. L'observation microscopique des particules a pour but d'identifier leurs tailles moyennes et si possible de les quantifier. Finalement, le comptage s'est révélé inefficace car certaines particules sont agglomérées et d'autres difficilement identifiables (Figure 5.33). En conséquence, elles ont été analysées en granulométrie laser.

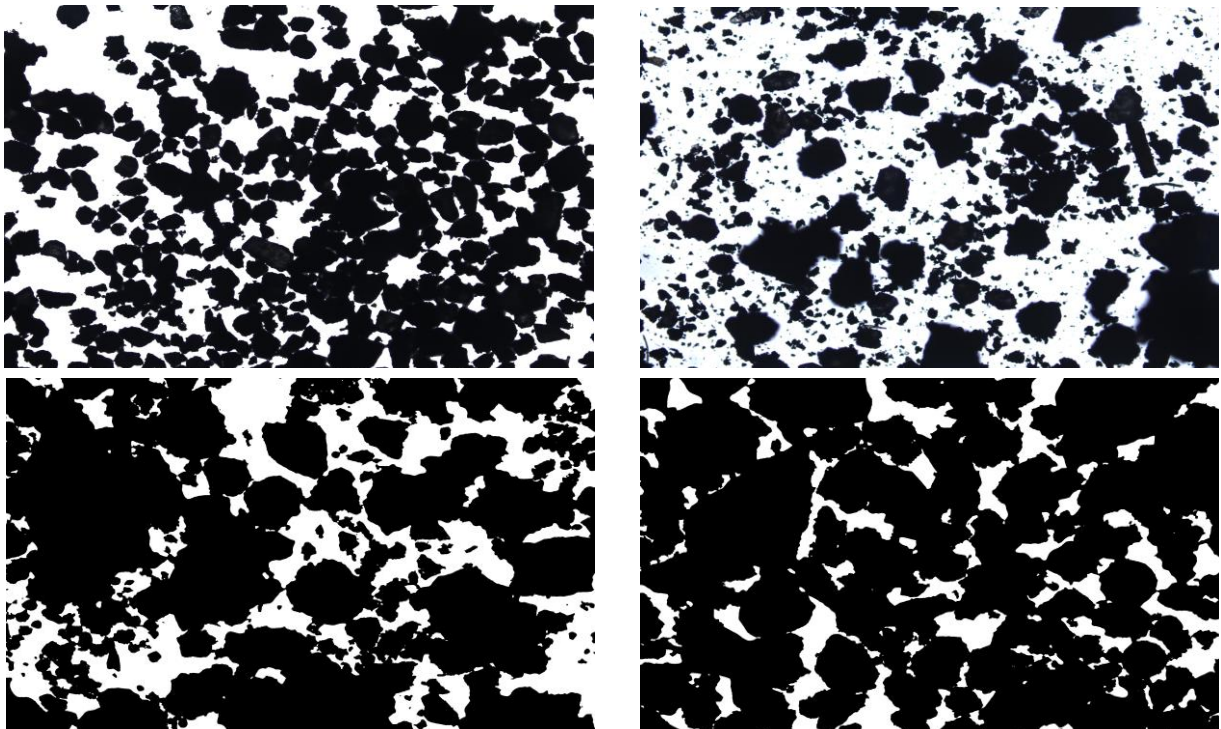


Figure 5.33 : Observation en microscope optique des grains élués, (largeur de chaque photo 2,6 mm).

5.3.2 Analyse granulométrique des particules éluées

Seuls les échantillons renfermant des quantités suffisantes de solides ont pu être analysés au granulomètre laser. Tout comme les observations microscopiques les échantillons ont d'abord été séchés à l'étuve. Ils ont été choisis de façon aléatoire afin de décrire, de façon globale, le diamètre moyen des grains élués. La Figure 5.34 montre la distribution des particules mobilisées pour les essais. Les graphiques "a)" et "b)" renseignent sur la

distribution des grains des déchets M1, L2 et L3 non tamisés pour un même essai d'infiltration et de drainage. Pour le graphe "a)", les trois laitiers ont une allure quasi-identique et se superposent. En revanche pour "b)", un léger décalage en largeur et en amplitude est observée. La distribution est bimodale avec un pic très faible à 20 μm (< à 1 % du volume des particules) et un pic plus important à 200 μm (< à 7 % du volume des particules).

Les prélèvements dont les teneurs sont élevées en particules sont ceux correspondant au déplacement de l'interface air-eau à la fin des infiltrations et au début de la phase de drainage. Les particules susceptibles de migrer jusqu'à la nappe proviennent donc de la fraction fine des déchets et ont un diamètre souvent inférieur à 1 000 μm . Le laitier L3 présente un 3^{ème} pic en fin de queue (Figure 5.34, "b)") avec un diamètre moyen de grains avoisinant 2 000 μm . Son criblage par l'usine avant les prélèvements peut en être la cause. De plus, tous les déchets ont été pré-tamisés sur le site et séparés de la fraction supérieure à 5 mm.

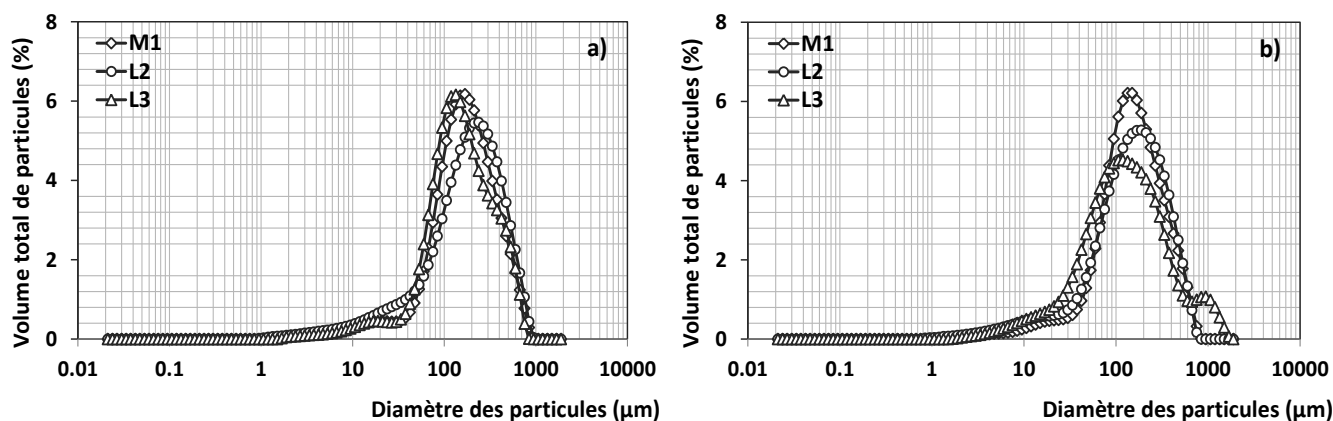


Figure 5.34 : Distribution de la taille des particules élues et mesurées au granulomètre laser pour les trois déchets avec a) essai sur matériau non tamisé avec cycle d'infiltration/drainage et b) même essai mais échantillons différents.

Il ressort de l'analyse des grains en sortie des colonnes expérimentales que les apports de pluie influencent, selon leur intensité et leur chronologie, la distribution des particules de déchets dans le milieu poreux. Ainsi, ces matériaux formant le technosol sont susceptibles de se déplacer progressivement, selon leur taille, en direction de la nappe phréatique. La taille moyenne des particules de déchets sidérurgiques pouvant être élues, dans les conditions de pluviométrie voisines de celles du site d'étude, est de 200 μm .

5.4 Synthèse sur les expérimentations batch et colonne

La cinétique des réactions observées lors des essais en batch décrit des réactions de dissolution/précipitation assez lentes pour les éléments traces mesurés dans les trois déchets étudiés. En effet, la basicité du milieu réduit la mobilisation des métaux (Fe, Mn, Zn, Cu) dans le crassier. Ils forment alors pour la plupart des liaisons peu solubles avec les silicates, les carbonates et les oxydes basiques. En conséquence, le caractère alcalin du technosol rend indisponible les métaux plus nuisibles qui se dissolvent alors très faiblement à l'exception du calcium qui en tant qu'hydroxyde se dissout partiellement dans les eaux d'infiltration. Ceci

explique le faible taux de relargage des éléments traces métalliques lors des essais en batch et en colonne et donc un risque de contamination faible pour les eaux de la nappe phréatique. De plus, les métaux contenus dans la phase primaire des laitiers et ceux piégés dans les réseaux cristallins sont difficilement mobilisables.

D'un point de vue qualitatif, les lixiviats des laitiers de fusion se caractérisent par une teneur élevée en calcium, souvent au-dessus de 100 ppm, ce qui s'explique par la grande instabilité et la dissolution rapide des minéraux de haute température du laitier. Cela impose un pH élevé, autour de 12, qui conditionne le comportement des autres éléments : les teneurs sont élevées (dans la gamme 0,1–5 ppm) en silicium et aluminium et, pour les éléments susceptibles de former des oxyanions, le chrome et le molybdène (ions chromates et molybdates). Elles sont par contre très faibles (1–10 ppb) dans les éléments tels que Fe, Mg, Cu, Zn, qui sont présents en solution sous forme surtout cationique et précipitent comme hydroxydes ou tendent à s'adsorber aux surfaces favorables en particulier les hydroxydes de fer.

Ces caractéristiques sont typiques des lixiviats et plus généralement des lixiviats basiques comme le démontre Cornelis, et al. (2008). Ils se sont intéressés aux mécanismes contrôlant la lixiviation des espèces métalliques et métalloïdes oxyanioniques dans les déchets solides à pH très basique. Il ressort que les mécanismes d'adsorption et la formation de solutions solides associés au pH basique réduisent probablement les concentrations lixiviées des oxyanions et surtout des métaux cationiques en-dessous de la solubilité des phases pures.

La solubilité du Cr III étant très faible en milieu basique, le chrome présent à haute teneur dans les lixiviats est nécessairement, en grande majorité, sous forme oxydée Cr VI. La présence de chromate est d'ailleurs confirmée par les analyses en chromatographie ionique. Il faut, à pH 12, des conditions réductrices extrêmes pour que les espèces chromiques (Cr III) aient une part significative dans la spéciation du chrome, et on peut considérer que de telles conditions ne peuvent être réalisées dans le milieu poreux relativement ouvert qui nous intéresse. Le fer est abondant dans le laitier de fusion. Il est, dans la wustite, à l'état ferreux (Fe II), mais il est à l'état ferrique dans le matériau altéré. Son oxydation va en grande partie consommer l'oxygène apporté par l'eau infiltrée et imposer des conditions relativement réductrices. Cela peut évoluer avec le vieillissement du laitier et la neutralisation progressive du matériau ferreux réduit.

Pendant les expérimentations, il a été remarqué qu'une injection en continu d'une suspension de déchets (< 63 µm) sur des substrats tamisés peut entraîner la mobilisation de particules en sortie des colonnes aussi bien dans les zones saturée et non saturée. Environ 20 % des particules injectées ont été récupérées en sortie sur 1,5 volume des pores. Toutefois, d'autres essais sur des durées plus longues sont nécessaires pour confirmer cette tendance. L'effet de l'augmentation de la force ionique sur la mobilisation des déchets sidérurgiques reste difficile à prouver. Pour les essais de pluies simulées sur des matériaux non tamisés, c'est le déplacement des interfaces air-eau qui mobilise les particules dans la zone non saturée à la fin des cycles d'infiltration d'eau et au début du drainage. Les essais de répétabilité réalisés sur un laitier de fusion et un mélange révèlent une mobilisation aléatoire de particules présentes dans

le système pour des modes opératoires identiques. L'hétérogénéité de composition chimique et granulométrique des déchets semble être à l'origine de ces observations.

La simulation des apports de pluie successifs sur deux mois avec temps de pause, montre une légère diminution du pool de particules potentiellement mobilisables qui tend à se stabiliser à mesure que les essais sont prolongés. La fraction particulaire, mobilisée lors de ces apports de pluie, a une granulométrie moyenne de 200 μm . L'analyse de la distribution des trois déchets M1, L2 et L3 avec le granulomètre laser montre que leurs courbes ont des allures similaires. Peu de particules fines ($< 63 \mu\text{m}$) ont été mesurées avec une proportion moyenne en-dessous de 1 % (rapporté au volume total par lixiviat). Les quantités de particules mobilisées avoisinent 500 mg.L^{-1} des lixiviats. Des teneurs dépassant 1 000 mg.L^{-1} ont parfois été mesurées dans le mélange 1 qui renferme plus de fractions fines. Le tableau ci-dessous résume les simulations d'apports de pluie en colonnes expérimentales (conditions non saturées) et les proportions de particules mobilisées.

Tableau 5.5 : Récapitulatif des simulations d'apports de pluie et évaluation qualitative des particules mobilisées

Type de pluie	Intensité pluviométrique	Conditions expérimentales	Matériaux	Particules mobilisées
Infiltration régulière et ponctuelle	0,78 cm.min^{-1}	Infiltration (eau équilibre) et drainage sur 3 V_{poral}	M1	+ +
			L2	+
Infiltration régulière et successive	0,78 cm.min^{-1}	Infiltration (eau équilibre) et drainage sur 7 V_{poral}	M1	+ + +
			L2	+
Infiltration régulière, successive puis intense et répétée	0,78 cm.min^{-1} et 1,31 cm.min^{-1} après 5 V_{poral}	Infiltration (eau ultra pure) et drainage sur 7 V_{poral}	M1	+ + +
			L2	+ +
			L3	+

Légende : +++ : forte mobilisation ; ++ : mobilisation moyenne, + : faible mobilisation

Comparativement aux laitiers L2 et L3, les substrats constitués avec le mélange 1 mobilisent plus de particules en sortie, quel que soit le type de pluie simulée, et ce, compte tenu de leurs teneurs en fractions fines qui sont relativement plus élevées. Une infiltration régulière et successive favorise le détachement des particules éluées dans le cas du mélange 1. Seule une augmentation des intensités pluviométriques entraîne une hausse des teneurs en particules mobilisées pour le laitier 2 et est sans influence significative sur le laitier L3.

D'un point de vue contamination, l'intensité de la pluie associée à un temps de pause plus long favorise une hausse des quantités de métaux relargués. Comme attendu, ce sont les laitiers de fusion qui semblent relarguer le plus d'éléments (Cr, Al, Mo) et ceci au regard de leurs teneurs en éléments métalliques qui apparaissent plus élevées que celles des laitiers d'affinage. Ces éléments mobilisables ont également été mis en évidence dans les études du programme Physafimm. Parmi les trois déchets sur lesquels ont porté les expérimentations en colonne, c'est le laitier L2 qui présente le risque le plus élevé de relargage en éléments traces et principalement en chrome. Le laitier de fusion L3 relargue des quantités moins importantes de métaux en comparaison avec le laitier le plus ancien, L2. Le vieillissement naturel de ce

dernier facilite à terme la lixiviation de certains éléments notamment le chrome. Pour le mélange M1, des teneurs élevées ont été constatées en Mg et ponctuellement en Fe, Si, Al, Mo puis dans une moindre mesure en Cr. Le calcium reste l'élément le plus facilement lixiviable.

Les eaux d'infiltration au contact du crassier libèrent les ions Ca^{2+} par dissolution des silicates calciques et de la portlandite. Baciocchi, et al. (2009), ont montré que dans les conditions ambiantes, la température est le paramètre qui influence le plus cette dissolution des silicates calciques. Les ions Ca^{2+} , une fois libérés, et en présence du CO_2 atmosphérique, forment de la calcite (CaCO_3) sur les couches supérieures du crassier suivant les réactions :



Cette carbonatation superficielle constitue une "couche de protection" temporaire sur la surface du minéral et ralentit son altération mais n'empêche ni l'infiltration en profondeur de l'eau dans le crassier ni le vieillissement progressif de celui-ci. Elle réduit également la lixiviation des minéraux alcalins et, en parallèle, le relargage de certains éléments nuisibles comme Cr(VI) et V (Navarro, et al., 2010).

5.5 Résultats de la modélisation du transport en colonne avec HYDRUS

La compréhension des mécanismes de transport dans le sol implique la modélisation de l'écoulement de l'eau qui véhicule bon nombre de contaminants mais aussi celle des solutés transportés. L'utilisation des outils de simulations numériques pour étudier la migration de ces contaminants dans le milieu poreux parallèlement aux essais expérimentaux est de plus en plus courante car elle permet de mieux connaître leur devenir à moyen et à long terme. L'objectif de la modélisation est d'identifier les paramètres hydrodynamiques du substrat lors des essais au laboratoire mais aussi de modéliser l'écoulement des flux de solutés. Étant donné les faibles quantités de particules récupérées en sortie des colonnes expérimentales et compte tenu des teneurs relativement faibles en éléments traces métalliques mesurées dans les lixiviats, les simulations numériques porteront uniquement sur une injection de NaCl en créneau sur le laitier 2 ; la simulation du transport des éléments métalliques, notamment le chrome, lors des apports de pluie n'ayant pas été satisfaisante.

5.5.1 Définition du système et conditions aux limites

Le domaine de simulation définit dans le modèle correspond à une colonne de laitiers à une dimension, de profondeur 20 cm. La discrétisation du profil de sol comporte un seul matériau non subdivisé en horizons. Le maillage est composé de 130 nœuds et est deux fois plus dense en surface qu'en profondeur en raison des gradients de charge hydrauliques qui y sont plus élevés. La surface supérieure de la colonne est soumise à une condition de type atmosphérique. La contrainte limite de pression négative imposée sur le nœud de cette

frontière est fixée à $h = -10\ 000$ cm d'eau et ce, après ajustements progressifs entre les valeurs mesurées et celles simulées par le modèle. L'état initial du système est défini par sa teneur en eau θ , fixée à 0,337 le long de la colonne. De la surface jusqu'à l'extrémité des colonnes, l'écoulement est sous un flux d'eau constant. La frontière inférieure est en condition de drainage libre afin de permettre un écoulement de l'eau par gravité.

5.5.2 Procédure d'optimisation et critères de validation du modèle

Les paramètres de transfert (K_s , α , n) définis dans les équations (14) et (15) (§ 2.2.5.2) puis (16) et (17) (§ 2.3), ont été déterminés dans les colonnes en utilisant la méthode de simulation inverse d'Hydrus 1-D. L'optimisation des paramètres hydrodynamiques par la procédure inverse consiste à minimiser une fonction objective Φ correspondant le plus souvent à la différence au carré entre les données observées, de façon expérimentale, et celles simulées par le modèle.

$$\Phi(b, q) = \sum_{j=1}^{m_q} v_j \sum_{i=1}^{n_{qj}} \omega_{i,j} [q_j^*(z, t_i) - q_j(z, t, b)]^2 \quad (26)$$

où le terme $q_j^*(z, t_i)$ représente les variables mesurées au temps t_i à la profondeur z ; $q_j(z, t, b)$ les mêmes variables calculées par le modèle pour le vecteur b des paramètres à optimiser (K_s , α , n); m_q est le nombre de types de mesures; n_{qj} est le nombre de mesures dans un type j particulier; v_j et $\omega_{i,j}$ sont respectivement les poids associés à chaque type de mesure et aux points de mesure dans un type particulier.

Les variables sont calculées sur la base d'un vecteur de paramètres $p = \{K_s, \alpha, n\}$ à optimiser selon un coefficient de pondération associé aux mesures permettant de les normaliser en les divisant par l'écart quadratique maximal :

$$W_y = \left[\frac{1}{\max(q_j^*(z, t_i)) - \min(q_j(z, t, b))} \right] \quad (27)$$

La minimisation se fait par itération en recherchant les corrections à apporter aux paramètres renseignés dans le modèle pour que la fonction objective diminue. Le calcul se poursuit ainsi jusqu'à ce que la fonction objective soit inférieure à un seuil de tolérance ou que les corrections à apporter aux paramètres soient en dessous du seuil de tolérance (Beydoun & Lehmann, 2006). Les ajustements ont été effectués en utilisant la méthode d'optimisation non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Le même poids a été attribué à toutes les données mesurées et à tous les types de données pendant l'optimisation.

Outre la comparaison des écarts quadratiques entre les valeurs mesurées et celles obtenues au terme du processus d'optimisation, la qualité de la simulation et le suivi des paramètres hydrodynamiques dans la colonne ont été évalués avec deux critères :

- le coefficient d'efficacité E ou critère de Nash (Nash & Sutcliffe, 1970),
- le coefficient de régression linéaire R entre les données observées et celles simulées (Bhuyan, et al., 2002).

Le critère de Nash est décrit comme suit :

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n (X_0 - X_m)^2}{\sum_{i=1}^n (X_0 - \bar{X}_0)^2} \quad (28)$$

où X_0 est la variable observée, X_m la variable simulée, et \bar{X}_0 la moyenne de la variable observée.

Le coefficient de régression calculé par la méthode des moindres carrés par le modèle s'écrit :

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_0 - X_m)^2}{N}} \quad (29)$$

avec N le nombre d'observation ou le nombre de mesure.

Ces deux critères permettent de quantifier la précision des paramètres hydrodynamiques simulés et de mesurer le degré d'ajustement entre les valeurs observées et simulées.

5.5.3 Estimation des paramètres hydrodynamiques

La démarche adoptée a d'abord été d'ajuster par la méthode inverse les paramètres (K_s , α , n) du modèle de van Genuchten pour une injection de traceur NaCl 0,5 g.L⁻¹ sur le laitier L2 en zone non saturée. L'identification des paramètres hydrodynamiques par l'approche inverse a pour avantage d'être moins intrusive et de réduire le nombre de paramètres à mesurer au laboratoire. Ils ont été ajustés progressivement pour atteindre leur valeur optimale. Les valeurs des paramètres θ_r et θ_s ont été renseignées dans le modèle et sont obtenues expérimentalement. La dispersivité λ utilisée est celle calculée plus haut (§ 5.2.2) et équivaut à 0,075 cm. Les paramètres ajustés sont renseignés dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Paramètres de simulation sur le laitier N°2 avec injection de NaCl en créneau

Injection NaCl créneau	Paramètres expérimentaux		Paramètres optimisés				Fonction objective	
	θ_r cm ³ .cm ⁻³	θ_s cm ³ .cm ⁻³	α cm ⁻¹	n	K_s cm.min ⁻¹	l	$\Phi(h)$	$\Phi(\theta)$
	0,14	0,337	0,21	1,635	0,0215	0,5	0,597E-07	0,509E-12

α [L⁻¹] et n [-] sont les paramètres empiriques qui déterminent l'allure de la courbe de rétention d'eau du sol et désignent respectivement l'opposé des forces de succion liées à l'entrée d'air et la distribution de la taille des pores, K_s est la conductivité hydraulique à

saturation en $[L.T^{-1}]$, l est le coefficient de connexion des pores $[-]$ égal à 0,5 (valeur proposée par Mualem, 1976), $\Phi(h)$ et $\Phi(\theta)$ sont les paramètres de la fonction objective à minimiser.

