



**HAL**  
open science

# Caractérisation et traitement de matériaux excavés et de sédiments marins et fluviaux en vue d'une valorisation en technique routière

Adrien Cabrerizo

## ► To cite this version:

Adrien Cabrerizo. Caractérisation et traitement de matériaux excavés et de sédiments marins et fluviaux en vue d'une valorisation en technique routière. Génie civil. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2019. Français. NNT : 2019MTLD0013 . tel-04903168

**HAL Id: tel-04903168**

**<https://theses.hal.science/tel-04903168v1>**

Submitted on 21 Jan 2025

**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 :

CONFIDENTIEL



## THESE

Présentée en vue d'obtenir  
le grade de

## DOCTEUR

en

**Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil**

par

**Adrien CABRERIZO**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE  
DELIVRE PAR L'IMT LILLE DOUAI

---

Titre de la thèse :

**Caractérisation et traitement de matériaux excavés et de  
sédiments marins et fluviaux en vue d'une valorisation en  
technique routière**

Directeur de thèse : **David BULTEEL**

Soutenue le 09 Décembre 2019 devant le jury d'examen

---

<b>Président</b>	<b>M. André Leconte</b> , Professeur, Université de Lorraine
<b>Rapporteur</b>	<b>Mme. Céline Perlot-Bascouls</b> , Maître de conf., Université de Pau
<b>Rapporteur</b>	<b>M. Éric Garcia-Diaz</b> , Professeur, IMT Mines Alès
<b>Membre</b>	<b>M. Julien Waligora</b> , Chef de projet R&I, Eiffage Infrastructures
<b>Membre</b>	<b>M. Dimitri Deneele</b> , Professeur, Ifsttar de Nantes
<b>Directeur de thèse</b>	<b>M. David Bulteel</b> , Professeur, IMT Lille Douai
<b>Invitée</b>	<b>Mme. Véronique Berche</b> , Responsable, Cerema Nord Picardie
<b>Invité</b>	<b>M. Frédéric Willemin</b> , Directeur DD, Société du Grand Paris

---



---

*A mi familia,*

---



# Remerciements

---

Afin de mener à bien ces travaux de thèse, j'ai eu la chance d'avoir été parfaitement soutenu tout au long de ces trois années et souhaite donc, tout naturellement commencer par remercier les personnes qui ont été à mes côtés. En premier lieu, je tiens à remercier et exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, David Bulteel pour son extrême gentillesse, véritable témoin de la bonhomie des ch'tis et son soutien sans faille qui m'a permis de mener à bien ces travaux. Vous avez toujours eu confiance en moi et étiez disponible dès que j'en avais besoin. Je tiens aussi à remercier sincèrement Julien Waligora pour ses conseils et la confiance qu'il m'a témoigné et dont la similitude de nos parcours ne me rend que plus fier. J'ai conscience de l'immense chance et privilège que j'ai eu à travailler avec vous deux, ce fut un réel plaisir durant ces trois années et je tiens donc à vous remercier sincèrement.

Bien entendu, je tiens également à remercier les membres de mon jury de thèse et donc tout d'abord M. André Lecomte qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Merci également à mes deux rapporteurs Mme Céline Perlot-Bascouls et M. Eric Garcia Diaz d'accepter de juger mon travail. Merci également aux autres membres présents lors de ma soutenance comme M. Dimitri Deneele, M. Frédéric Willemin et Mme Véronique Berche.

Je souhaite remercier l'entreprise Eiffage qui a financé ces travaux de thèse ainsi que ces collaborateurs dont j'ai eu le privilège de côtoyer comme François Olard, Stéphane Dupriet et Dominique Bonneau. Mais je tiens également à remercier l'équipe du laboratoire central de Ciry : Rudy (mon lapin), Toto, Quynh Anh, Mélanie, Xavier, Philippe, Mouss, Carla et tous les autres pour leur accueil chaleureux au sein de l'équipe et leur aide lors de mes séjours parmi eux. J'y fais la connaissance de gens formidables et d'une extrême gentillesse.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe du département Génie Civil et Environnemental de l'IMT Lille-Douai pour m'avoir accueilli et donné les moyens de travailler. Merci à Guillaume Potier, technicien mais avant tout ami pour ses conseils et les pauses/sorties qu'on a passé ensemble (dépêche-toi d'acheter ta moto ou tu vas finir comme moi). Merci également à Johanna Caboche que j'ai souvent embêté avec mes centaines d'échantillons à analyser. Tu as toujours été patiente et gentille avec moi (je te ferais plus sursauter, promis). Merci également aux autres membres pour leur gentillesse : Sébastien, Ghislain, Carole, Dominique, Damien, Mickael et tous les autres.