5.5.4 Résultats de la simulation avec traceur sur le laitier N°2

La durée de la simulation correspond à l'injection du traceur (§ 5.2.2) jusqu'à la fin du premier créneau. C'est la fraction 2-1 mm du laitier L2 qui est utilisée comme substrat pour cet essai. Les valeurs d'NaCl mesurées en sortie par ICP-AES ont été comparées avec celles estimées par le modèle. Il y a une bonne convergence entre les deux courbes modélisée et mesurée (Figure 5.35). Le coefficient de régression linéaire R est de 0,94 et le critère de Nash 0,80.

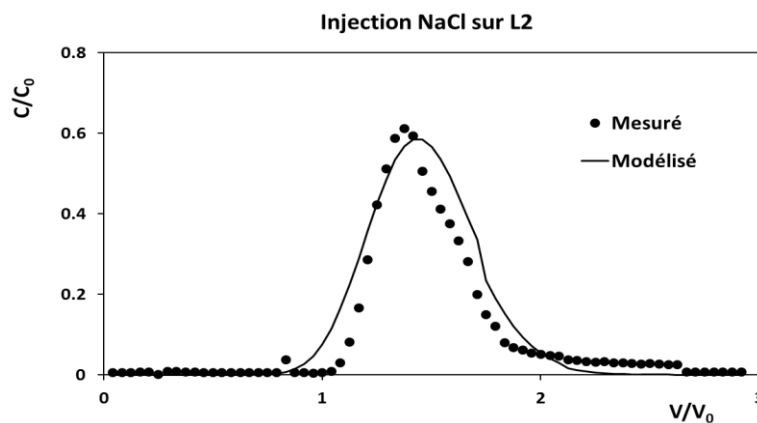


Figure 5.35 : Courbes d'éluion d'injection de NaCl en créneau : comparaison données observées et simulées.

Sur la Figure 5.36, on observe l'évolution de la concentration en NaCl en fonction de la profondeur. A mesure que le front d'injection descend dans la colonne sa concentration diminue progressivement jusqu'à disparaître à $T3 = 30\text{min}$. A $T1 = 10\text{min}$, après l'injection du créneau, son pic descend à environ 6 cm dans la colonne puis atteint 15 cm à $T2 = 20\text{min}$.

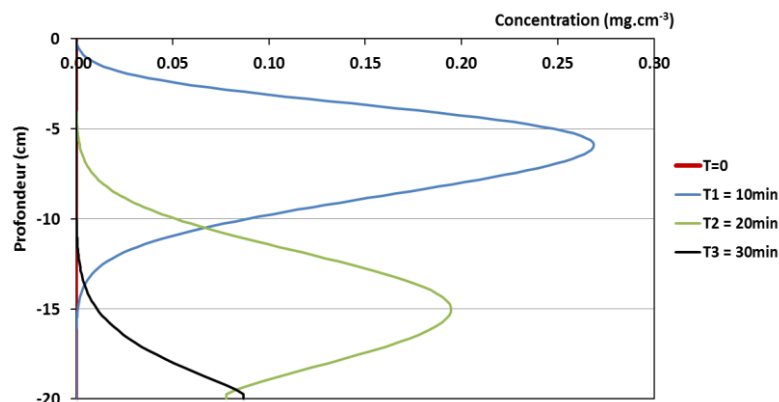


Figure 5.36 : Évolution de la concentration de NaCl simulée en fonction de la profondeur sur le laitier N°2 tamisé.

Dans le cas de la simulation du transport des éléments métalliques, les résultats ne sont pas satisfaisants et ne sont donc pas présentés. En effet, l'évolution des teneurs en chrome a

d'abord été simulée sur le laitier L2 pour un évènement pluvieux correspondant à une injection d'eau d'équilibre. Elles ont ensuite été comparées avec celles obtenues expérimentalement et mesurées par ICP-AES et montrent des écarts importants.

5.5.5 Analyse de sensibilité du modèle

L'influence des paramètres d'entrée sur la simulation du transport de soluté a été évaluée en faisant une analyse de sensibilité. Cette dernière rend compte des paramètres à renseigner avec plus de précision pour accroître la fiabilité de la simulation et réduire les erreurs liées aux paramètres estimés. Elle a été effectuée par la méthode inverse et décrit la variation des données de sortie du modèle pour de faibles variations des paramètres. Ces variations ont été effectuées autour d'une valeur de référence choisie sur la base des données théoriques.

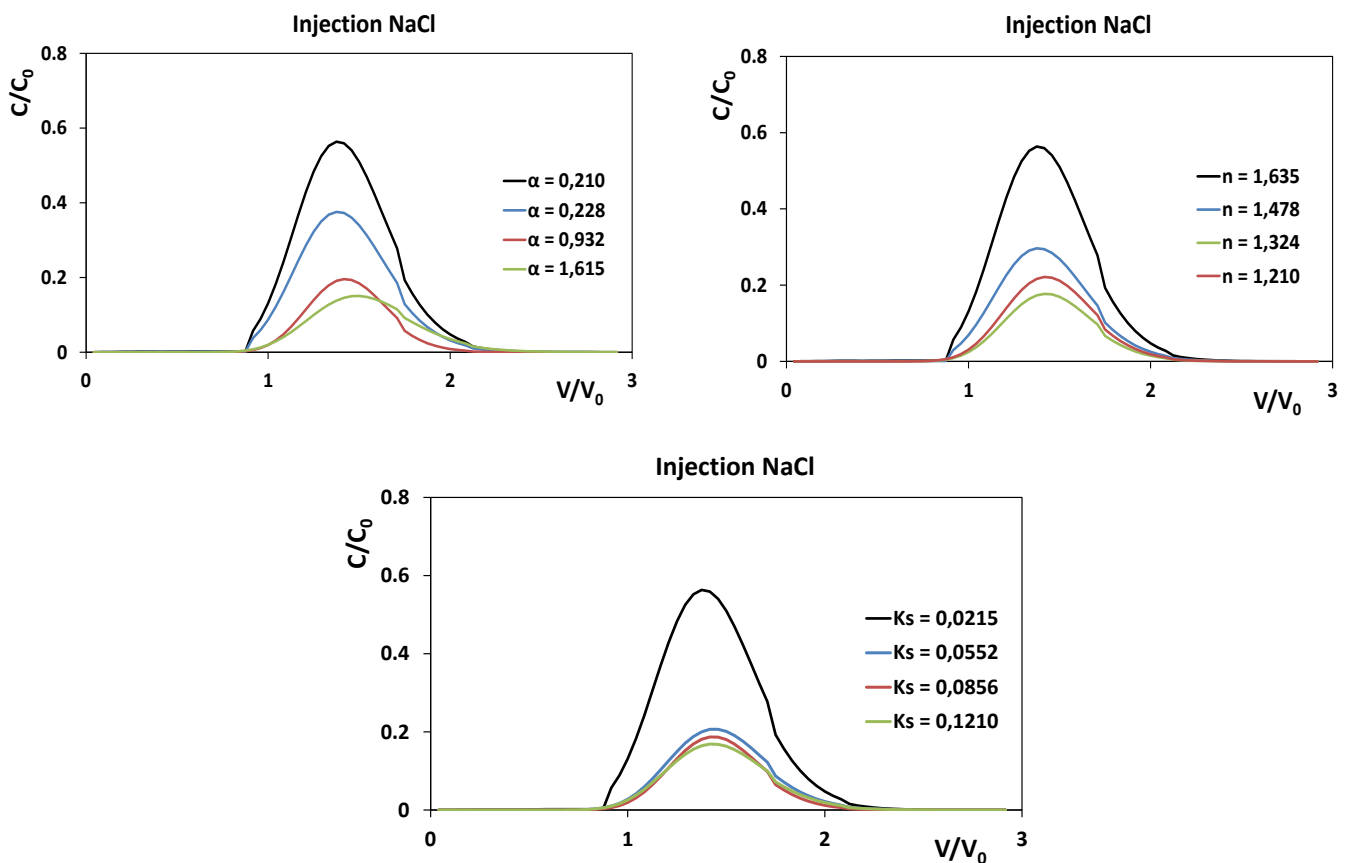


Figure 5.37 : Analyse de sensibilité des paramètres du modèle HYDRUS sur la simulation de NaCl sur le laitier L2.

La Figure 5.37 met en évidence l'influence des paramètres K_s , α et n lors du transport du traceur NaCl sur le laitier L2. Le paramètre K_s est le paramètre le plus sensible notamment au passage du pic d'injection du traceur NaCl alors que n et α montrent une influence moins prononcée. Pour l'injection du traceur NaCl, plus les valeurs de α et K_s augmentent et moins les données simulées se rapprochent des valeurs expérimentales. En effet, plus K_s est élevée et plus la connectivité entre les pores est importante. Le temps correspondant au passage

d'un volume de pore est en conséquence plus élevé. Les paliers en concentration avant et après le passage du traceur NaCl sont également atteints quel que soit le paramètre considéré.

5.5.6 Synthèse sur la simulation avec HYDRUS

Le modèle reproduit bien le passage du traceur NaCl à l'échelle de la colonne avec un coefficient de régression satisfaisant. L'analyse de sensibilité des paramètres du modèle a permis de vérifier la reproductibilité des courbes de percée observées expérimentalement. L'influence des paramètres K_s , α et n ajustés par la méthode inverse a été évaluée et démontre que ces paramètres ont une influence non négligeable sur le calcul des concentrations simulées. K_s n'ayant pas été déterminée de façon expérimentale, contrairement aux teneurs en eau (θ_r et θ_s), son influence sur la simulation reste difficile à évaluer. Il serait intéressant d'effectuer d'autres analyses de sensibilité croisées sur les trois paramètres K_s , α et n pour déterminer avec plus de précision l'importance de chacun sur les résultats de la modélisation.

5.6 : Intégration des résultats dans la problématique de gestion des crassiers sidérurgiques

Dans cette section les résultats sont analysés dans un contexte global de gestion des crassiers sidérurgiques. Elle débute par une évaluation des risques potentiels de contamination de la nappe phréatique du site d'étude par les éléments métalliques. Les résultats sont ensuite comparés avec les études des Programmes Physafimm et Nagis.

5.6.1 Risques potentiels de contamination du sol et de la nappe

Le crassier d'étude, essentiellement constitué de laitiers, renferme une série d'éléments métalliques, certains plus toxiques, dont le comportement à la lixiviation est d'importance pour apprécier les risques de contamination à la fois de l'ancien sol situé en dessous du crassier mais aussi des eaux de la nappe. En effet, les laitiers, co-produits de la sidérurgie, renferment des éléments traces métalliques potentiellement polluants. L'élément présentant un réel risque de toxicité et qui est couramment étudié et surveillé est le chrome. Il est utilisé pour accroître la dureté de l'acier et améliorer sa résistance à la corrosion.

Le chrome est présent dans la nature sous deux formes : le chrome III qui constitue un nutriment essentiel pour l'homme et le chrome hexavalent ou chrome VI nocif pour la santé et dont les associations minérales représentent un danger pour l'environnement. Ces deux formes sont rencontrées dans l'environnement en quantités significatives (Pichard, 2005). Dans la roche mère, le chrome est principalement présent sous forme trivalente. Le chrome VI est introduit la plupart du temps dans l'environnement par les activités industrielles. Il a une solubilité élevée alors que le chrome III est généralement peu soluble (Chaurand, et al., 2006). Dans le crassier d'étude, le chrome VI est probablement issu de l'oxydation du chrome III libéré par la dissolution des minéraux, la brownmillerite entre autres.

Lorsque les poussières issues du crassier sont transportées par le vent, les composés de chrome des particules fines de laitiers se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques avoisinantes. Lors des précipitations de pluie et de neige, ces fines particules présentes dans l'air sont déposées puis entraînées par les eaux de ruissellement favorisant la contamination des ressources. Pour les déchets caractérisés dans ce travail, la teneur moyenne en chrome total avoisine 30 000 ppm dans les laitiers de fusion après digestion totale.

La fraction mobilisable mesurée lors des essais statiques en batch atteint au maximum 5 ppm (pour le laitier de fusion L2) contre une dizaine de ppm pour les expérimentations en colonne. Toujours pour ce même laitier L2, des valeurs de plusieurs dizaines de ppm ont parfois été mesurées dans certains échantillons de lixiviats récupérés en sortie de colonne. Malgré ces variations significatives constatées dans les résultats, ceux-ci semblent confirmer, sans surprise, l'existence des risques de contamination de l'eau du sol et donc de la nappe par le chrome. Il aurait été intéressant d'effectuer des analyses complémentaires sur le long terme pour évaluer les teneurs en chrome VI mobilisables.

L'aluminium est présent en quantité non négligeable dans les laitiers car il permet de réduire l'effervescence de la coulée avant sa mise en poche. Ses teneurs dans les eaux des lixiviats sont souvent en dessous de 1 ppm. Celles du vanadium restent globalement faibles et sont parfois proches, voire en dessous de la limite de détection. Ses valeurs sont bien loin des seuils de concentration limites qui sont de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux ou de 1 mg.kg^{-1} lorsqu'on considère un test de lixiviation dont le rapport liquide/solide est de 10 (Legret, 2012).

Quant au molybdène ses valeurs moyennes sont faibles mais peuvent parfois atteindre le millier de ppm pour des essais de lixiviation sur un laitier de fusion. Il est cependant susceptible de former des oxyanions au même titre que le chrome étant donné les conditions de forte basicité des laitiers (MoO_4^{2-} et CrO_4^{2-}). Pour les autres éléments métalliques potentiellement dangereux leurs teneurs restent faibles dans l'ensemble. Il s'agit notamment de l'arsenic qui est peu mesuré dans les laitiers (de 0 à 2 ppm), du plomb et du cadmium dont les teneurs sont généralement en dessous de la limite de détection de l'appareil de mesure. Une fois encore des analyses complémentaires des eaux de lixiviation issues du crassier restent nécessaires pour confirmer ces observations, comprendre les liens avec la pluviométrie et élucider certaines valeurs anormales.

D'un point de vue réglementaire, il est important de réduire l'impact des pollutions locales pour atteindre les objectifs de la DCE qui préconise le bon état des masses d'eau. Le but est aussi de répondre aux enjeux de préservation des eaux du Gier qui bénéficie d'un contrat de rivière. Cette amélioration de la qualité du Gier passe par une réduction des éléments traces susceptibles d'être mobilisés lors de la lixiviation du crassier par les eaux d'infiltration. Dans cette optique, l'usine a fait évacuer les tas de laitiers réutilisables vers des centres de valorisations appropriés réduisant ainsi, de façon considérable, leur risque potentiel de contamination. Ceux difficilement exploitables en l'état ont été aplanis sur une portion du technosol. Une approche de réduction des risques de relargage des métaux par phytostabilisation est également envisagée sur le site.

5.6.2 Comparaison des résultats avec ceux des Programmes Physafimm et Nagis

Il a été montré dans Physafimm que les éléments traces ayant des teneurs supérieures aux eaux de pluie et pouvant être drainés vers la nappe sont le chrome, l'aluminium, le molybdène et de façon très ponctuelle le calcium, le fer, le manganèse, le magnésium, le cuivre, le zinc, le strontium et le vanadium. De façon générale, les analyses géochimiques menées sur les eaux des lysimètres et des piézomètres n'ont pas démontré l'impact réel du crassier sur les eaux de la nappe bien que certaines valeurs anormales du chrome aient pu parfois être mesurées dans des échantillons d'eaux. A ce jour, il n'a pas été remarqué un impact préjudiciable du crassier sur la nappe phréatique du site d'étude par le biais de ces programmes.

Les résultats d'analyse des eaux de lixiviation en sortie des expérimentations montrent, comme on peut s'y attendre, des teneurs élevées en calcium, en silicium et, de faibles proportions en métaux d'affinage tels que le chrome et l'aluminium dans les laitiers de fusion et la magnésie dans les laitiers d'affinage. Des métaux potentiellement plus toxiques comme le plomb, le cadmium et au sens plus large le zinc, le cuivre, le nickel ou le vanadium sont mesurés en très faibles concentrations, à l'exception du molybdène dans certains prélèvements. Ces résultats sont donc en accord avec les données de ces deux programmes.

Les compositions chimiques mesurées par ICP-AES pour les essais en batch et colonne ont été comparées avec les données collectées sur l'ensemble des lysimètres du site (§ 1.5.1, Figure 1.8). Il en ressort qu'ils ont des compositions assez variées. L'eau des lysimètres est semblable à celle des lixiviats des laitiers de fusion. Ce sont donc ces derniers, même minoritaires, qui contrôlent la composition des eaux de percolation du crassier. Les teneurs en éléments métalliques sont plus élevées dans les essais en colonne comparativement aux essais batchs et aux eaux des lysimètres (Tableau 5.7). Les teneurs moyennes de Al, Si et Mo varient entre 0 et 11 ppm alors que celles de Mg dépassent parfois le double pour certains échantillons issus des essais. Les valeurs de Mo sont toutefois plus élevées dans les eaux des lysimètres. Le Cr a des valeurs moyennes du même ordre de grandeur dans les lixiviats des expérimentations et les eaux des lysimètres. Elles restent significatives dans l'ensemble.

Tableau 5.7 : Comparaison des résultats des expérimentations batch et colonne avec les analyses ICP-AES des eaux des lysimètres et les normes OMS et RMQS

Éléments	Gammes de valeurs				
	Lixiviats expérimentations (ppm)		Eaux lysimètres (ppm)	Normes OMS dans les eaux (mg.L ⁻¹)	Normes RMQS dans les sols, valeurs moyennes à 0-30 cm (mg.kg ⁻¹)
	Batch	Colonne			
Al	0,03 – 2	0 – 4	0 – 5	0,2	-
Ca	2,5 – 350	0 – 650	0 – 500	-	-
Cr	0,003 – 5	0 – 10	0 – 3	0,05	51,5
Fe	0,005 – 0,5	0 – 10	0 – 0,001	-	-
Mg	0,0004 – 45	0 - 120	0 – 0,001	-	-
Mo	0,0006 – 1	0 - 3	0 – 7	0,07	0,75
Si	0,1 – 6	0 – 11	0 – 4	-	-
V	0,001 – 0,3	0 – 1	-	-	-

Dans le tableau 5.7, RMQS est le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols créé dans le cadre du Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) sol et OMS l'Organisation Mondiale de la Santé.

Il a été souligné (§ 5.1.1) la grande similarité, du point de vue de la minéralogie et des processus d'altération, entre les laitiers de fusion du programme Physafimm et les laitiers de conversion LD (Linz-Donawitz) (ou BOF slags en anglais) étudiés par Chaurand, et al. (2006). Ces derniers ont fait l'objet de tests de lixiviation pluriannuelle dans le cadre du projet ECLAIR (Legret, 2012). Le plot expérimental utilisé dans le cadre de ce projet est de géométrie comparable aux lysimètres de Physafimm. Les lysimètres des deux projets ont globalement des comportements similaires : les lixiviats ont des teneurs élevées en calcium, qui induisent un pH d'au moins 12 et des teneurs très faibles en dessous de 10 ppb pour Mg, Fe, et la plupart des métaux. Sur toute la durée des expériences (2 à 3 ans), aucune atténuation du calcium ou du pH n'est observée en sortie de lysimètres. La carbonatation constatée dans les deux cas se limite à quelques centimètres en surface. Seul le chrome se comporte de manière très différente sur les deux matériaux : alors que sa teneur n'excède pas 20 ppb dans les lixiviats ECLAIR, elle varie entre 200 et 600 ppb dans les lixiviats de Physafimm et a, sur chaque lysimètre, augmenté en deux ans d'environ 50 %. Le chrome serait porté dans le premier cas par des minéraux ferreux peu solubles (Legret, et al., 2009) alors qu'à Physafimm il serait libéré en plus grandes quantités par la dissolution de la brownmillerite et passerait en solution à la faveur d'une oxydation par les eaux de percolation.

5.6.3 Conclusion sur les enjeux liés au stockage des déchets sur le site d'étude

L'impact environnemental des laitiers sidérurgiques à moyen et long terme n'est pas encore bien connu que ce soit concernant leur utilisation comme matériaux alternatifs ou leur stockage sur site. Bien qu'étant des matériaux à forte valeur ajoutée, leur acceptabilité environnementale reste à être évaluée (Houzé, 2013).

Ce travail s'inscrit dans la problématique des sites industriels contaminés par les éléments traces métalliques et porte plus précisément sur le devenir des sols servant et/ou ayant servi au stockage de déchets sidérurgiques et leurs risques de relargage en éléments traces métalliques. En effet, au regard des quantités de coproduits que génèrent chaque année l'industrie sidérurgique, le stockage sur site apparaît incontournable en attendant l'écoulement et l'exploitation des flux (stockage temporaire) ou en considérant le rapport coûts financiers/risques environnementaux (stockage pérenne).

Le lessivage du crassier par les eaux de pluie induit, depuis plusieurs décennies, un risque potentiel de contamination des eaux de la nappe par les éléments traces métalliques. Une partie de ces métaux est soit retenue dans le milieu poreux soit transportée vers la nappe où elle sera partiellement diluée avant de rejoindre les eaux du Gier. Comme expliqué plus haut, la fraction particulaire des laitiers n'est pas celle qui présente un risque avéré de transport en métaux mais plutôt la fraction dissoute et ce, pour les éléments traces à forte solubilité. Les laitiers de fusion sont ceux qui présentent des risques de relargage élevés. Ces risques dépendent essentiellement de l'intensité de l'infiltration des eaux de pluie dans le crassier.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES SUR LE TRANSPORT DE PARTICULES DANS LES SOLS INDUSTRIELS CONTAMINES EN METAUX

Les centres producteurs d'acier génèrent chaque année des quantités importantes de sous-produits dont les laitiers sidérurgiques. En fonction de leurs propriétés géotechniques et mécaniques et, de leurs compositions minéralogiques et chimiques, certains laitiers sont moins valorisables et d'autres nécessitent d'abord quelques traitements pour limiter leur risque d'hydratation et de gonflement. Ce travail a porté sur des déchets d'aciérie, en particulier des laitiers, provenant de la filière électrique. Selon l'étape à laquelle ces laitiers ont été formés, lors du processus de production de la fonte et de l'acier, ils sont regroupés en deux grandes catégories : les laitiers de fusion qui sont produits après la combustion du minerai de fer et les laitiers d'affinage formés après ajustement de la composition de l'acier liquide obtenu lors de la phase de combustion.

Ces deux types de laitiers ont des compositions minéralogiques différentes justifiant leurs aspects distincts : granulats de couleur foncé et rigide (laitiers de fusion) et matériaux de couleur blanchâtre à aspect pulvérulent (laitiers d'affinage). Dans ce travail de recherche, le comportement de ces deux types de laitiers et des mélanges de déchets (laitiers, réfractaires et sables) face aux apports de pluie a été comparé dans des conditions expérimentales proches de celles du terrain d'étude et leur risque potentiel de relargage en éléments traces métalliques a été évalué. Étant donné que la quasi-totalité des éléments traces métalliques présents sur le crassier d'étude provient de la composition des laitiers, l'apport lié au fond pédogéochimique et aux retombées atmosphériques n'a pas été pris en compte dans ce travail.

Approche d'étude globale et choix des matériaux utilisés

Pour comprendre les mécanismes impliqués dans la lixiviation de ces déchets, par les eaux de pluie, une caractérisation complète a été effectuée dans un premier temps pour connaître les phases minéralogiques qu'ils contiennent de même que leur distribution chimique élémentaire en vue de l'identification des éléments traces métalliques potentiellement mobilisables. Ainsi, plusieurs techniques analytiques ont été conjointement utilisées pour caractériser plusieurs tas de déchets sidérurgiques sélectionnés de façon aléatoire sur le site. Ces tas sont composés de six laitiers de fusion, de trois laitiers d'affinage, de trois mélanges de déchets constitués de réfractaires, de laitiers et de sables, et d'un tas riche en calamine. Compte tenu des résultats de la caractérisation, trois tas de déchets ont été sélectionnés pour les expérimentations en colonne au laboratoire. Il s'agit de deux laitiers de fusion et d'un mélange.

L'approche analytique utilisée a mis en évidence que les méthodes importantes pour caractériser les déchets sidérurgiques sont l'identification des phases qu'ils contiennent par diffraction des rayons X, les observations microscopiques et MEB puis les analyses granulométriques. Pour des études plus poussées, des digestions acides suivies d'analyses

chimiques par fluorescence des rayons X et/ou spectrométrie s'avèreront nécessaires. Cependant, les analyses thermiques par thermogravimétrie ou les analyses élémentaires du carbone se sont révélées moins pertinentes sur ces déchets sidérurgiques.

Caractérisation minéralogique des déchets

L'observation et l'identification des phases minéralogiques de ces déchets ont été faites en parallèle en microscopie optique, électronique ou couplé à la cathodoluminescence, et en diffraction des rayons X. Il ressort de ces analyses microscopiques que les six laitiers de fusion étudiés ont des caractéristiques physiques et minéralogiques semblables. Les arrangements structuraux majeurs observés dans leurs constituants sont des intercroissances à base de calcium, des exsolutions, des inclusions granulaires et des structures lamellaires. Les trois laitiers d'affinage présentent des textures souvent en forme d'aiguilles, de nodules, de squelettes, de dendrites, de lattes et renferment aussi parfois des structures lamellaires, des inclusions ou des intercroissances mais en quantités moindres comparativement aux laitiers de fusion. Pour les trois mélanges, leur minéralogie est assez variée et montre que les laitiers qui les composent sont majoritairement des laitiers d'affinage.

Pour les deux catégories de laitiers, les principales phases identifiées au MEB et confirmées par les diffractogrammes obtenues en DRX sont des phases de haute température typiques des laitiers : brownmillérite, wustite, magnétite, hématite, wollastonite, larnite et des phases d'altération météorique telles que brucite, portlandite, périclase, hématite, dolomite et calcite. Dans certains cas, des oxyhydroxydes ou des associations minérales complexes à base de fer, de chrome, de nickel ou de magnésium sont observables. Pour les trois mélanges (M1, M5 et M11) et la calamine (C7), leur composition reste diversifiée par comparaison avec les laitiers de fusion et d'affinage.

Caractérisation granulométrique, thermique et chimique des déchets

La distribution granulométrique des laitiers a été identifiée par tamisage à sec et en granulométrie laser par voie humide. Les résultats témoignent d'une distribution assez hétérogène des grains de laitiers si l'on compare les laitiers de fusion et d'affinage d'une part, et entre même catégorie de laitiers d'autre part. Bien que ces laitiers soit formés à de très hautes températures inadéquates à la présence de toute forme organique (environ 1500°C), des analyses élémentaires du carbone ont été effectuées sur tous les déchets (hormis la calamine) afin d'écarter l'hypothèse relative à l'implication des phénomènes biologiques dans le transport des particules dans le crassier. Quantitativement, les teneurs en carbone mesurées, et par déduction celles du carbone organique, restent faibles et donc négligeables.

Les pertes de masse des laitiers en fonction de la température ont également été étudiées à l'aide d'analyses thermogravimétriques et révèlent de faibles variations d'un déchet à l'autre. La détermination des compositions chimiques élémentaires a été effectuée après digestion totale avec de l'acide fluorhydrique ou partielle avec de l'eau régale puis les échantillons sont analysés en ICP-AES. Les éléments traces métalliques potentiellement mobilisables dans les laitiers sont le chrome puis en quantités moindres le molybdène, le nickel et le vanadium.

Pour les éléments majeurs, c'est le calcium, le silicium, le magnésium et l'aluminium qui sont abondants dans les deux types de laitiers (fusion et affinage).

Écoulements et chemins préférentiels de l'eau

Les expérimentations ont été menées au laboratoire sur des colonnes de laitiers reconstituées (hauteur 200 mm, diamètre 70 mm) en conditions saturée et non saturée. Les débits d'injection utilisés sont faibles d'une manière générale afin d'être proche des conditions réelles de pluviométrie du site d'étude. L'analyse des courbes de percée du traceur et des apports de pluie simulés montrent que l'écoulement de l'eau est majoritairement dominé par des flux préférentiels en zone non saturée. L'existence de ces chemins d'écoulements préférentiels a été particulièrement mise en exergue lors des essais en zone non saturée. En conditions saturées, la difficulté majeure rencontrée pendant les expérimentations a été l'impossibilité de déplacer de manière satisfaisante les particules de laitiers selon un sens d'écoulement contraire aux forces gravitaires.

Cycles d'infiltration/drainage et mobilisation des particules de déchets

Des essais d'infiltration d'eau et de drainage ont été menés sur les colonnes expérimentales en zone non saturée dans des conditions proches de celles du terrain d'étude. Il en ressort que l'influence des variations des intensités de pluies simulées ou des temps de pause (allant d'1h à 2 mois) sur la quantité de particules mobilisées reste difficile à évaluer. Une corrélation entre le taux de restitution des particules en sortie des colonnes et l'augmentation de la vitesse d'écoulement a néanmoins été partiellement constatée.

Dans un contexte non saturé, où la phase gazeuse (air) coexiste avec l'eau du sol, le déplacement des interfaces air-eau dans la colonne à la fin des périodes d'infiltration et au début des drainages augmente la mobilisation des particules de laitiers. Cette observation est cohérente avec les résultats de nombreuses études qui démontrent que la couche diffuse entourant les particules facilite leur migration dans le sol en même temps que le déplacement des bulles d'air. En pratique, les hétérogénéités granulométrique et minéralogique des déchets rendent très variable la distribution des particules mobilisées et ce, pour un même laitier dans des conditions expérimentales identiques.

Dans l'ensemble, la taille des grains de déchets mobilisés est en dessous de 1 mm avec une moyenne d'environ 200 μm . Le déchet pour lequel la quantité de particules mobilisées est la plus importante est le mélange M1. Pour les deux laitiers de fusion, le laitier L2 (tas très ancien) semble relarguer plus de particules que le laitier L3 (laitier récent) lorsque le temps de pause est plus long. Ceci peut s'expliquer par le vieillissement du laitier L2 au fil des années en raison des altérations météoriques et un réarrangement progressif du "pool" de particules disponibles dans le substrat qui descend à mesure que les apports de pluie se succèdent.

Des essais sur le long terme restent toutefois nécessaires pour confirmer cette tendance. Aussi, certains comportements surprenants et arbitraires constatés pour les quantités de particules mobilisées lors des expérimentations avec les cycles d'infiltration et de drainage mériteraient d'être éclaircis par d'autres essais analogues.

Ces résultats d'observations et d'analyses confirment une fois de plus la complexité des réactions chimiques se produisant dans les sols et plus particulièrement dans le cas des sols anthropiques très hétérogènes. Il serait donc très difficile de faire des liens explicites entre les propriétés intrinsèques des laitiers, les paramètres physico-chimiques du milieu d'étude et les risques de relargage en éléments traces métalliques du crassier. De plus, la très forte réactivité chimique des déchets sidérurgiques face aux apports de pluie reste tout de même déterminante dans leur migration vers la nappe à court et à moyen terme.

Analyses chimiques élémentaires et ioniques des lixiviats

Concernant les effluents récupérés en sortie, les analyses chimiques permettent de dégager des tendances sur l'évolution des teneurs en éléments analysés dans les déchets. Les ordres de grandeur des valeurs mesurées en ICP-AES semblent satisfaisants dans l'ensemble et dénotent un faible potentiel de relargage en éléments traces métalliques des déchets hormis le chrome et ponctuellement le molybdène, et le vanadium. Le degré d'oxydation du vanadium variant entre 0 et +5 lui confère une complexité élevée d'un point de vue chimique et sa toxicité augmente avec son degré d'oxydation (Barceloux, 1999). Il peut présenter sur d'autres sites de stockage un risque pour l'environnement mais ce n'est pas le cas du crassier d'étude.

Les principaux anions analysés dans la solution du sol sont les carbonates, les chromates, les sulfates et les chlorures. Les teneurs en chromates mesurées dans les eaux des expérimentations en colonne correspondent à celles du métal sous sa forme la plus toxique car le Cr(VI), plus nuisible, est plus soluble donc facilement mobilisable. Le chrome, plus que le vanadium, est donc un élément à surveiller dans les eaux du crassier. Les anions molybdates bien que présents dans les lixiviats n'ont pu être quantifiés en chromatographie ionique pour des contraintes d'ordre analytique.

Les ions majoritaires analysés correspondent aux évolutions attendues et confirmées dans le cadre des programmes Physafimm et Nagis, en particulier pour les carbonates et les chromates. A nouveau, un suivi sur le long terme est indispensable pour confirmer ces observations mais aussi pour appréhender la variabilité des résultats des solutions qui ne présentent pas de véritables corrélations avec la succession et/ou l'intensité des apports de pluie.

Modélisation des équilibres chimiques avec ARXIM et le transport de NaCl avec HYDRUS 1-D

La modélisation des équilibres chimiques a été effectuée sur les essais en batch des deux laitiers de fusion L2 et L3, qu'ils soient tamisés ou non, en raison de leurs teneurs en anions relativement élevées. Les résultats indiquent que la composition chimique de la solution est proche de la saturation pour la portlandite, le corindon, la magnésioferrite, la brucite, la powellite ou molybdate de calcium (CaMoO_4) et les silicates calciques hydratés (CSH). La présence des CSH provient de la dissolution des minéraux primaires qui libère de la silice et du calcium dans les lixiviats. Dans certains cas, le diaspore (hydroxyde d'aluminium) est aussi proche de la saturation. La teneur en molybdène dans les lixiviats serait donc contrôlée par la

solubilité de la powellite. Les deux laitiers de fusion L2 et L3 sont également saturés en hydrotalcite, CSH18 et en hématite. Des calculs de spéciation effectués sur les solutions des lysimètres montrent qu'elles sont légèrement saturées en vatérite (carbonate de calcium), en powellite et en CSH18.

Le transport en créneau d'un traceur NaCl a été simulé dans la colonne avec Hydrus 1-D et montre une bonne convergence entre les valeurs modélisées et mesurées avec un coefficient de régression linéaire de 0,94 et un critère de Nash de 0,80. Cependant, les simulations effectuées sur le transport des éléments métalliques, notamment le chrome lixivié lors des cycles d'infiltration/drainage, montrent des écarts importants et n'ont donc pas été présentées.

Transport des particules de déchets et risque de contamination de la nappe phréatique

La démarche expérimentale adoptée dans le cadre de ce travail a permis d'apporter quelques réponses à plusieurs interrogations existantes sur le comportement de la phase particulaire de ces déchets lorsqu'ils sont soumis à des apports de pluie successifs. En particulier, il a été mis en évidence une mobilisation des particules de déchets malgré les faibles débits utilisés lors des essais en zone saturée et non saturée. Globalement, la quantité de particules mobilisées reste certes faible mais significative.

La transposition des résultats de caractérisation et d'expérimentation dans les conditions réelles du crassier d'étude permet de dire que seule une faible quantité de particules de déchets peut être transportée par l'écoulement de l'eau de pluie. Ainsi, d'un point de vue transport particulaire, les particules relativement grosses ($\varnothing < 1$ mm) sont les plus à même de migrer et contribuer aux réarrangements du stock de particules mobilisables dans le crassier. La forte porosité des laitiers facilite le déplacement des particules dans le crassier mais les sols sous-jacents (sol primitif du site fait de jardins ouvriers et d'alluvions de la nappe) sont moins perméables ce qui diminuerait, de façon considérable, la quantité de particules transportables en dessous des couches du crassier.

En résumé, les risques de contamination par la fraction particulaire de la nappe alluviale située en dessous du crassier étudié restent limités. Les eaux de pluie ayant lixivié le crassier présentent cependant quelques risques potentiels de relargage en chrome et de façon ponctuelle en molybdène, nickel et vanadium bien qu'un "effet tampon" du sol sous-jacent soit constaté vis-à-vis des éléments métalliques en provenance du crassier.

Limites du travail et perspectives

Ce travail a permis d'élucider le comportement des particules de laitiers dans le crassier et d'évaluer la quantité pouvant être mobilisée après des apports de pluie. Cependant, l'approche expérimentale adoptée ne tient pas compte de la complexité des mécanismes d'adsorption et de désorption pouvant se produire lors du transport des laitiers par l'écoulement de l'eau et limite l'interprétation chimique et physique des résultats. La description des échanges

particulaires entre les régions mobile et immobile du substrat par diffusion n'a également pas été prise en compte dans la partie expérimentale et la modélisation avec Hydrus 1-D qui dispose d'un module MIM basé sur le fractionnement de l'eau en deux phases, mobile et immobile. Il serait utile pour améliorer l'approche expérimentale de ce travail de :

- conduire d'autres essais d'infiltration sur des colonnes de déchets en croisant l'effet des paramètres étudiés : intensité d'infiltration, succession des apports de pluie, teneur en eau initiale, effet chronologique du nombre, de la durée et de l'intensité des infiltrations,
- effectuer des essais de traçage avec injection instantanée d'un traceur dissout conservatif et des particules de déchets en suspension pour déterminer la cinétique de dépôt de ces particules dans le substrat,
- étudier les effets de la capillarité sur le transport des particules dans les colonnes de déchets,
- étudier la sensibilité des déchets à la composition chimique de la solution infiltrée : riche en CO₂ dissout, en cations divalents (Ca²⁺, Mg²⁺) ou monovalents (K⁺, Na⁺),
- disposer des couches de billes de verre aux deux extrémités des colonnes pour déterminer leurs effets sur la distribution de l'eau d'infiltration dans le substrat,
- mener des tests d'infiltration sur des colonnes de laitiers ayant une couche de carbonatation en surface et déterminer l'influence de celle-ci sur la composition des lixiviats en sortie,
- évaluer le rôle de l'hétérogénéité texturale sur la rétention des particules en reconstituant des profils de sols analogues aux horizons profondes du crassier qui est composé en surface de laitiers, puis d'anciens sols fait de jardins ouvriers et des alluvions dans la nappe,
- effectuer d'autres essais en tenant compte de l'acidité de la pluie afin de faciliter la transposition des résultats à l'échelle du crassier d'étude,
- sonder le crassier pour identifier les endroits où peuvent être prélevées des carottes de "sol" sans risque majeur de buter sur des objets métalliques rendant difficile le forage,
- réaliser des expérimentations sur des colonnes de "sols" non remaniés pour mieux expliquer le comportement du substrat et de la fraction particulaire transportée,
- prendre en compte la fraction colloïdale et les spéciations des éléments en solution,
- mener les essais sur le long terme afin d'évaluer les risques réels de contamination de la nappe par le crassier.

Concernant le volet simulation numérique, les perspectives suivantes sont envisageables :

- effectuer des analyses de sensibilité sur plusieurs données expérimentales telles que la teneur en eau initiale ou les paramètres d'infiltration,
- tester le modèle avec des données expérimentales collectées sur une durée plus longue et espacées dans le temps,

- valider le modèle sur la base d'essais de traçage sur site et des tests de dispersion au laboratoire,
- prendre en compte le transport de la fraction particulaire dans le modèle Hydrus et utiliser les modules MIM (Mobile IMmobile) et HP1 (couplage avec Phreeqc), plus adaptés pour reproduire correctement une courbe de percée qui présente un effet de traînée,
- réaliser des simulations qui tiennent compte de la cinétique de dissolution des éléments traces métalliques présents dans les déchets,
- élaborer des scénarios à risques pouvant être extrapolés sur le long terme et à l'échelle d'autres sites industriels contaminés.

D'une manière générale, des expérimentations supplémentaires sont nécessaires pour déterminer certains paramètres du modèle comme la conductivité hydraulique à saturation mais aussi pour valider les relations entre les différents paramètres à optimiser.

BIBLIOGRAPHIE

- Abu-Eishah, S. I., El-Dieb, A. S. & Bedir, M. S., 2012. Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf region. *Constr. Build. Mater.*, Volume 34, p. 249–256.
- Adamczyk, Z. & Pomianowski, A., 1980. Investigation on Fine Particle Deposition from Flowing Suspensions onto Planar Surfaces. *Powder Technology*, Volume 27, pp. 125 - 136.
- Adamczyk, Z., Siwek, B., Weronki, P. & Jaszczolt, K., 2003. Particle deposition at electrostatically heterogeneous surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 222, pp. 15-25.
- Adamczyk, Z., Zembala, M., Kolasinska, M. & Warszynski, P., 2007. Characterization of polyelectrolyte multilayers on mica and oxidized titanium by streaming potential and wetting angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302, Volume 302, p. 455–460.
- Adegoloye, O. G. F., 2015. Valorisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables dans le béton. *Thèse Université de Cergy-Pontoise*.
- Agence de l'eau, L.-B., 2011. Rapport du Réseau Départemental de Suivi de la Qualité des Rivières de la Loire.
- Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, 2013. Rapport sur l'état des lieux des bassins Rhône Méditerranée Corse. p.31.
- Ahfir, N.-D. et al., 2007. Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media: hydrodynamic effect. *Hydrogeology Journal*, Volume 15, p. 659–668.
- Alexandre, J. & Sebileau, J. L., 1998. Le laitier de haut fourneau, Livre du Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques (CTPL).
- Alizadeh, R. et al., 2003. Utilization of electric arc furnace slag as aggregates in concrete – environmental issue. *6th Int. Conf, Recent Adv. Concr. Technol.*, Volume 1, p. 451–464.
- Allen, H. E., Chen, Y. T., Li, Y. & Huang, C. P., 1995. Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 29(8), pp. 1887-1891.
- Arampatzis, G., Tzimopoulos, C., Sakellariou-Makrantonaki, M. & Yannopoulos, S., 2001. Estimation of unsaturated flow in layered soils with the finite control volume method. *Irrigation and Drainage*, Volume 50, p. 349–358.
- ArcelorMittal, 2008. La gestion mondiale des co-produits chez ArcelorMittal.

- Arribas, I. et al., 2015. Electric arc furnace slag and its use in hydraulic concrete. *Constr. Build. Mater.*, Volume 90, pp. 68-79.
- Auriol, J.-C., 2004. Procédé SCOR +, pour les laitiers qui manquent de chaux libre. Un procédé d'amélioration des laitiers d'aciérie "LD" pour les traitement de sols. *Laitiers sidérurgiques*, N°85.
- Awoyera, P. O., Adekeye, A. W. & Babalola, O. E., 2015. Influence of Electric Arc Furnace (EAF) Slag Aggregate Sizes on the Workability and Durability of Concrete. *International Journal of Engineering and Technology (IJET)*, 7(3), pp. 1049-1056.
- Baclocchi, R. et al., 2010. Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization. *Waste and Biomass valorization*.
- Baclocchi, R., Costa, G., Poletini, A. & Pomi, R., 2009. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia*, 1(1), pp. 4859-4866.
- Bai, M., Bouhroum, A., Civan, F. & Roegiers, J.-C., 1995. Improved model for solute transport in heterogeneous porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 14, pp. 65-78.
- Baize, D., 2007. Cours sur les éléments traces métalliques du sol. Institut National de la Recherche Agronomique.
- Bajracharya, K. & Barry, D. A., 1997. Nonequilibrium solute transport parameters and their physical significance : numerical and experimental results. *Journal of Contaminant Hydrology* 24, pp. 185-204.
- Balland Bolou Bi, C., 2010. Caractérisation expérimentale des relations entre les bactéries des sols, les phyllosilicates et les solutions :Modélisation et Rôle des Paramètres Environnementaux. *Thèse Université de Nancy*.
- Barceloux, D. G., 1999. Vanadium. *Journal of Toxicology*, 37(2), p. 265–278.
- Bear, J., 1972. Dynamique des fluides en milieu poreux.
- Benamar, A., Ahfir, N.-D., Wang, H. Q. & Alem, A., 2007. Particle transport in a saturated porous medium: Pore structure effects. *C. R. Geoscience*, Volume 339, p. 674–681.
- Benamar, A. et al., 2005. Effets de la vitesse d'écoulement sur le transport et la cinétique de dépôt de particules en suspension en milieu poreux saturé. *C.R. Géosciences*, Volume 337, pp. 497-504.
- Benremita, H., 2002. Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé. *Thèse Univesrité Louis Pasteur de Strasbourg*.
- Besnard, K., 2003. Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire. *Thèse Université de Rennes*.

- Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S. & Baffi, C., 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Anal. Chim. Acta*, Volume 424, pp. 289-296.
- Beydoun, H. & Lehmann, F., 2006. Expériences de drainage et estimation de paramètres en milieu poreux non saturé. *C. R. Geoscience*, Volume 338, pp. 180-187.
- Bhuyan, S. J., Kalita, P. K., Janssen, K. A. & Barnes, P. L., 2002. Soil loss predictions with three erosion simulation models. *Environ. Model Softw.*, 17(2), p. 137–146.
- Blanc, P. et al., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, 27(10), pp. 2107-2116.
- Blondeau, J., 2004. Minerais et fondants. *Techniques de l'ingénieur*, M7040.
- Bompay, J.-Y., 2004. Procédé SCOR +, pour les laitiers qui manquent de chaux libre...un procédé d'amélioration des laitiers d'aciérie "LD" pour les traitements de sols. *Laitiers sidérurgiques*, CTPL N°85, Juillet.
- Boudonnet, J.-Y., 1994. Les laitiers d'aciérie LD. La caractérisation chimique : une étape indispensable. Panorama des connaissances. *Laitiers sidérurgiques*, CTPL N°76, pp. 27-43.
- Bradford, S. A., Bettahar, M., Šimůnek, J. & van Genuchten, M. T., 2004. Straining and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media. *Vadose Zone J.*, Volume 3, p. 384–394.
- Bradford, S. A. et al., 2006a. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. *Water Resour. Res.*, Volume 42.
- Bradford, S. A. & Torkzaban, S., 2008. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: a review of interface, collector, and pore-scale processes and models. *Vadose Zone Journal* 7, pp. 667-681.
- Bradford, S. A., Torkzaban, S. & Walker, S. L., 2007. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Research*, Volume 41, p. 3012 – 3024.
- Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar, M. & Simunek, J., 2002. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research*, 38(12), pp. 1327-1333.
- Buchter, B., Hinz, C., Gfeller, M. & Flühler, H., 1996. Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Volume 60, pp. 716-721.
- Bunn, S. & Arthington, A., 2002. Basic Principles and Ecological Consequences of Altered Flow Regimes for Aquatic Biodiversity. *Environmental Management*, 30(40), p. 492–507.

- Canseco-Ruiz, V., 2009. Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale. Thèse Université de Bordeaux 1.
- Carrillo-González, R., Šimůnek, J., Sauvé, S. & Adriano, D., 2006. Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *Advances in Agronomy*, Volume 91, p. 111–178.
- Chaibainou, S. N., 2012. Etude numérique de l'adsorption et de la désorption de particules colloïdales en milieux poreux : Influence de la topographie de surface et des interactions physico-chimiques. *Thèse en Mécanique et ingénierie, Université de Bordeaux*.
- Chaurand, P. et al., 2007. Environmental impacts of steel slag reused in road construction : A crystallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 139, pp. 537-542.
- Chaurand, P., Rose, J., Domas, J. & Bottero, J.-Y., 2006. Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions. *Journal of Geochemical Exploration*, Issue 88, pp. 10-14.
- Corapcioglu, M. Y. & Jiang, S., 1993. Colloid-facilitated groundwater contaminant transport. *Water Resour. Res.*, Volume 29, p. 2215–2226.
- Cornelis, G., Johnson, A. C., van Gerven, T. & Vandecasteele, C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloïd and metal species in alkaline solid wastes : A review. *Applied Geochemistry*, 23(5), pp. 955-976.
- Cornelis, G. et al., 2013. Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils. *Science of the Total Environment*, Volume 463–464, p. 120–130.
- CTPL, 2004. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, «Trois fiches techniques pour une vue d'ensemble des "filères laitiers"». *Laitiers Sidérurgiques*, N°85, Juillet.
- CTPL, 2006. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, «Lixiviations des laitiers "inox" : oui, mais laquelle?». *Laitiers sidérurgiques*, N°89/90.
- CTPL, 2009. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, «Laitiers d'aciérie électrique : la route est ouverte». *Laitiers sidérurgiques*, N°94.
- CTPL, 2012. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, «Valorisation des laitiers : cadre juridique». *Laitiers sidérurgiques*, N°100.
- CTPL, 2013. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, «Valorisation en granulats pour béton des laitiers ». *Laitiers Sidérurgiques*, N°101.
- CTPL, 2015. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, « Flux des laitiers d'aciérie, enquête nationale FFA/CTPL ». *Laitiers sidérurgiques*.
- CTPL, 2016. Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques, «Actualaitiers». *Laitiers Sidérurgiques*, N°106, p. 6.

- Cushing, R. S. & Lawler, D. F., 1998. Depth filtration: Fundamental investigation through three-dimensional trajectory analysis. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 2, p. 3793–3801.
- Damodhara Rao, M., Raghuvanshi, N. S. & Singh, R., 2006. Development of a physically based 1D-infiltration model for irrigated soils. *Agricultural Water Management*, Volume 85, p. 165–174.
- Dao, P. L., 2010. Valorisation des Laitiers LWS dans les mélanges granulaires. *Thèse Université Henri Poincaré*.
- de Jonge, H., Jacobsen, O. H., de Jonge, L. W. & Moldrup, P., 1998. Colloid-Facilitated Transport of Pesticide in Undisturbed Soil Columns. *Phys. Chem. Earth*, 23(2), pp. 187-191.
- de Marsily, G., 1986. Quantitative Hydrogeology. Groundwater Hydrology for Engineers. *Academic Press, New York*, p. 440.
- De Windt, L., Chaurand, P. & Rose, J., 2011. Kinetics of steel slag leaching Batch tests and modeling. *Waste Management*, Volume 31, pp. 225-235.
- DEC, 2002. Décret n° 2002-540, Ministère du Développement Durable et de l'Environnement.
- DEC, 2012. Décret n° 2012-602, Ministère du Développement Durable et de l'Environnement.
- Delay, F., Porel, G. & de Marsily, G., 1997. Predicting solute transport in heterogeneous media from results obtained in homogeneous ones: an experimental approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 25, pp. 63-84.
- Delolme, C., Hebrard-Labit, C., Spadini, L. & Gaudet, J.-P., 2004. Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 70, p. 205– 224.
- DeMarsily, 1981. Hydrogéologie Quantitative. Paris: Masson.
- DeNovio, N. M., James, S. E. & Ryan, J. N., 2004. Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions. *Vadose Zone Journal* 3, pp. 338-351.
- Derjaguin, B. & Landau, L., 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes.. *Acta Physicochim. URSS* 14, pp. 733-762.
- Dieulin, A., 1980. Propagation de pollution dans un aquifère alluviale : l'effet de parcours. *Thèse Université Pierre et Marie-Curie et École Nationale Supérieure des Mines de Paris*.
- Divet, L., Le Roy, R. & van Rompaey, G., 2006. Hydratation des laitiers de haut fourneau. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).
- Duchaufour, P., 1995. Pédologie. Sol, végétation, environnement. Abrégés. Masson.

- El Kawafi, G. A., 2010. Colmatage d'un milieu poreux saturé soumis à un écoulement chargé de particules. *Thèse de Doctorat ; Spécialité Génie Civil. Université du Havre.*
- Elimelech, M., Gregory, J. & Jia, X., 1995. Particle deposition and aggregation measurement, modelling, and simulation. *Butterworth-Heinemann, Oxford England, Boston, langmuir edition.*
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. & Williams , R. A., 1998. Particle deposition and aggregation measurement, modeling and simulation. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.
- Elimelech, M. & O'Melia, C. R., 1990. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environ. Sci. Technol*, 24(10), pp. 1528-1536.
- Engström, F. et al., 2014. Leaching behavior of aged steel slags. *Steel Research International*, 85(4), pp. 607-615.
- Escarré, J. et al., 2010. Heavy metal concentration survey in soils and plants of the Les Malines mining district (Southern France): implications for soil restoration. *Water, Air and Soil Pollution*, Volume 216, p. 485–504.
- Fällman, A.-M., 2000. Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests - a solubility controlled process. *Waste Management*, 20(2-3), pp. 149-154.
- Février, L., 2001. Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvioglacière carbonaté. Approche en colonne de laboratoire. *Thèse INSA de Lyon.*
- Feyen, J., Jacques, D., Timmerman, A. & Vanderborght, J., 1998. Modelling Water Flow and Solute Transport in Heterogeneous Soils: A Review of Recent Approaches. *J. agric. Engng Res*, 70(ag980272), pp. 231-256.
- Flatt, R. J., 2004. Dispersion forces in cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, p. 399–408.
- Fried, J. & Combarous, M., 1971. Dispersion in porous media. *Advances in Hydroscience*, p. 169–282.
- Gerke, H. H. & Van Genuchten, M. T., 1993. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour. Research*, Volume 29, pp. 305-319.
- Ginn, T. R. et al., 2002. Processes in microbial transport in the natural subsurface. *Adv. Water Res.*, Volume 25, p. 1017–1042.
- Goldman, A., Cox, R. & Brenner, H., 1967. Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - i motion through a quiescent fluid. *Chemical Engineering Science*, 22(4), p. 637–651.
- Govindaraju, R. S., Reddi, L. N. & Kasavaraju, S. K., 1995. A physically based model for mobilization of kaolinite particles under hydraulic gradients. *J. Hydrol.*, Volume 172, pp. 331-350.

- Grolimund, D. & Borkovec, M., 2006. Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 87, p. 155–175.
- Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K. & Sticher, H., 1996. Colloid-Facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 30, pp. 3118-3123.
- Grolimund, D. et al., 1998. Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 32, p. 3562–3569.
- Gurtubay, L. et al., 2014. Accelerated ageing of an EAF black slag by carbonation and percolation for long-term behaviour assessment. *Journal of Environmental Management*, Volume 140, pp. 45-50.
- Hall, C., Large, D. J., Adderley, B. & West, H. M., 2014. Calcium leaching from waste steelmaking slag : significance of leachate chemistry and effects on slag grain mineralogy.
- Han, N. W., Bhakta, J. & Carbonell, R. G., 1985. Longitudinal and lateral dispersion in packed beds: effect of column length and particle size distribution. *Aiche J*, Volume 31, p. 277–288.
- Haque, M. F., Kallay, N., Privman, V. & Matijevic, E., 1989. Magnetic Effects in Particle Adhesion :Kinetics of Hematite Particle Deposition on Stainless Steel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137(1), p. 12.
- Harvey, R. W. & Harms, H., 2002. Transport of microorganisms in the terrestrial subsurface: In situ and laboratory methods. In C.J. Hurst et al. (ed.) *Manual of environmental microbiology*. 2nd ed. ASM Press, Herndon, VA, p. 753–776.
- Haudrechy, P., Thiry, M. & Madé, B., 2006. Laitiers d'aciérie du site d'Ugine (Savoie) : effet de la maturation et conséquences sur l'interprétation des tests de lixiviation normalisés. *Laitiers sidérurgiques*, CTPL N° 89/90, pp. 21-27.
- Herzig, J. P., Leclerc, D. M. & LeGoff, P., 1970. Flow of suspension through porous media: application to deep filtration. *Ind. Eng.Chem. Res.*, Volume 62, p. 129–157.
- Hornberger, G. M., Mills, A. L. & Herman, J. S., 1992. Bacterial transport in porous media: evaluation of a model using laboratory observations. *Water Resour. Res.*, Volume 28, p. 915–938.
- Houecande, O. et al., 2014. Étude expérimentale du transport particulaire dans les crassiers de laitiers sidérurgiques. *39ème Journées Scientifiques du Groupe Français Humidité et Transfert en Milieux Poreux (GFHN)*. Angers, 25-26 Novembre.
- Houzé, C., 2013. Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse. *Thèse Université Paris-Est*.

- Huijgen, W. J. & Comans, R. N., 2006. Carbonation of steel Slag for CO₂ sequestration: leaching of products and reaction mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 40, p. 2790–2796.
- Ikni, T. et al., 2013. Particle transport within water-saturated porous media: Effect of pore size on retention kinetics and size selection. *C. R. Geoscience*, Volume 345, p. 392–400.
- Israelachvili, J., 1985. Intermolecular and Surface Forces : With Applications to Colloidal and Biological Systems. Academic Press.
- Jacobsen, O. H. et al., 1997. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *Journal of Hydrology*, Volume 196, p. 185–203.
- Jarvis, N. J., 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, Volume 58, p. 523–546.
- Jin, Y. & Flury, M., 2002. Fate and transport of viruses in porous media. *Advances in Agronomy*, Volume 77.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. & Helgeson, H. C., 1992. SUPCRT92-A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1-bar to 5000-bar and 0 °C to 1000 °C. *Comput. Geosci.*, Volume 18, p. 899–947.
- Johnson, W. P., Li, X. & Yal, G., 2007b. Colloid retention in porous media : Mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 41, p. 1279–1287.
- Kalbitz, K. & Wennrich, R., 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci Total Environ*, Volume 209, pp. 27-39.
- Kanti Sen, T. & Khilar, C. K., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.*, Volume 119, p. 71–96.
- Khilar, K. C. & Fogler, H. S., 1998. Migration of fines in porous media. *Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, the Netherlands*.
- Khilar, K. & Fogler, H., 1984. The existence of a critical salt concentration for particle release. *Journal of Colloid and Interface Science*, 101(1), p. 214–224.
- Kjaergaard, C., Moldrup, P., de Jonge, L. W. & Jacobsen, O. H., 2004. Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. The role of colloid dispersibility and preferential flow. *Vadose Zone J.*, Volume 3, p. 424–433.

- Kourounis, S. et al., 2007. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cement and Concrete Research*, Volume 37, pp. 815-822.
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D. & Elimelech, M., 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. Agron.* 66, pp. 121-193.
- Kretzschmar, R. et al., 1997. Experimental determination of colloid deposition rate and collision efficiencies in natural porous media. *Water Resources Research*, 33(5), pp. 1129-1137.
- Laegdsmand, M., Villholth, K. G., Ullum, M. & Jensen, K. H., 1999. Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma*, Volume 93, p. 33-59.
- Lahav, N. & Tropp, D., 1980. Movement of synthetic microspheres in saturated soil columns. *Soil Sci.*, Volume 130, pp. 151-156.
- Lai, J. & Ren, L., 2016. Estimation of effective hydraulic parameters in heterogeneous soils at field scale. *Geoderma*, Volume 264, p. 28-41.
- Lamtigui, A. & Bendani, Y., 2013. Valorisation des laitiers d'aciéries en génie civil. *Rapport de stage École des Mines de Douai*.
- Lavastre, V. et al., 2014. Geochemical and isotopic monitoring of an alluvial aquifer in an industrial contaminated context. *International Association of Hydrogeologists LAH, the Moroccan Chapter-41st LAH International Congress "Groundwater : Challenges and Strategies" - Marrakech*, 15-19 Septembre.
- Lazouskaya, V., Jin, Y. & Or, D., 2006. Interfacial interactions and colloid retention under steady flows in a capillary channel. *J. Colloid Interface Sci*, Volume 303, p. 171-184.
- Le Binh, B., 2013. Transferts d'eau et de soluté en milieu non saturé hétérogène à l'échelle d'un pilote de laboratoire : expériences et modélisation. *Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*.
- Leblanc, F., 2011. *Techniques de l'eau*. [En ligne] Available : <http://technique.eau.free.fr/index.php?coagulationfloculation=introductionCoag> [Accès en Septembre 2013].
- Legret, M., 2012. Comportement environnemental d'un laitier LD d'aciérie de conversion en génie civil, *Techniques de l'ingénieur*. RE223. 11 p.
- Legret, M., et al., 2009. Environmental assessment of a BOF steel slag used in road construction: *The ECLAIR research program*. Wascon 2009, 6p.
- Lei, Z., Yang, S. & Xie, S., 1988. *SoilWater Dynamics*. Tsinghua University Press, Beijing.
- Lespagnol, G., 2003. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, *Thèse École des Mines de Saint Étienne*.

- Levin, J. M., Herman, J. S., Hornberge, G. M. & Sainers, J. E., 2006. Colloid mobilization from a variably saturated intact soil core. *Vadose Zone J.*, Volume 5, p. 564– 569.
- Lewis, J. A. et al., 2000. Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8), p. 1905– 1913.
- Logan, B. E. et al., 1995. Clarification of clean-bed filtration models. *J. Environ. Eng.*, Volume 121, p. 869–873.
- Lomboy, G., Sundararajan, S., Wang, K. & Subramaniam, S., 2011. A test method for determining adhesion forces and Hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy. *Cement and Concrete Research*, Volume 41, p. 1157–1166.
- Lührmann, L., Noseck, U. & Tix, C., 1998. Model of contaminant transport in porous media in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. *Water Resour. Res.*, 34(3), pp. 421-426.
- Mahieux, P.-Y., 2008. Valorisation du laitier LD de Dunkerque dans les liants hydrauliques routiers. *Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III*.
- Majdalani, S. et al., 2007. Mobilization and preferential transport of soil particles during infiltration: A core-scale modeling approach. *Water Resources Research*, Volume 43, p. 14.
- Marquardt, D., 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters : SIAM. *J. Appl. Math.*, Volume 11, pp. 431-441.
- Massei, N., Lacroix, M., Wang, H. Q. & Dupont, J., 2002. Transport of particulate material and dissolved tracer in a highly permeable porous medium: comparison of the transfer parameters. *J Contam. Hydrol* 57; Volume 57, p. 21–39.
- Massei, N., Wang, H. Q., Dupont, J.-P. & Rodeta, J., 2003. Assessment of direct transfer and resuspension of particles during turbid floods at a karstic spring. *J. Hydrol.*, Volume 275, p. 109–121.
- Mattauer, P. & Matte, M., 1998. Le bassin Stéphaniens de Saint Étienne ne résulte pas d'une extension tardi-hercynienne généralisée : c'est un bassin pull-apart en relation avec un décrochement dextre. *Geodinamica Acta* 14, pp. 23-31.
- Mauthoor, S., Mohee, R. & Kowlessar, P., 2016. Characterisation of electric arc furnace slags as concrete aggregate in a small island developing state: A preliminary study. *Construction and Building Materials*, Volume 105, p. 459–464.
- Ma, Y. et al., 2010. Modeling water infiltration in a large layered soil column with a modified Green–Ampt model and HYDRUS-1D. *Computers and Electronics in Agriculture*, Volume 71S, p. S40–S47.
- McCarthy, J. F. & Zachara, J. M., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* , Volume 23, p. 496–502.

- McDonald & Harbaugh, 1988. A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model: U.S. Geological Survey Techniques of Resources Investigations. p. 586.
- McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R. & Sitar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.*, Volume 22, p. 1901–1921.
- McGechan, M. B. & Lewis, D. R., 2002. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 1: General principles. *Biosystems Engineering*, 88(3), p. 255–273.
- Mesticou, Z., 2014. Etude du transport réactif de particules de silice en suspension en milieu : poreux saturé : approche expérimentale et modélisation. *Thèse Ecole Nationale d'Ingénieur de Saint Étienne*.
- Mishra, S. K., Tyagi, J. V. & Singh, V. P., 2003. Comparison of infiltration models. *Hydrological Processes*, Volume 17, p. 2629–2652.
- Motelica-Heino, M., Gauthier, A., Thomassin, J.-H. D. O. F. X. & Le Coustumer, P., 1998. Remobilisation des métaux lourds à partir de déchets solides vitrifiés nouvelles techniques d'évaluation. *Déchets- Sciences et Techniques - N° 12 - 4ème trimestre*, p. 5.
- Motz, H. & Geiseler, J., 2000. The steel Slag- Characteristics, Properties and Quality Assurance, Report 1974-2000, ISSN 0948-4787. *Iron and Steel Slags - Properties and utilisation*.
- Motz, H. & Geiseler, J., 2001. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Manag.*, Volume 21, p. 285–293.
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3), p. 513–522.
- Mulder, J. & Cresser, M., 1994. Soil and soil solution chemistry. In: B. Moldan et J. Cerny (Editors), Biogeochemistry of small catchments : A Tool for Environmental Research. *John Wiley et Sons, Chichester*, pp. 107-131.
- Nash, J. E. & Sutcliffe, J. V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I: A discussion of principles. *J. Hydrol.*, Volume 10, pp. 282-290.
- Navarro, C., Diaz, M. & Villa-Garcia, M. A., 2010. Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions. *Environmental Science and Technology*, 44(14), pp. 5383-5388.
- Nikolic, I. et al., 2016. Kinetics of electric arc furnace slag leaching in alkaline solutions. *Construction and Building Materials*, Volume 108, pp. 1-9.
- O'Neill, M., 1968. A sphere in contact with a plane wall in a slow linear shear flow. *Chemical Engineering Science*, 23(11), p. 1293–1298.
- OFRIR, 2006. *Observatoire Français Du Recyclage dans les Infrastructures Routières*. [En ligne] Available at: ofrir.lcpc.fr

OFRIR, 2013. *Observatoire Français Du Recyclage dans les Infrastructures Routières*. [En ligne] Available at: ofrir.lcpc.fr

Pang, L., Close, M. & Noonan, M., 1998. Rhodamine WT and *Bacillus subtilis* transport through an alluvial gravel aquifer. *Ground Water*, Volume 36, pp. 112-122.

Paris, A., 2004. Etude du transfert d'eau et de solutés dans un sol à nappe superficielle drainée artificiellement. *Thèse, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Paris*.

Patzek, T. W. & Kristensen, J. G., 2001. Shape factor and hydraulic conductance in noncircular capillaries II. Two-phase creeping flow. *J. Coll. Interf. Sci.*, Volume 236, p. 305–317.

Patzek, T. W. & Silin, D. B., 2001. Shape factor and hydraulic conductance in noncircular capillaries I. One-phase creeping flow. *J. Coll. Interf. Sci.*, Volume 236, p. 295–304.