Je n'oublie pas mes compagnons doctorants qui sont rapidement devenus des amis et je pense tout d'abord à Philippe (mon gars sûr) premier collègue rencontré et qui est tout de suite devenu un de mes plus précieux amis ! Bien entendu, je ne peux oublier ma chère petite mafia libanaise : Eliane Joëlle, Noura et François. Vous êtes tous les cinq des personnes formidables. Je ne peux pas citer tout le monde mais merci encore à Lorène (arrête la piña), Ivan, Antoine, Thomas, Justine (la collègue de concert), Marie, Adoum, Adrien, Estelle, Marion, Tristan, les Mathildes, Karim, Océane, Ahmed (ça va ?), Selim et tous les autres.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, mes parents qui ont toujours fait passer mon intérêt ainsi que celui de mes frères avant le leur. C'est grâce à eux et leur soutien inconditionnel que j'ai pu accomplir ce doctorat. Merci à mes « minis-moi » Lorenzo et Angel, soyez sage ! Merci à mes amis Morgane, Jeff, Nico et Clemt vous êtes top ! Enfin, ces trois années de thèse m'ont également permis de faire la connaissance de mi caperucita roja Reina, donc à toi aussi, merci d'être à mes côtés.



# Table des matières

---

<b>Liste des figures .....</b>	<b>7</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>11</b>
<b>Glossaire .....</b>	<b>13</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>19</b>
<b>1 Le secteur routier .....</b>	<b>19</b>
1.1 Généralités .....	19
1.2 Structure d'une chaussée routière.....	21
1.3 Caractéristiques nécessaires pour un emploi en couche de forme.....	21
1.3.1 Performances mécaniques .....	22
1.3.2 Acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs .....	23
<b>2 La boue d'excavation .....</b>	<b>26</b>
2.1 Contexte général .....	26
2.1.1 Le contexte géologique.....	27
2.1.2 La méthode de creusement .....	28
2.1.3 Les différentes voies de valorisation .....	29
2.1.4 Valorisation de MATEX en couche de forme .....	31
2.2 La boue du Grand Paris Express.....	32
2.2.1 Contexte.....	32
2.2.2 La gestion des déblais.....	35
2.2.3 Caractéristiques du matériau .....	36
2.2.4 Présentation du molybdène.....	37
<b>3 Le sédiment marin GPMD .....</b>	<b>38</b>
3.1 Contexte.....	38
3.2 Nouvelles voies de valorisation .....	39
3.3 Composition des sédiments .....	41
3.4 Les seuils environnementaux.....	42
3.4.1 Caractérisation environnementale des sédiments de Dunkerque.....	42



3.5	Les procédés de traitements.....	43
<b>4</b>	<b>Les sédiments fluviaux (VNF).....</b>	<b>44</b>
4.1	Contexte VNF.....	44
4.2	Les différentes filières de valorisation explorées .....	45
4.3	Composition et comportement environnemental des sédiments fluviaux .....	46
<b>5</b>	<b>Méthodes de conditionnement de matériau pour un emploi en couche de forme.....</b>	<b>47</b>
5.1	Rubrique G, l'action sur la granularité .....	48
5.2	Rubrique W, l'action sur l'état hydrique .....	48
5.3	Rubrique T, le traitement.....	51
<b>6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>52</b>

## **Chapitre 2 : Matériaux et méthodes .....55**

<b>1</b>	<b>Déroulement de l'étude.....</b>	<b>55</b>
<b>2</b>	<b>Présentation des matériaux.....</b>	<b>57</b>
2.1	La boue Btram .....	57
2.2	Le sédiment GPMD .....	58
2.3	Le sédiment VNF.....	59
2.4	Les liants expérimentés .....	60
<b>3</b>	<b>Caractérisation.....</b>	<b>62</b>
3.1	Caractérisation géotechnique.....	62
3.1.1	L'analyse granulométrique.....	63
3.1.2	Capacité d'adsorption de bleu de méthylène.....	64
3.1.3	La teneur en eau.....	65
3.1.4	Le protocole Proctor .....	65
3.2	Caractérisation physico-chimique .....	66
3.2.1	Fluorescence X.....	66
3.2.2	DRX.....	66
3.2.3	ATG-MS.....	66
3.2.4	MEB-EDS .....	67
3.2.5	Autres caractéristiques.....	67
3.3	La caractérisation environnementale .....	68
3.3.1	Essai de lixiviation à pH naturel sur les matériaux .....	68

3.3.2	Analyses sur matière sèche.....	69
3.3.3	Lixiviation à pH fixé .....	69
3.4	La caractérisation du molybdène dans Btram.....	70
3.4.1	En préambule.....	70
3.4.2	L'extraction séquentielle .....	70
3.4.3	L'extraction à l'acide nitrique .....	71
3.4.4	Analyses au synchrotron.....	72
<b>4</b>	<b>Essais de validation de traitement .....</b>	<b>73</b>
4.1	Essais mécaniques .....	73
4.1.1	Confection des éprouvettes.....	73
4.1.2	Protocoles de conservation des éprouvettes .....	75
4.1.3	Le programme d'essai .....	76
4.2	Essais environnementaux .....	77
<b>5</b>	<b>Bilan sur les matériaux et la méthodologie.....</b>	<b>78</b>
<b>Chapitre 3 : Caractérisation des matériaux .....</b>		<b>79</b>
<b>1</b>	<b>Caractérisation géotechnique .....</b>	<b>79</b>
1.1	Analyses granulométriques.....	79
1.1.1	Tamissage à sec.....	79
1.1.2	Granulométrie de Btram .....	79
1.1.3	La granulométrie de GPMD .....	80
1.1.4	La granulométrie de VNF.....	81
1.1.5	Bilan des proportions du squelette granulaire .....	82
1.2	Capacité d'adsorption de bleu de méthylène .....	83
1.3	Classification GTR .....	83
1.4	La teneur en eau.....	84
1.5	Le protocole Proctor .....	84
1.5.1	Optimum de Btram .....	85
1.5.2	Optimum de GPMD .....	85
1.5.3	Optimum de VNF.....	86
<b>2</b>	<b>Caractérisation physico-chimique.....</b>	<b>86</b>
2.1	Composition et minéralogie des matériaux .....	86
<b>3</b>	<b>Caractérisation environnementale .....</b>	<b>93</b>