Physafimm, et al., 2014. *PHYSAFIMM: la phytostabilisation, méthodologie applicable aux friches industrielles, métallurgiques et minières*, Rapport final. *ADEME*, pp 158.

Piatak, N. M., Parsons, M. B. & Seal, R. R., 2014. Characteristics and environmental aspects of slag : A review. *Applied Geochemistry*, Volume 57, pp. 236-266.

Pichard, A., 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le chrome et des dérivés, *Rapport INERIS*.

Plan Local d'Urbanisme Saint-Chamond, 2013. *Rapport de présentation*, Commune de Saint-Chamond: s.n.

Postiglione, G., 2006. Nouvelle alimentation pour les fours à arc à courant alternatif. *Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse*.

Predelus, D. et al., 2014. Tracing water flow and colloidal particles transfer in an unsaturated soil. Université de Lyon. *Journal of Water Resource and Protection*.

Pyrzynska, K. & Wierzbicki, T., 2004. Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta*, 64(4), p. 823– 829.

Rastovcan-Mioc, A., Soflic, T. & Mioc, B., 2009. Application of Electric Arc Furnace Slag. *Proc. Matrib*, Volume 2009, p. 436–444.

Rockhold, M. L., Yarwood, R. R. & Selker, J. S., 2004. Coupled microbial and transport processes in soils. *Vadose Zone J.*, Volume 3, p. 368–383.

Rondi, L. et al., 2016. Concrete with EAF steel slag as aggregate: A comprehensive technical and environmental characterisation. *Composites Part B*, Volume 90, pp. 195-202.

Rousseau, M., 2003. Transport préférentiel de particules dans un sol non saturé : de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique. *Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble*.

- Rousseau, M. et al., 2004b. Preferential transport of soil colloidal particles: Physicochemical effects on particle mobilization. *Vadose Zone J.*, Volume 3, p. 247–261.
- Roy, S. B. & Dzombak, D. A., 1996. Na⁺ - Ca²⁺ Exchange effects in the detachment of latex colloids deposited in glass bead porous media. *Colloids Surf*, Volume 119, p. 133 – 139.
- Russel, W. B., Saville, D. A. & Schowalter, W. R., 1992. Colloidal dispersions. *Cambridge University Press*.
- Ryan, J. N. & Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces*, Volume 107, p. 56.
- Ryan, J. N. & Gschwend, P., 1994a. Effects of ionic strength and flow rate on colloid release : Relating kinetics to intersurface potential energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(1), p. 21–34.
- Saier, J. E., Hornberger, G. M. & Harvey, C., 1994b. Colloidal silica transport through structured, heterogeneous porous media. *J. Hydrol.* , Volume 163, pp. 271-288.
- Saier, J. E., Hornberger, G. M. & Liang, L., 1994a,b. First and second order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media. *Water Resour. Res.*, 30(9), pp. 2499-2506.
- Sakai, E. & Daimon, M., 1997. Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains, in: V.M. Malhotra (Ed.), Proceedings of the 5th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. *American Concrete Institute Detroit*, p. 187–202.
- Schafer, A. P. et al., 1998b. Transport of bacteria in unsaturated porous media. *J. Contam. Hydrol.*, Volume 33, p. 149–169.
- Schelde, K. et al., 2002. Diffusion-limited mobilization and transport of natural colloids in macroporous soil. *Vadose Zone J.*, Volume 1, p. 125–136.
- Schijven, J. F. & Hassanizadeh, S. M., 2000. Removal of viruses by soil passage: overview of modelling, processes, and parameters. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Volume 30, p. 49–127.
- Seigneur, N. et al., 2008. Leaching of lead metallurgical slags and pollutant mobility far from equilibrium conditions. *Applied Geochemistry*, Volume 23, p. 3699–3711.
- Selim, H. M., Buchter, B., Hinz, C. & Ma, L., 1992. Modeling the transport and retention of cadmium in soils : multireaction and multicomponent approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56(4), pp. 1004-1015.
- Sen, T. K. & Khilar, K. C., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.*, Volume 119, p. 71–96..

Shipitalo, M. J., Dick, W. A. & Edwards, W. M., 2000. Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. *Soil & Tillage Research*, Volume 53, p. 167–183.

Šimůnek, J. & A J, V., 2002. Geochemical Transport, In: *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical Methods*, Chapter 6.9, Eds. J. H. Dane and G. C. Topp, Third edition, SSSA, Madison, WI. pp. 1511-1536.

Šimůnek, J., M, Š. & M Th, v. G., 1998. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 2.0, IGWMC - TPS - 70. *Int. GroundWater Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado*, p. 202pp.

Simunek, J. et al., 2009. The Hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Version 4.12, HYDRUS software, *Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, USA*.

Simunek, J. & van Genuchten, M. T., 2008. Modélisation d'écoulement hors équilibre processus de transport en utilisant Hydrus Version 4.0 HYDRUS 1D, *Département des Sciences Environnementaux, Université de Californie*, Vol 7, N°2. pp. 782-797.

Simunek, J., van Genuchten, M. T. & Sejna, M., 2005. *The HYDRUS-1D Software Package For Simulating The One-Dimensional Movement of Water, Heat and Multiple Solutes in Variably-saturated Media*, Version 3.0. *Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA*.

Soltani, M. & Ahmadi, G., 1994. On particle adhesion and removal mechanics in turbulent flows. *J. Adhes. Sci. Technol.*, Volume 8, p. 763–785.

Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford.

Sun, N., Elimelech, M., Sun, N. Z. & Ryan, J. N., 2001. A novel two-dimensional model for colloid transport in physically and geochemically heterogeneous porous media. *J. Contam. Hydrol.*, Volume 49, pp. 173-199.

Tanabe, T. et al., 2008. Creep, shrinkage and durability mechanics of concrete and concrete structures. *Two Volume Set: Proceedings of the CONCREEP 8 Conference Held in Ise-Shima, Japan, 30 September–2 October 2008*, CRC Press.

Taylor, R. W., Hassan, K., Mehadi, A. A. & Shuford, J. W., 1995b. Kinetics of zinc sorption by soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26(11-12), pp. 1761-1771.

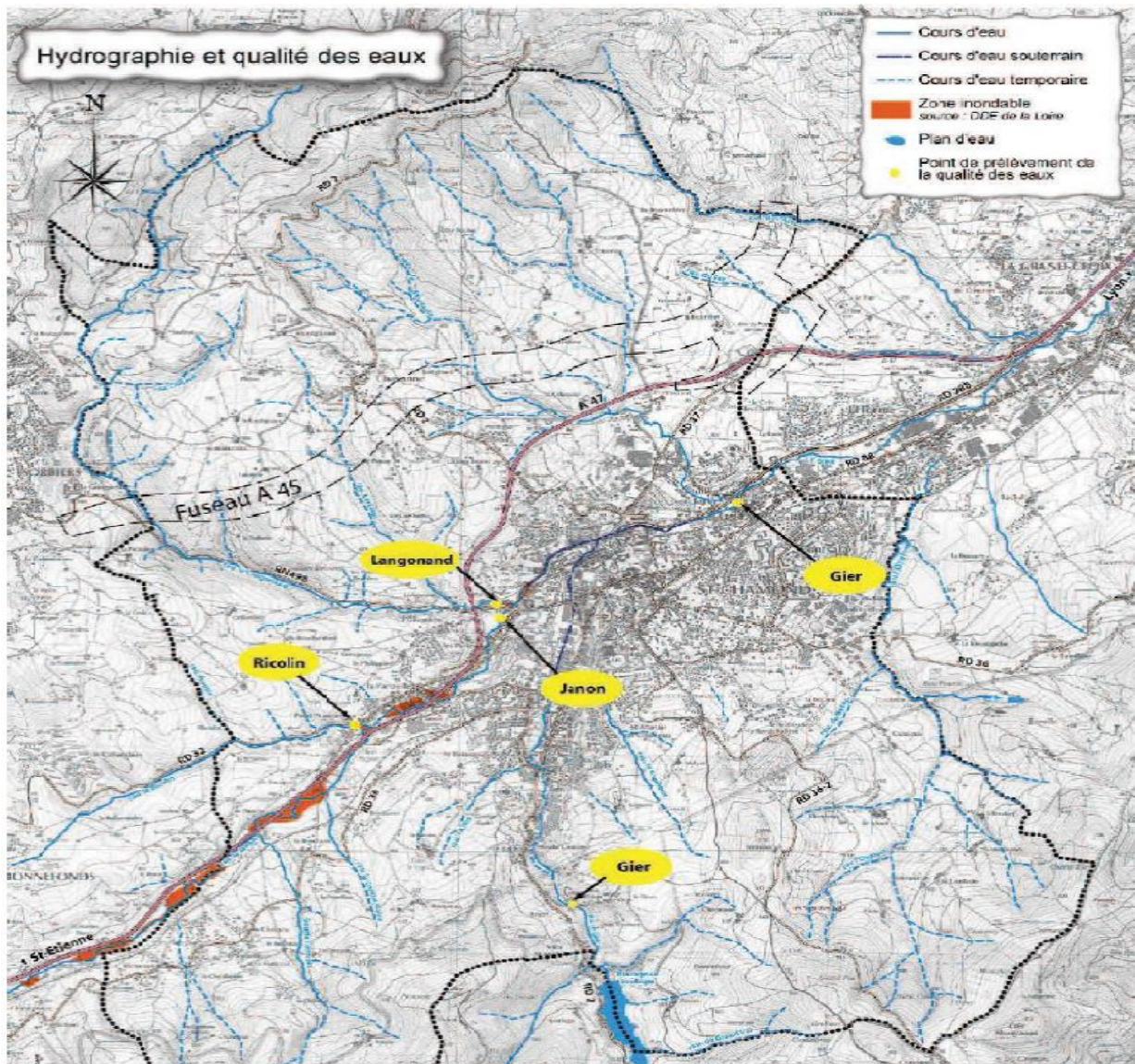
Thomas, G. H., 2001. Progress in the Utilisation of Steel Slags in the UK. *N°1 EUROSLAG Publication, Proceedings 2nd European Slag Conference, Engineering of slags a scientific and technological challenge. Düsseldorf*, Octobre, pp. 77-86.

- Torkzaban, S., Bradford, S. A., van Genuchten, M. T. & Walker, S. L., 2008. Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 96, p. 113–127.
- Torkzaban, S., K I M, H. N., Simunek, J. & Bradford, S. A., 2010. Hysteresis of Colloid Retention and Release in Saturated Porous Media During Transients in Solution Chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 44, p. 1662–1669.
- Tossavainen, M. et al., 2007. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management 27 (2007)*, Volume 27, pp. 1335-1344.
- Touray, J. C., 1980. La dissolution des minéraux- Aspects cinétiques. Ed. Masson, Paris, 105pp.
- Tsotsas, E. & Schlünder, E. U., 1988. On axial dispersion in packed beds with fluid flow. *Chem. Eng. Process*, Volume 24, p. 15–29.
- Tufenkji, N., Dixon, D. R., Considine, R. & Drummond, C. J., 2006. Multiscale Cryptosporidium/sand interactions in water treatment. *Water Res.*, Volume 40, p. 3315–3331.
- Tufenkji, N. & Elimelech, M., 2004. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physiochemical filtration in saturated porous. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 38, p. 529–536.
- van der Grift, B. & Griffioen, J., 2008. Modelling assessment of regional groundwater contamination due to historic smelter emissions of heavy metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 96, p. 48–68.
- Van Genuchten, M. T., 1980. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Volume 44, pp. 892-898.
- Van Genuchten, M. T. & Wierenga, P. J., 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions.. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Volume 40, pp. 473-481.
- van Oort, F. et al., 2008. Impacts of long-term waste-water irrigation on the development of sandy luvisols: consequences for metal pollutant distributions. *European Journal of Soil Science*, Volume 59, p. 925–938.
- van Zomeren, A., van der Laan, S. R., Kobesen, H. B. & Huijgen, W. J., 2011. Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonatation at low CO₂ pressure. *Waste Management*, Volume 31, pp. 2236-2244.
- Vasin, M. et al., 2008. Drainage in heterogeneous sand columns with different geometric structures. *Advances in Water Resources*, Volume 31, p. 1205–1220.
- Verma, R., 1995. Steel slag cement. *Seisi Quarterly*, Issue 24, pp. 77-83.

- Verwey, E. J. & Overbeek, J. T., 1948. Theory of the stability of lyophilic colloids.. *Elsevier, Amsterdam*.
- Villain, G., Thierry, M. & Platret, G., 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermo-gravimetry, chemical analysis and gamma-densimetry. *Cement and concrete research*, Volume 37, p. 1182–1192.
- Vinten, A. J. A., Yaron, B. & Nye, P. H., 1983. Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *J. Agric. Food Chem.*, Volume 31, p. 662–664.
- Vogel, T., Van Genuchten, M. T. & Cislerova, M., 2001. Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions. *Ad. In. Water Res.*, Volume 24, pp. 133 - 144.
- Wang, H. Q., Lacroix, M., Massei, N. & Dupont, J.-P., 2000. Particle transport in porous medium: determination of hydrodispersive characteristics and deposition rates. *CR Acad Sci Paris Sci Terre Planèt*, Volume 331, p. 97–104.
- Wan, J. & Wilson, J. L., 1994a. Visualization of the role of the gas–water interface on the fate and transport of colloids in porous media. *Water Resour. Res.*, Volume 30, p. 11–23.
- XP, 2008. *XP P18-545 « Granulats : Définitions, Conformité, Spécifications »*. s.l.:s.n.
- Yao, K. M., Habibian, M. T. & O'Melia, C. R., 1971. Water and waste water filtration Concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 5, p. 1105–1112.
- Zimmer, K. et al., 2016. SUPCRTBL: A revised and extended thermodynamic dataset and software package of SUPCRT92. *Computers & Geosciences* , Volume 90, pp. 97-111.

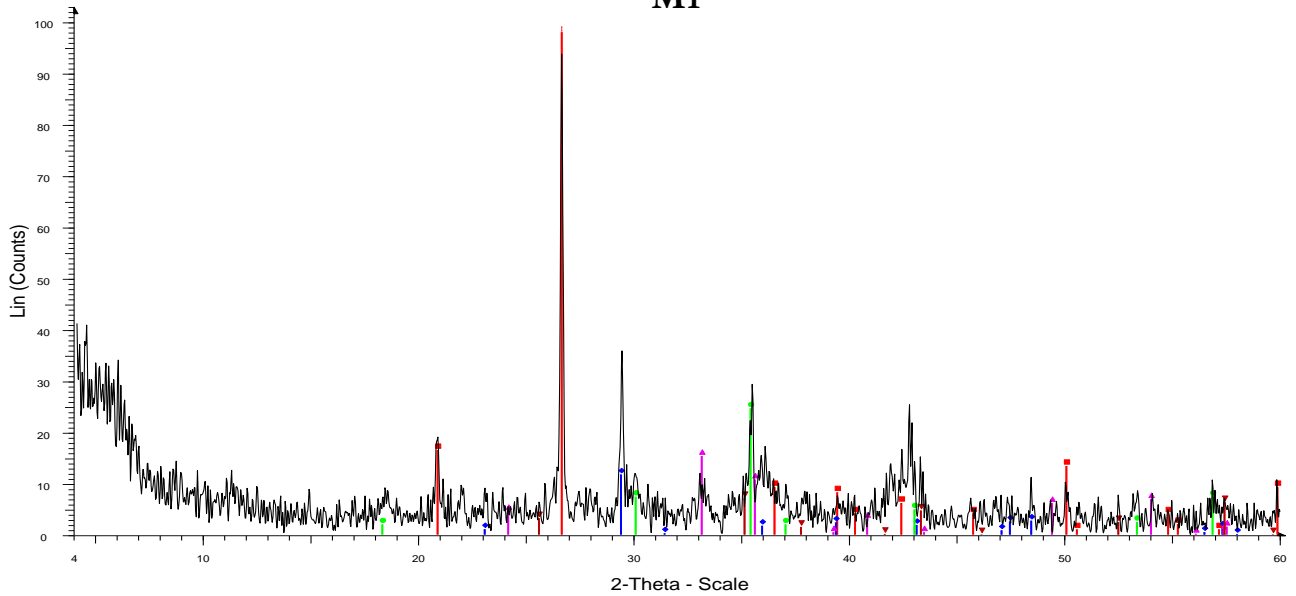
ANNEXES

Annexe A : Réseau hydrographique du Gier et de ses affluents (d'après plan local d'urbanisme, commune de Saint Chamond, 2013)



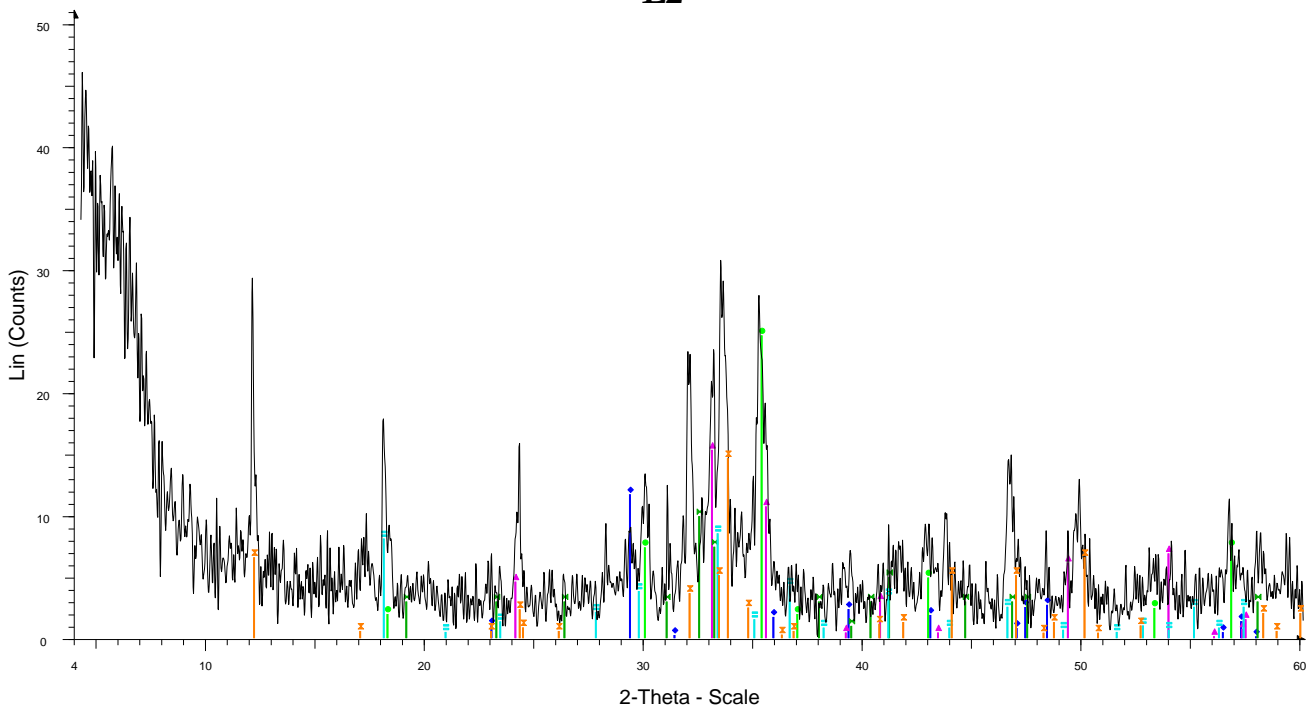
Annexe B : Résultats d'analyses DRX sur les déchets sidérurgiques

M1



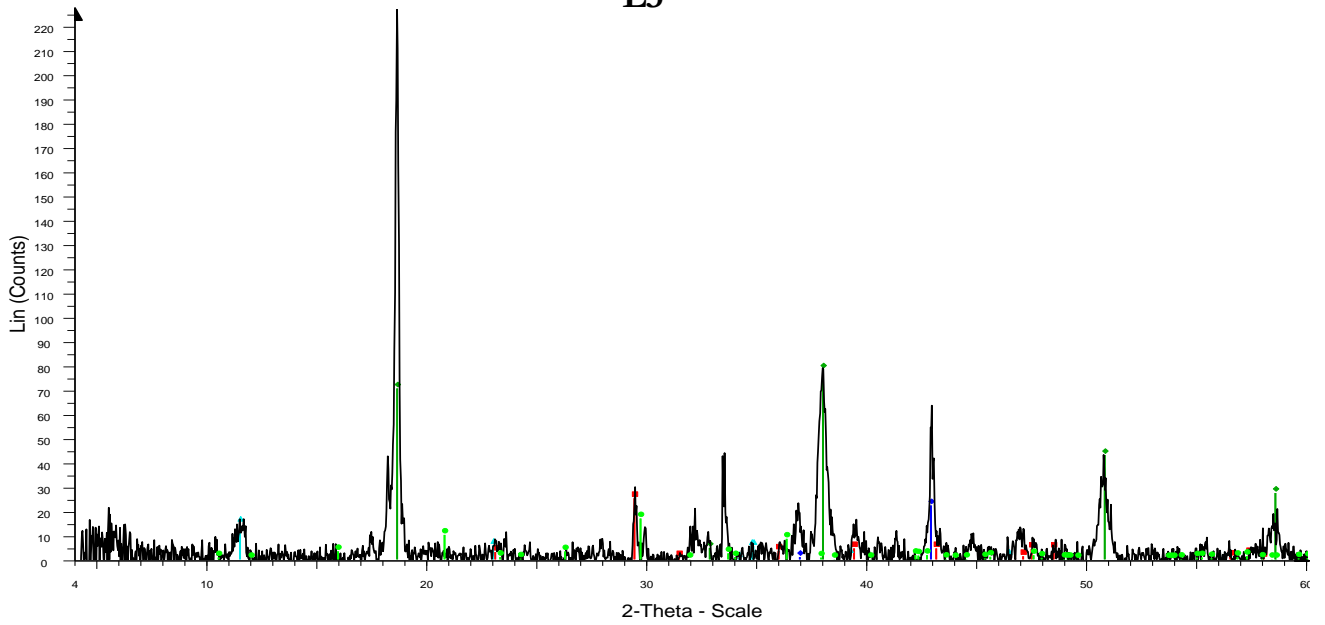
- 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
- 00-047-1743 (C) - Calcite - CaCO₃
- 00-019-0629 (*) - Magnetite, syn - Fe₂Fe₂+3O₄
- ▲ 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃
- ▼ 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al₂O₃

L2



- 00-047-1743 (C) - Calcite - CaCO₃
- 00-019-0629 (*) - Magnetite, syn - Fe₂Fe₂+3O₄
- ▲ 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃
- × 00-030-0226 (*) - Brownmillerite, syn - Ca₂(Al,Fe+3)2O₅
- 00-020-0237 (I) - Calcium Silicate - Ca₂SiO₄
- 00-009-0413 (*) - Mavénite, svn - Ca₁₂Al₁₄O₃₃

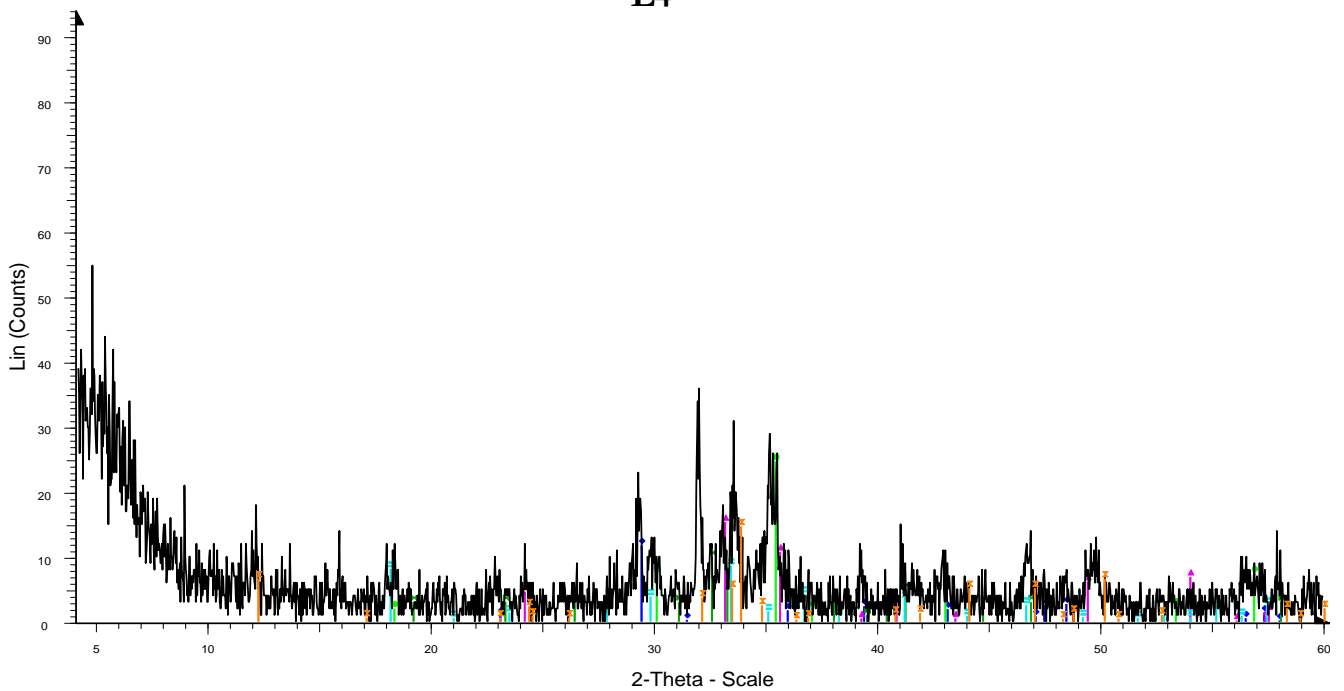
L3



00-046-0582 (C) - Potassium Aluminum Borate - $K_2Al_2B_2O_7$

- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - $CaCO_3$
- 00-007-0239 (I) - Brucite, syn - $Mg(OH)_2$
- 00-045-0946 (*) - Periclase, syn - MgO
- 00-052-1629 (N) - Copper Nickel Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate -

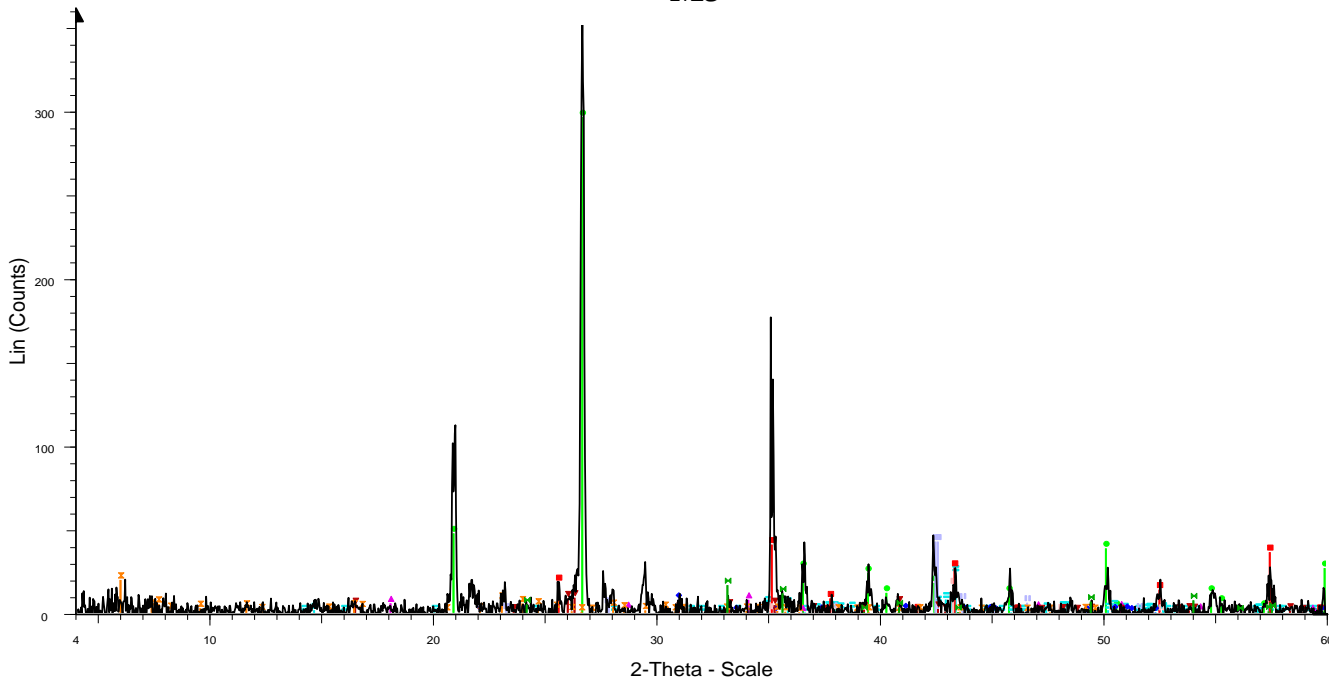
L4



00-020-0237 (I) - Calcium Silicate - Ca_2SiO_4 - Y: 10.59 % - d x by: 1. - WL: 1.
 00-009-0413 (*) - Mayenite, syn - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ - Y: 9.11 % - d x by: 1. - WL:

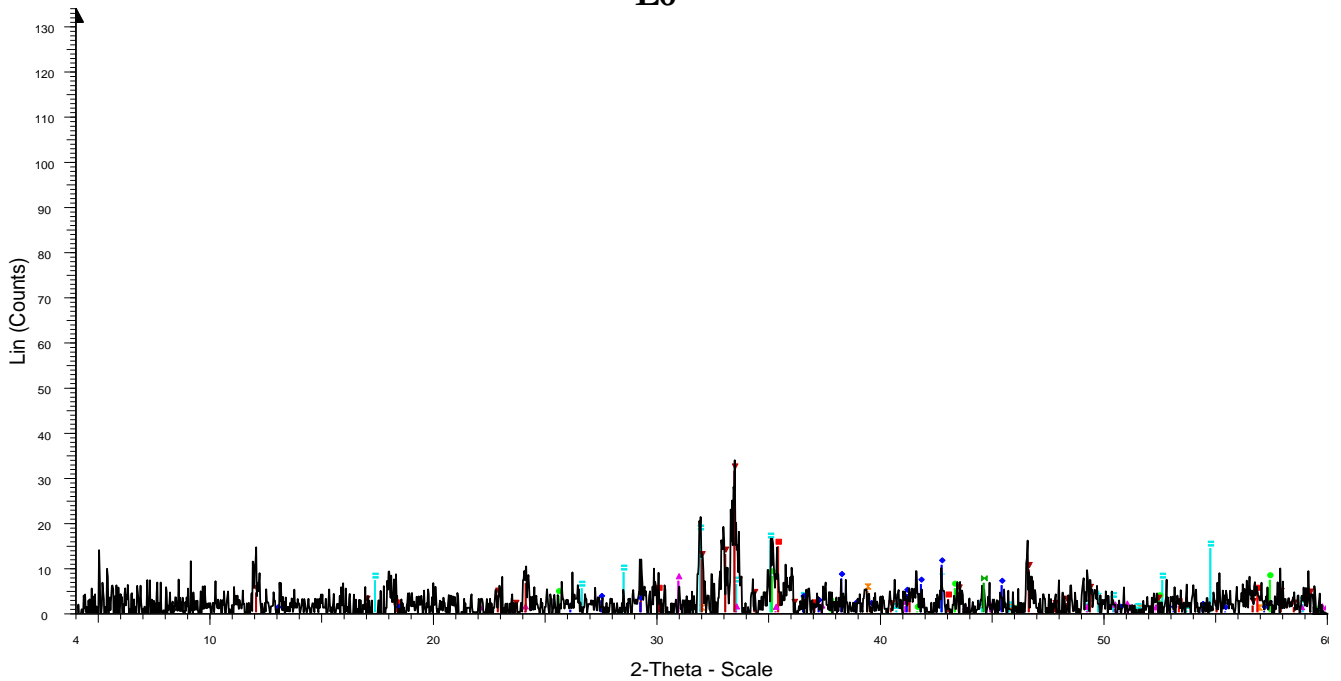
- 00-047-1743 (C) - Calcite - $CaCO_3$ - Y: 12.50 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - R
- 00-019-0629 (*) - Magnetite, syn - Fe_3O_4 - Y: 26.29 % - d x by: 1. - W
- 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe_2O_3 - Y: 16.35 % - d x by: 1. - WL: 1.540
- 00-030-0226 (*) - Brownmillerite, syn - $Ca_2(Al,Fe_3)2O_5$ - Y: 15.63 % - d x by

M5



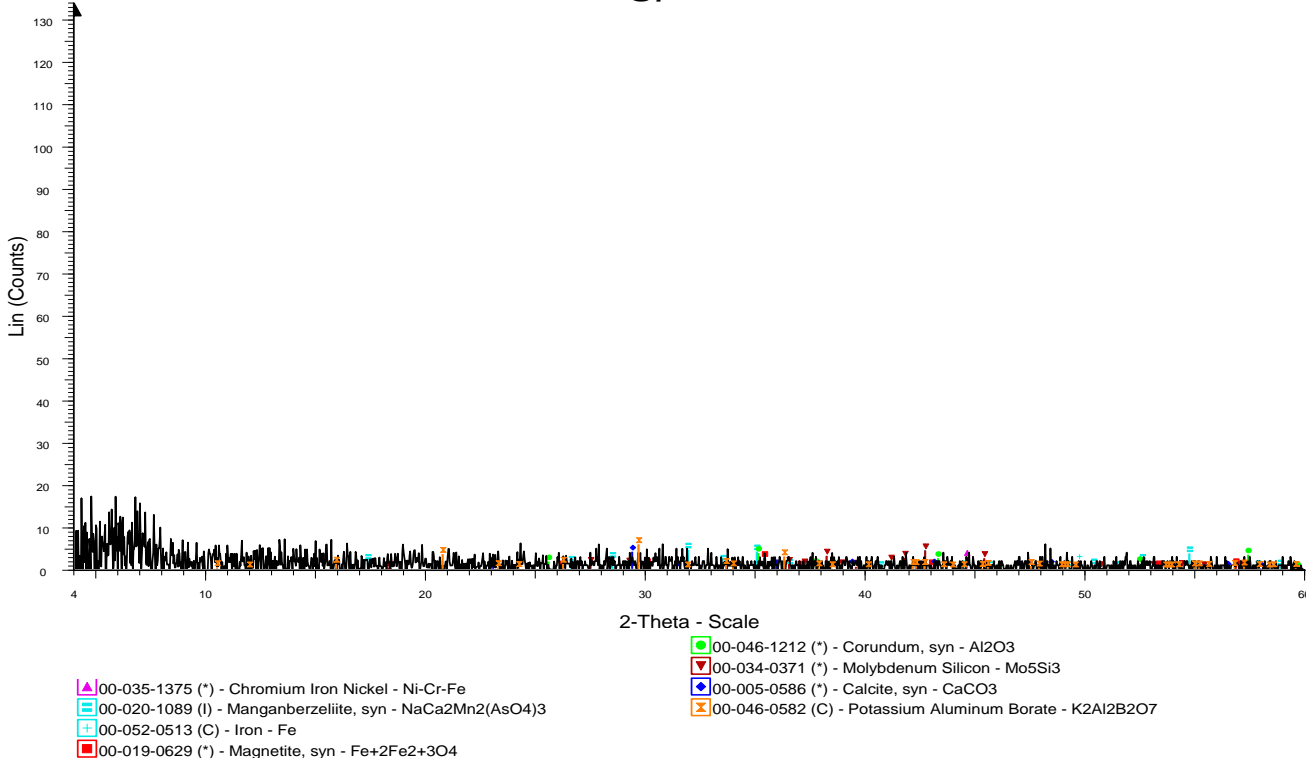
- Legend for M5:
- 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂
 - 00-047-1019 (*) - Nickel Zinc - NiZn₃
 - 00-049-1381 (Q) - Aluminum Iron Zinc - Al₅Fe₂Zn_{0.4}
 - 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al₂O₃
 - 00-025-1228 (C) - Copper Zinc - Cu₅Zn₈
 - 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂
 - 00-044-1481 (*) - Portlandite, syn - Ca(OH)₂
 - 00-015-0776 (I) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃
 - 00-053-0951 (Q) - Sodium Titanium Silicate - Na-Ti-Si-O
 - 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃

L6

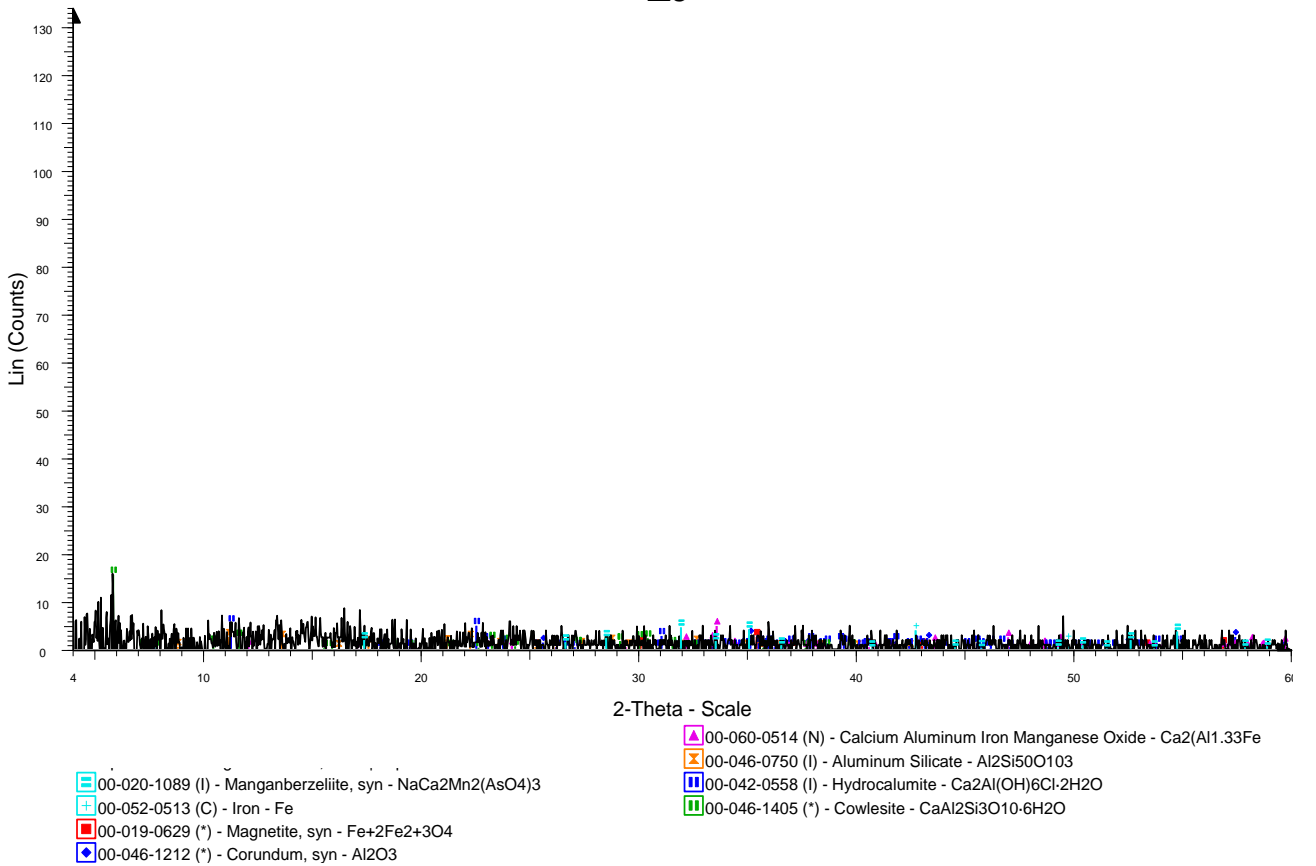


- Legend for L6:
- 00-035-1375 (*) - Chromium Iron Nickel - Ni-Cr-Fe
 - 00-043-1158 (I) - Aluminum Manganese Titanium - Al₃Ti_{0.78}Mn_{0.25}
 - 00-020-1089 (I) - Manganberzeliite, syn - NaCa₂Mn₂(AsO₄)₃
 - 00-052-0513 (C) - Iron - Fe
 - 00-019-0629 (*) - Magnetite, syn - Fe+2Fe₂+3O₄
 - 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al₂O₃
 - 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂
 - 00-059-0857 (*) - Calcium Iron Aluminum Oxide - Ca₂Fe_{1.94}Al_{0.06}O₅
 - 00-034-0371 (*) - Molybdenum Silicon - Mo₅Si₃

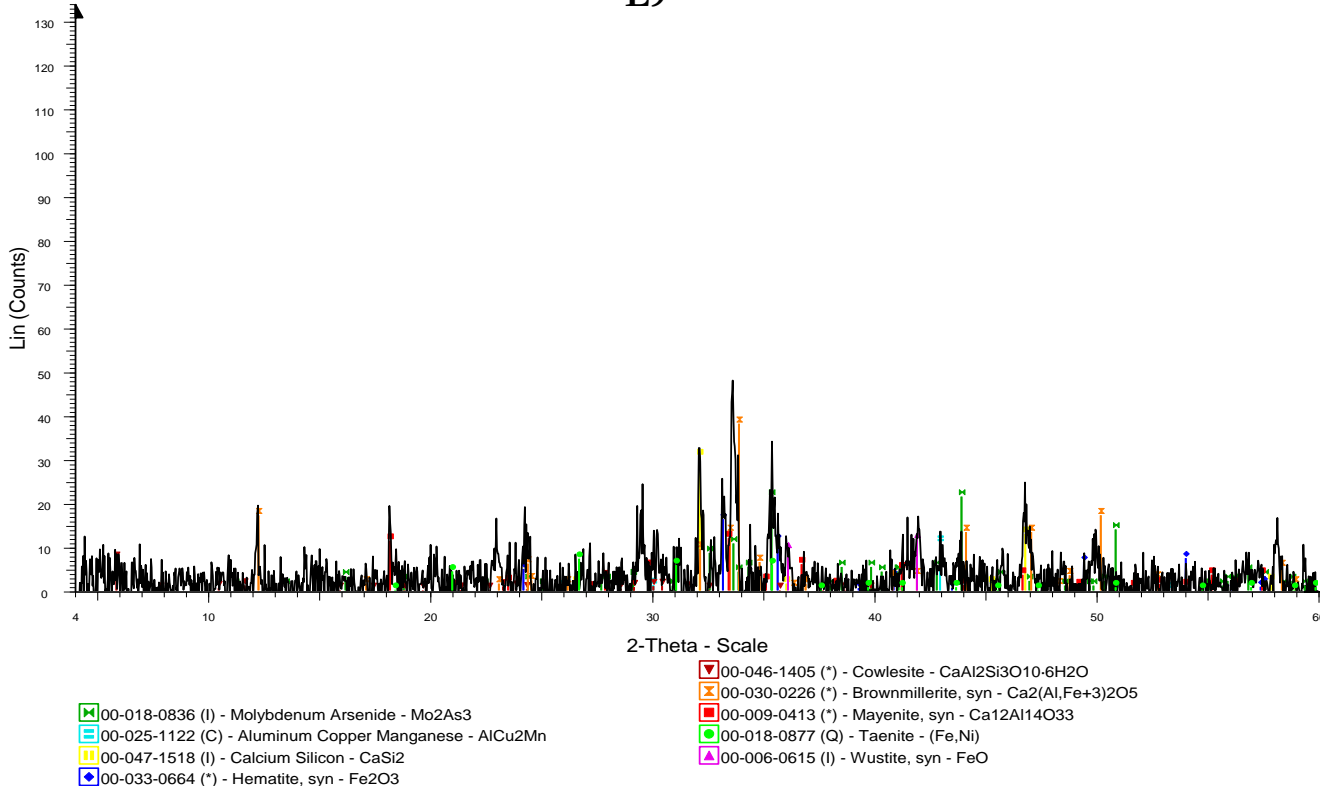
C7



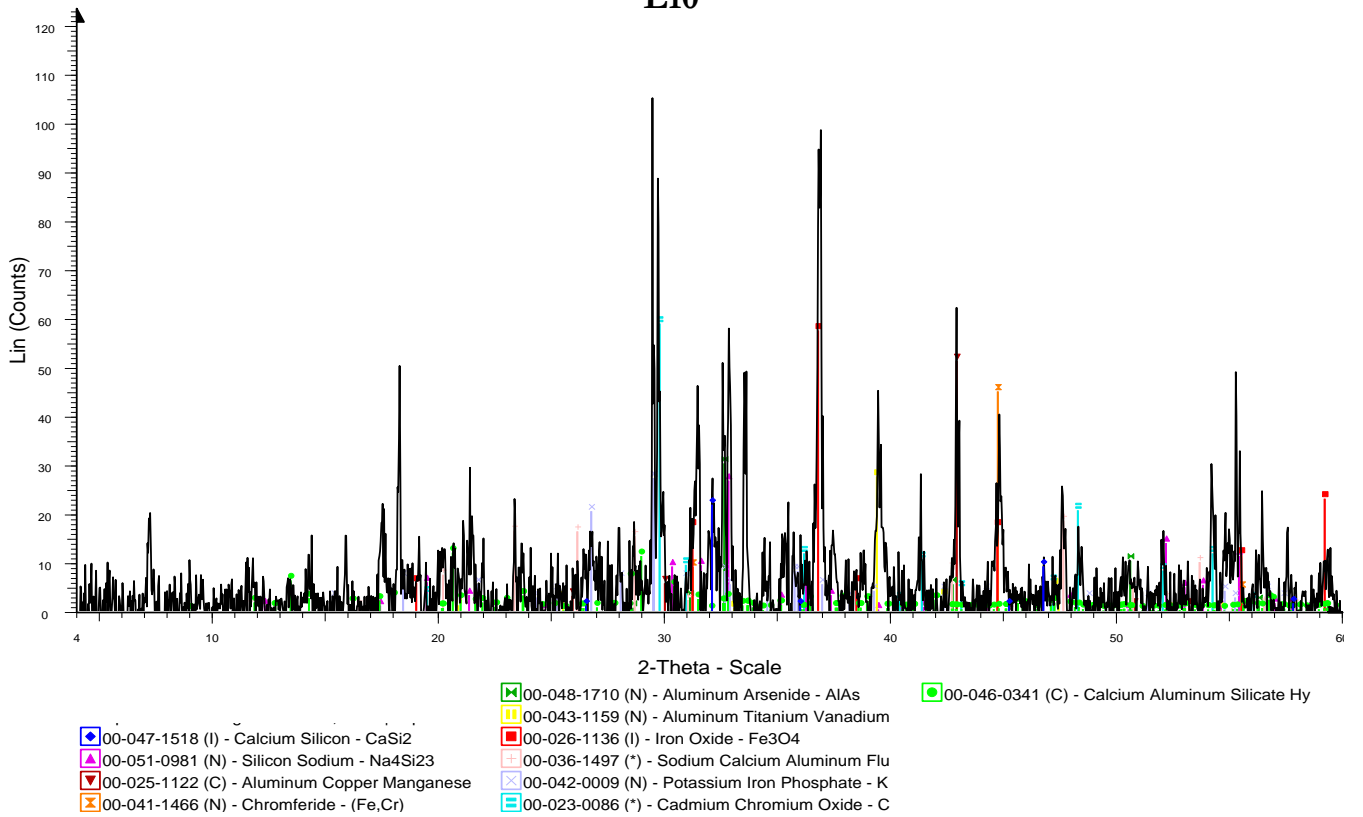
L8



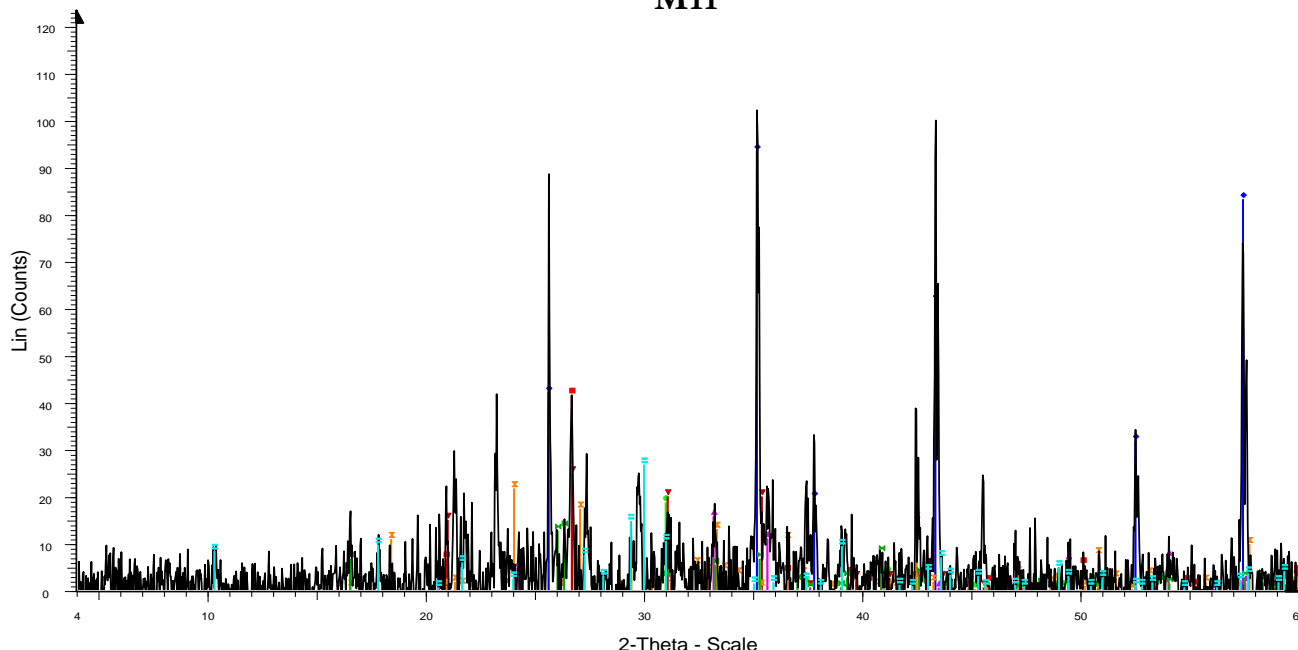
L9



L10

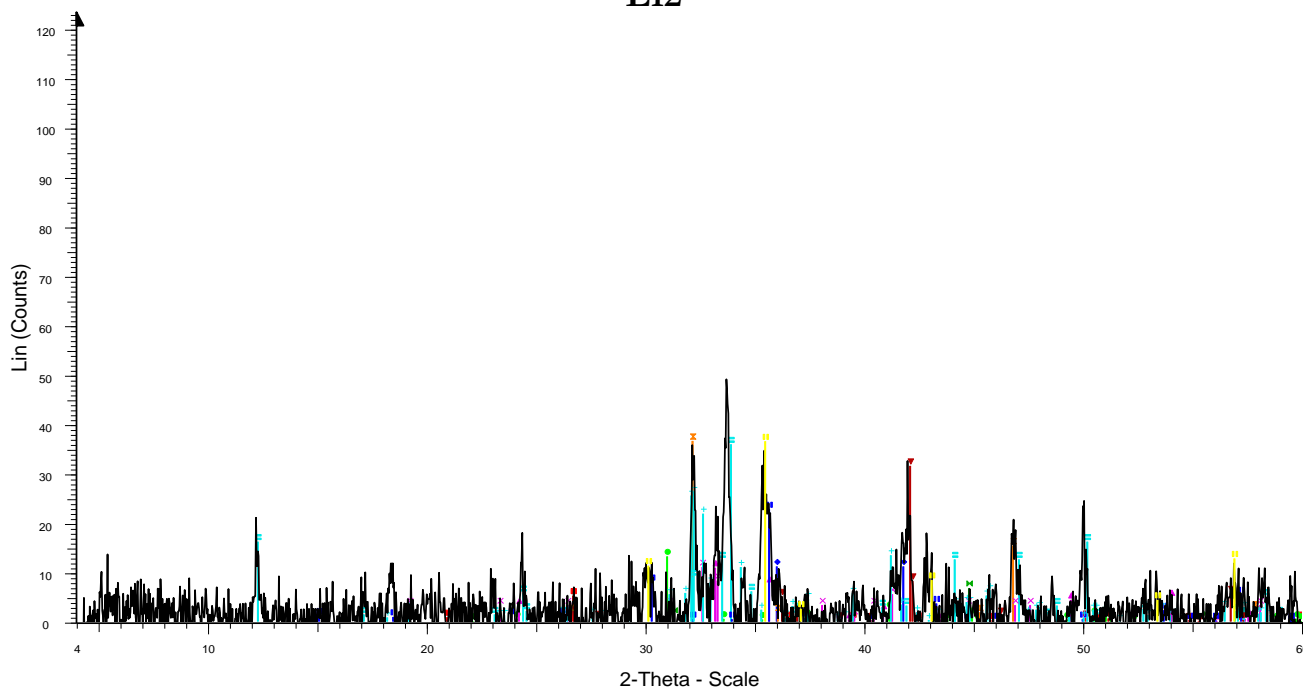


M11



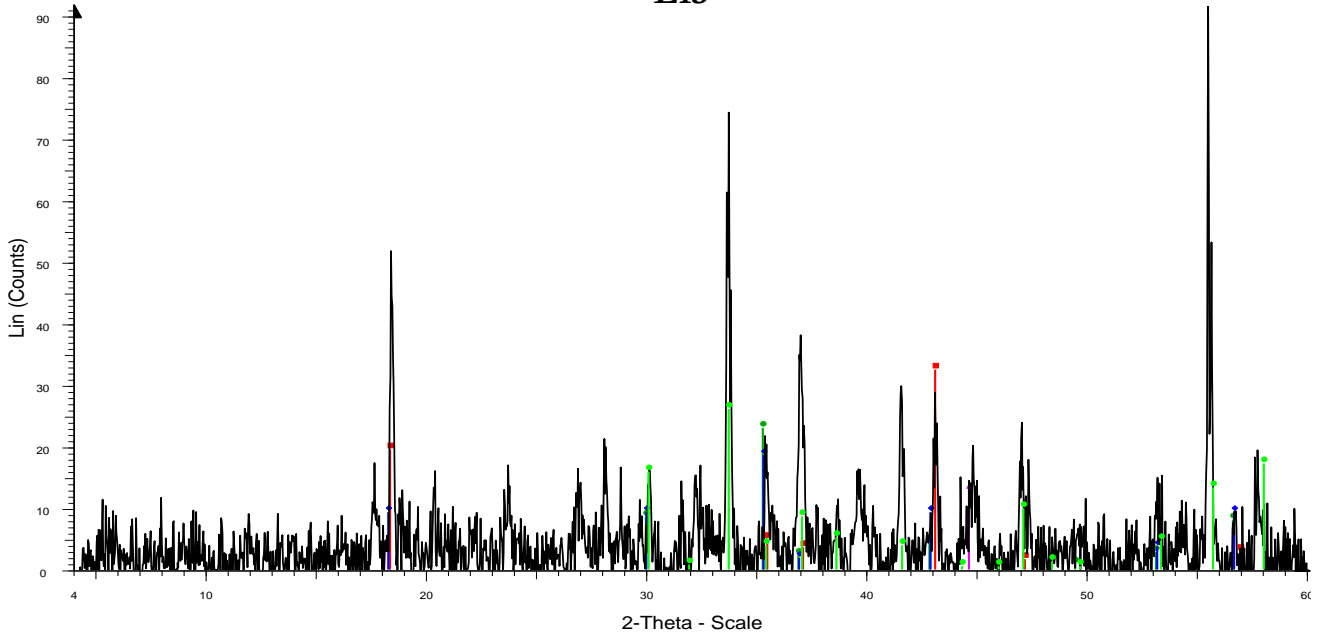
- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al₂O₃ 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ | <ul style="list-style-type: none"> 00-018-0877 (Q) - Taenite - (Fe,Ni) 00-057-0809 (I) - Tounkite - (Na,Ca,K)₈Al₆Si₆O₂₄(SO₄)₂Cl 00-015-0776 (I) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃ 00-023-0105 (I) - Calcium Aluminum Silicate - Ca₃Al₆Si₂O₁₆ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

L12



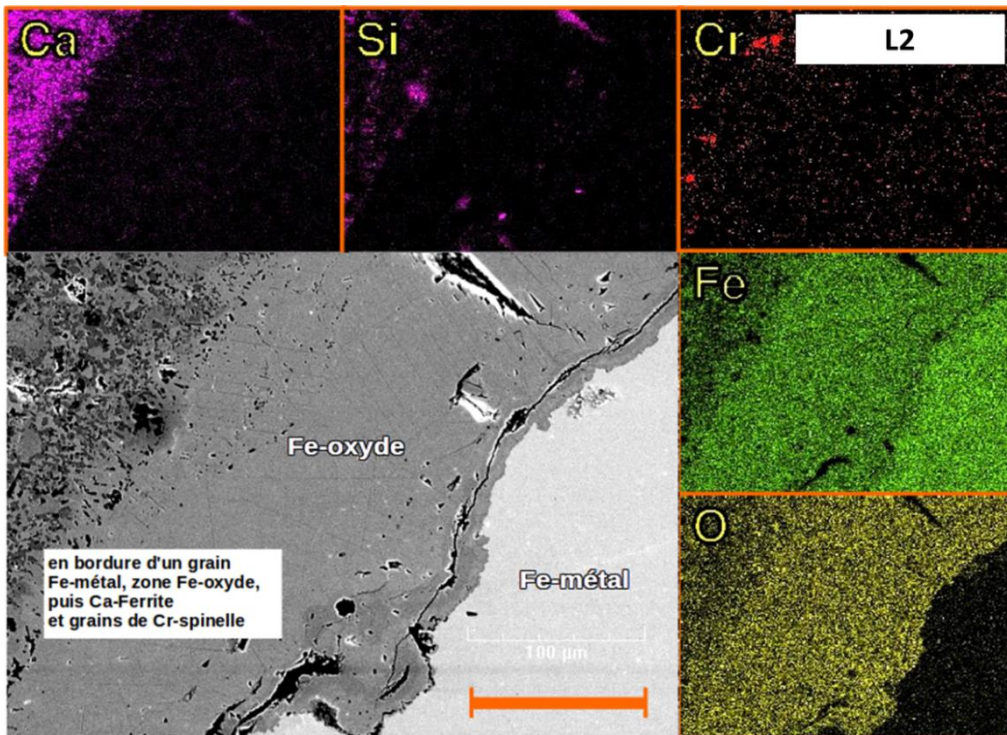
- | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ 00-049-1676 (N) - Molybdenum Zirconium - MoO₃ | <ul style="list-style-type: none"> 00-047-1518 (I) - Calcium Silicon - CaSi₂ 00-041-1466 (N) - Chromferide - (Fe,Cr) 00-030-0226 (*) - Brownmillerite, syn - Ca₂(Al,Fe) 00-039-1346 (*) - Maghemite-C, syn - Fe₂O₃ 00-020-0237 (I) - Calcium Silicate - Ca₂SiO₄ 00-033-0302 (*) - Larnite, syn - Ca₂SiO₄ | <ul style="list-style-type: none"> 00-063-0060 (I) - Nickel Manganese Magnesium 00-058-0267 (*) - Aluminum Chromium Carbide - |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

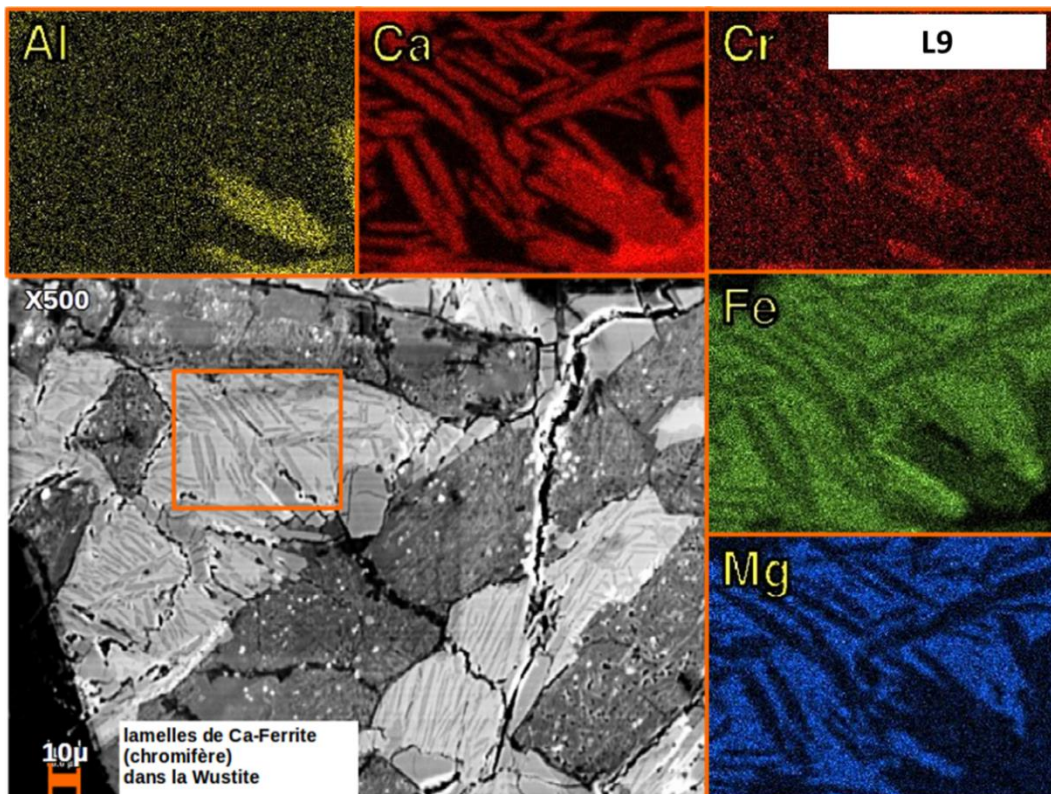
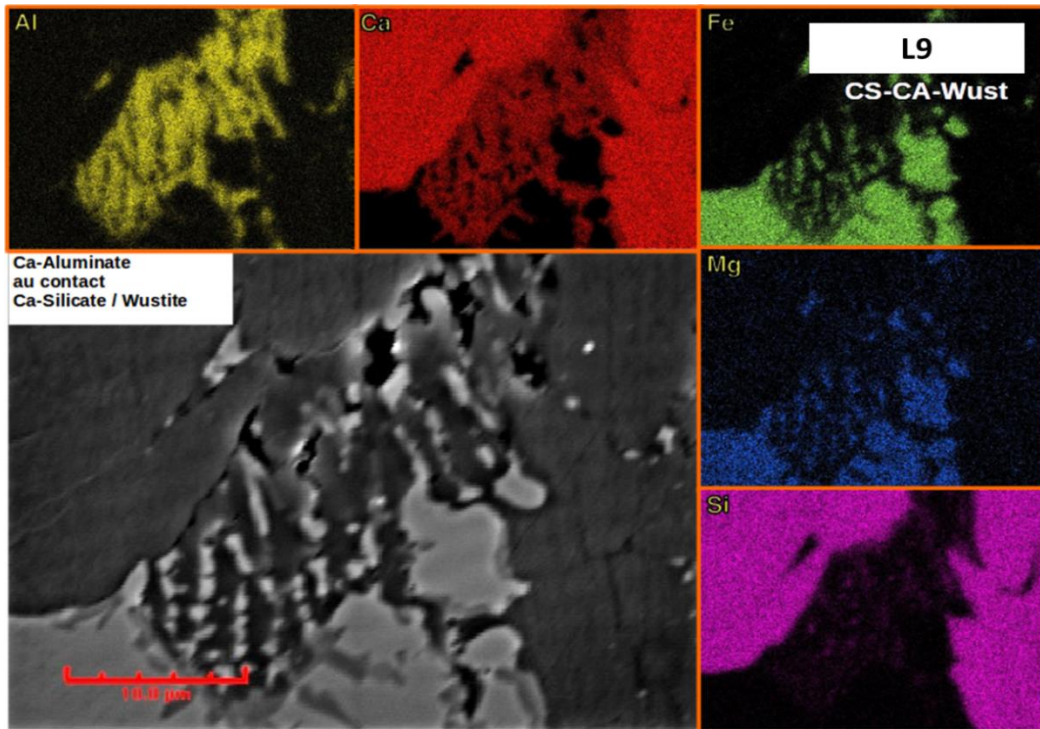
L13

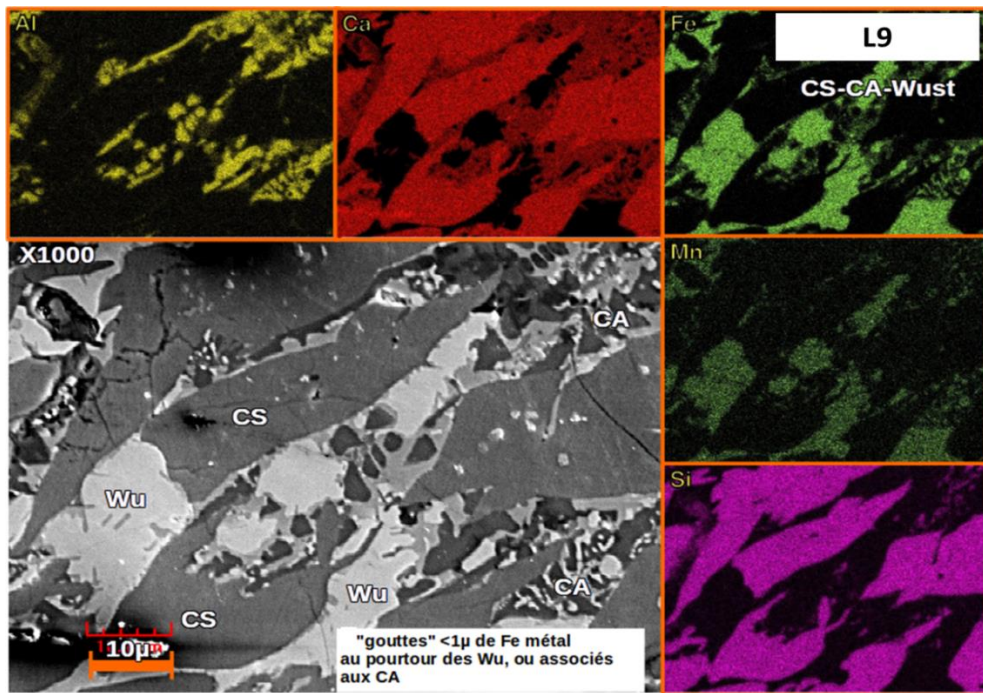


- 00-038-0500 (N) - Zinc Titanium Oxide - $ZnTi_3O_8$ - Y: 25.12 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic - a 8.42900 - b 8.42900 - c 8.42900 - alpha 90.000 - beta 90.000
- 00-011-0031 (I) - Magnesium Manganese Oxide - $MgMnO_8$ - Y: 35.46 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic - a 8.38100 - b 8.38100 - c 8.38100 - alpha 90.000 - beta 90.000
- 00-013-0162 (I) - Manganese Oxide - Mn_3O_4 - Y: 20.28 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic - a 8.42000 - b 8.42000 - c 8.42000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- 00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 14.08 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- 00-007-0070 (D) - Uvarovite - $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ - Y: 28.47 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Cubic - a 11.87000 - b 11.87000 - c 11.87000 - alpha 90.000 - beta 90.000

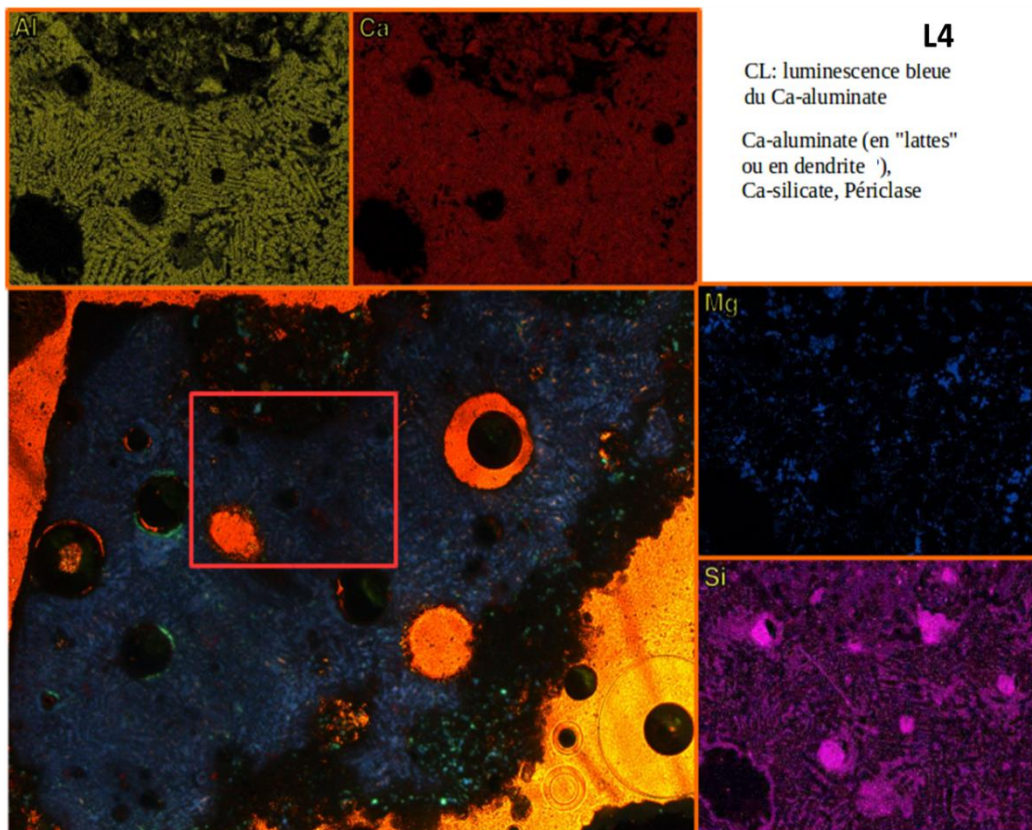
Annexe C : Cartographie sous cathodoluminescence et MEB de quelques laitiers de fusion

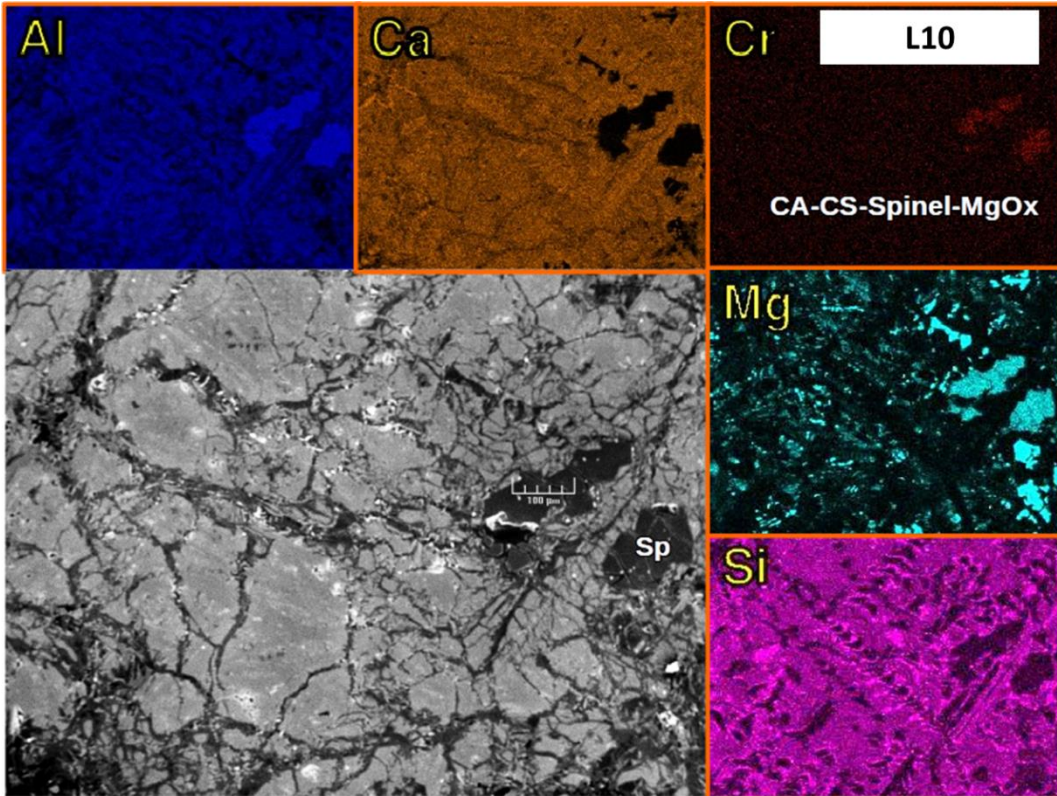




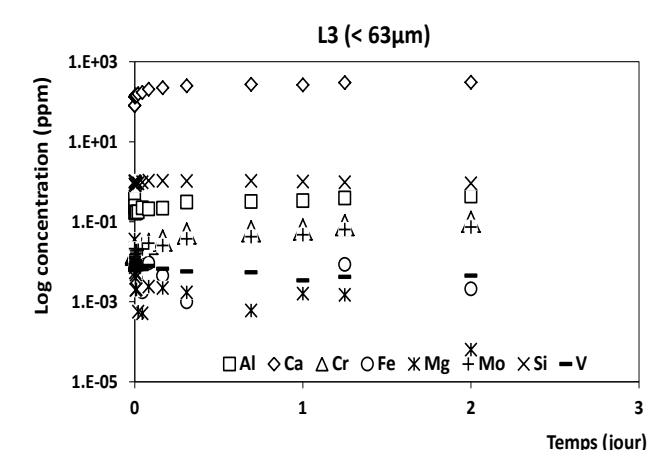
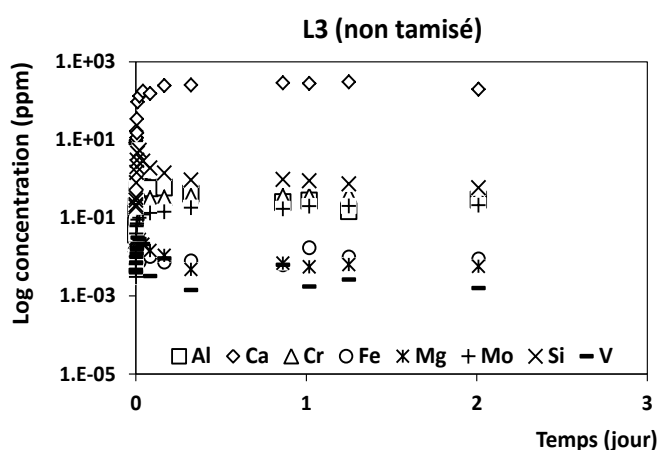
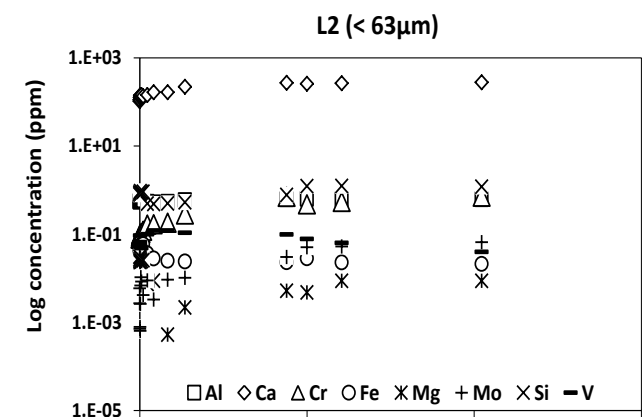
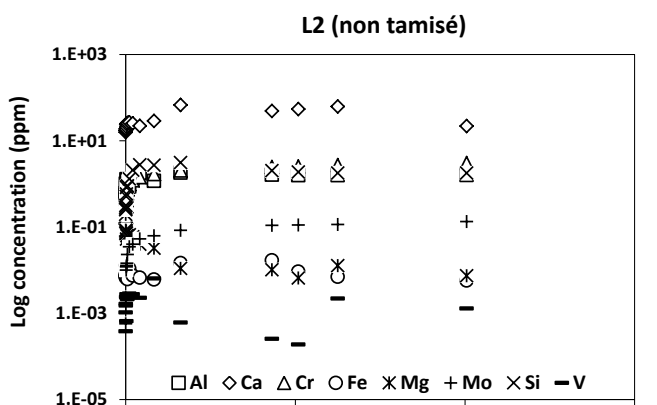
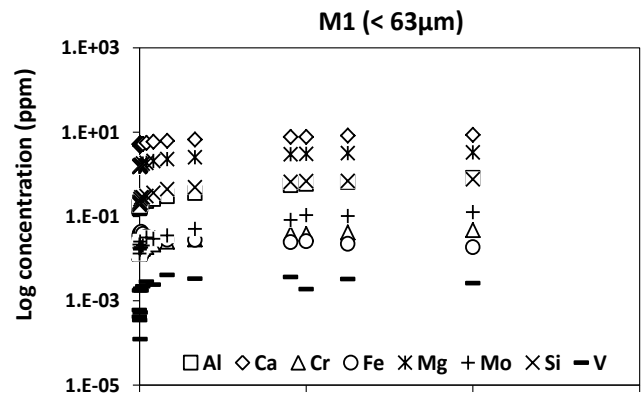
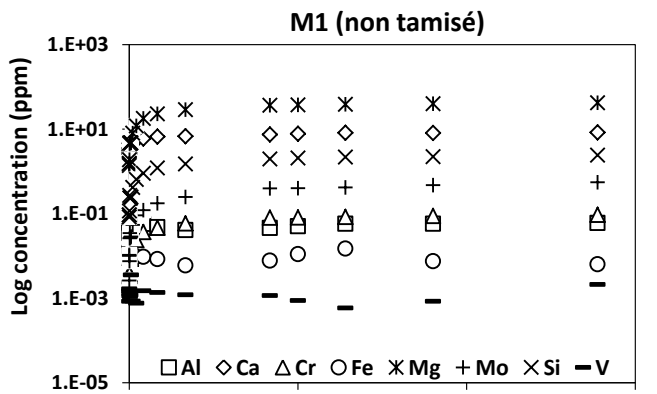


Annexe D : Cartographie sous cathodoluminescence et MEB de quelques laitiers d'affinage

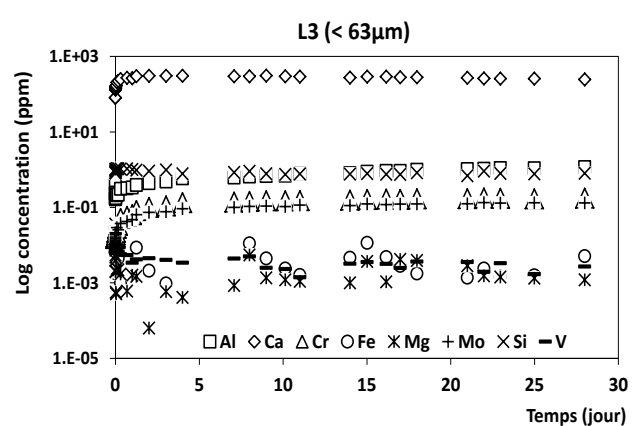
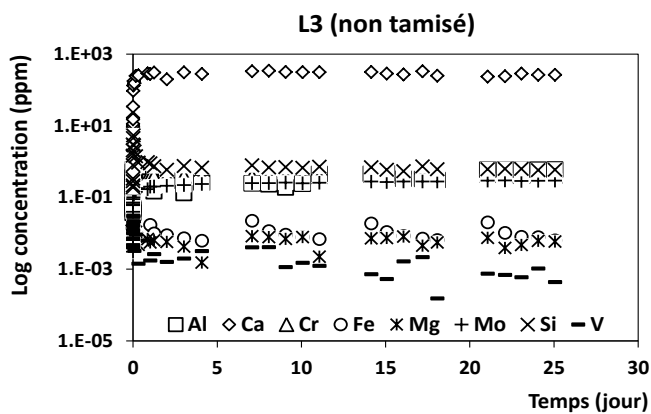
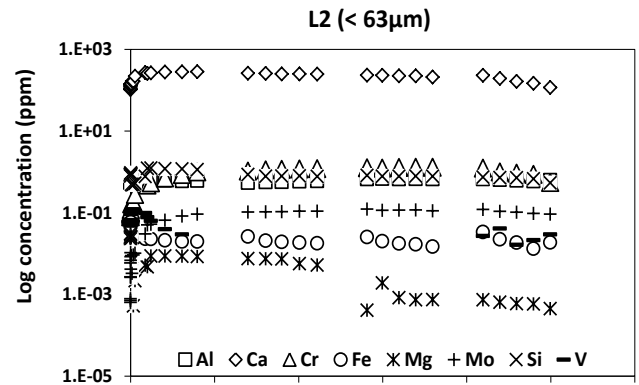
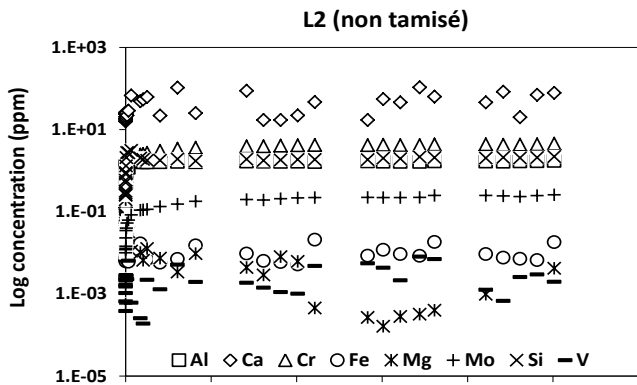
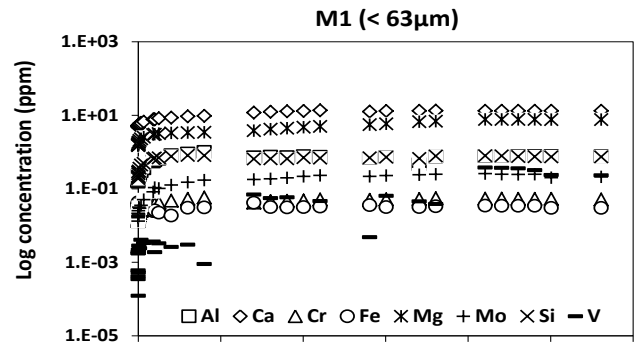
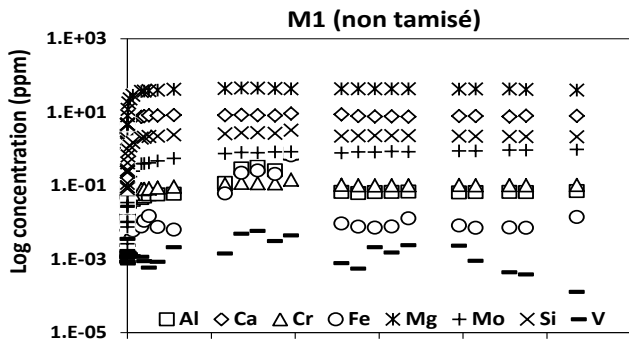




Annexe E : Cinétique de relargage en métaux (sur trois jours) des essais batchs de trois déchets tamisés ou non tamisés (en Log)



Annexe F : Cinétique de relargage en métaux (sur un mois) des essais batchs de trois déchets tamisés ou non tamisés (en Log)



WATER CHEMISTRY AND PARTICULATE TRANSPORT IN A STEEL SLAG
LANDFILL : FROM VADOSE ZONE TO SATURATED ZONE

ABSTRACT

Electric Arc Furnace (EAF) slags are by-products from steel processing. Recently, numerous valorization ways have been developed by steel manufacture to increase the use of those materials which are still mainly used as aggregates in road construction. These valorization ways are suitable for homogeneous or recent slags but are inappropriate for steelwork waste from old accumulation or heterogeneous one. Consequently, a large amount of by-products resulting from electric steel process has to be packed either temporary or in a sustainable manner and need to be monitored. This work aims to study an approach that identifies the role of slag particles in contaminant transport under unsaturated and saturated conditions. Moreover, it is conducted to understand the mechanisms involved in these contaminants transport in highly contaminated soils depending on their chemistry and sorption properties.

Basically, mineralogical composition and physicochemical properties of EAF slags are firstly determined using several analytical methods. Secondly, two fusion slags and a mixture of slag, refractory and sand from electric steelwork are chosen to achieve experiments in vadose and saturated zone. We carried out tests in repacked waste column under infiltration/drying cycles above many months to find out the effects of periods without rain on in situ particle mobilization. We also assess kinetics evolution of those materials through batch tests.

Scanning electron microscopy and X ray diffraction analysis show high temperature slag phases such as brownmillerite, wustite, wollastonite, larnite, periclase and weathering phases brucite, portlandite, hematite, dolomite and calcite. We found that preferential flows lead to rapid transport of solute through the repacked column in vadose zone. Leachates are characterized by high pH and concentrations of calcium, aluminum and silicon on the whole, chromium in the two fusion slags and the amount of magnesium is overriding in the mixture. Molybdenum and vanadium are also analyzed in the leachate in little percentage. Laser analyzer shows that size of slag particles mobilized during rain events simulated are around 200 μm which suggests low mobility in less permeable underlying formations.

Speciation calculations using ARXIM showed that the solution is saturated in calcium silicate hydrates (CSH). Some leachates are close to saturation with respect to calcium molybdate (CaMoO_4). NaCl transport is adequately simulated with HYDRUS-1D.

Keywords : slag, by-products, steel, steelwork waste, vadose zone, saturated zone, characterization, experiment, column, infiltration/drying cycles.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2016LYSEM022

CHIMIE DE L'EAU ET TRANSPORT PARTICULAIRE DANS UN CRASSIER
SIDERURGIQUE : DE LA ZONE NON SATUREE A LA ZONE SATUREE

RESUME

Les laitiers sont des sous-produits de la fabrication de l'acier. L'industrie sidérurgique a mis en place ces dernières années plusieurs voies de valorisation de ces matériaux, mais ces méthodes concernent les laitiers récents et homogènes et restent difficiles à appliquer aux crassiers anciens. Ces accumulations de matériaux hétérogènes non valorisables sont laissés sur place, et l'on doit comprendre quel impact ils peuvent avoir sur leur environnement à moyen et à long terme. L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes qui interviennent notamment dans le transport particulaire mais aussi en solution dans des déchets sidérurgiques stockés sur le long terme, de la zone non saturée vers la zone saturée.

Pour élucider les mécanismes de mobilisation des particules de déchets sidérurgiques dans ces deux zones, une caractérisation complète de leur composition minéralogique et chimique a d'abord été effectuée en couplant plusieurs techniques analytiques. Ces résultats ont conduit à sélectionner pour les études expérimentales deux laitiers de fusion et un mélange de déchets (laitiers, réfractaires et sables). Le comportement de ces matériaux face à des apports de pluie successifs (cycles d'infiltration/drainage) a été étudié sur deux mois via des essais en colonne. Leur cinétique de dissolution a été également déterminée à l'aide d'essais en batch.

Les analyses MEB et DRX montrent que ces déchets sont constitués de phases de haute température typiques des laitiers (brownmillérite, wustite, wollastonite, larnite, périclase, etc) et de phases d'altération météorique telles que brucite, portlandite, hématite, dolomite et calcite. Les chemins préférentiels dominant l'écoulement dans la zone non saturée. Les eaux de percolation ont des pH élevés, dus à des fortes teneurs en calcium, et des teneurs importantes en aluminium, et silicium; les teneurs en chrome, molybdène, et ponctuellement en vanadium, sont élevées dans les lixiviats de laitiers de fusion. L'analyse granulométrique des particules mobilisées lors d'apports de pluie indique que leur taille moyenne est de 200 μ m ce qui laisse prévoir une faible mobilité dans les formations sous-jacentes moins perméables.

Les calculs de spéciation effectués avec le modèle ARXIM montrent que les lixiviats sont saturés ou proches de l'équilibre vis à vis des silicates calciques hydratées et du molybdate de calcium (CaMoO₄). Le comportement d'un traceur NaCl a été simulé avec HYDRUS 1-D et montre de faibles écarts entre les valeurs mesurées et simulées.

Mots clés : laitiers, acier, déchets sidérurgiques, zone non saturée, zone saturée, caractérisation, expérimentation, colonne, cycles d'infiltration/drainage.