3.1	Détermination du pH des matériaux bruts .....	93
3.2	Essai de lixiviation à pH naturel .....	93
3.3	Lixiviation à pH fixé.....	95
3.3.1	Comportement de Btram en fonction du pH .....	95
3.3.2	Comportement de GPMD en fonction du pH.....	96
3.3.3	Comportement de VNF en fonction du pH .....	97
<b>4</b>	<b>Caractérisation du molybdène de Btram.....</b>	<b>98</b>
4.1	Concentration du molybdène .....	99
4.1.1	Le fractionnement granulaire .....	100
4.1.2	Le traitement thermique .....	100
4.1.3	L'extraction séquentielle .....	102
4.1.4	L'extraction à l'acide nitrique .....	102
4.2	Analyse au synchrotron .....	105
<b>5</b>	<b>Conclusion de la caractérisation.....</b>	<b>107</b>

## **Chapitre 4 : Traitements des matériaux .....109**

### **1 Première campagne expérimentale avec liants commerciaux ..... 109**

1.1	Formulations et prétests par hydratation accélérée des traitements en liants .....	109
1.1.1	Hydratation accélérée de Btram .....	109
1.1.2	Hydratation accélérée de GPMD .....	112
1.1.3	Hydratation accélérée de VNF .....	115
1.1.4	Conclusion du prétest en hydratation accélérée .....	117
1.2	Résultats du programme d'essai sur Btram traité .....	118
1.2.1	Performances mécaniques de Btram traité .....	118
1.2.2	Comportement environnemental de Btram traité .....	122
1.2.3	Conclusion des traitements de la première campagne sur Btram .....	126
1.3	Résultats du programme d'essai sur GPMD traité .....	127
1.3.1	Performances mécaniques de GPMD traité.....	127
1.3.2	Comportement environnemental de GPMD traité.....	129
1.3.3	Conclusion des traitements de la première campagne sur GPMD .....	132
1.4	Bilan de la première campagne .....	132

### **2 Seconde campagne expérimentale aux liants confectionnés ..... 133**

2.1	Investigation et prétests de nouveaux liants .....	133
-----	--	-----

2.1.1	Problématique des sulfates .....	133
2.1.2	Liants « à la carte ».....	137
2.2	Résultat du second programme d’essai sur Btram traité .....	139
2.2.1	Performances mécaniques de Btram traité (2 <sup>nd</sup> campagne).....	139
2.2.2	Comportement environnemental de Btram traités (2 <sup>nd</sup> campagne) .....	142
2.2.3	Bilan des traitements de la 2 <sup>nd</sup> campagne sur Btram .....	145
2.3	Résultats du programme d’essai sur GPMDLD .....	145
2.3.1	Performances mécaniques de GPMDLD traité .....	146
2.3.2	Comportement environnemental de GPMDLD traité .....	148
2.3.3	Bilan du traitement de GPMDLD.....	150
2.4	Résultats du programme d’essai sur VNFLD .....	150
2.4.1	Performances mécaniques de VNFLD traité.....	150
2.4.2	Comportement environnemental de VNFLD traité .....	153
2.4.3	Bilan du traitement de VNFLD .....	156
<b>3</b>	<b>Bilan des traitements.....</b>	<b>156</b>
	 <b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	 <b>159</b>
	 <b>Références bibliographiques .....</b>	 <b>163</b>



# Liste des figures

---

<b>Figure 1-1</b> : Profil type d'une chaussée (Nguyen 2008) .....	21
<b>Figure 1-2</b> : Zone de classification à atteindre après 90 jours pour une valorisation en couche de forme selon l'abaque de classification des matériaux traités (NF P 94-102-1) .....	23
<b>Figure 1-3</b> : Tunnelier "ouvert" de type gripper (Burdin 2015) .....	28
<b>Figure 1-4</b> : Tunnelier "fermé" à pression de terre (Burdin 2015) .....	28
<b>Figure 1-5</b> : Scénarios de gestion des MATEX (CETU 2016).....	30
<b>Figure 1-6</b> : Carte prévisionnelle de la ligne du GPE.....	33
<b>Figure 1-7</b> : Détail du lot T2 pour la ligne 15 sud.....	34
<b>Figure 1-8</b> : Détail du méga-lot T6-1 .....	34
<b>Figure 1-9</b> : Prolongement de la ligne 14.....	35
<b>Figure 1-10</b> : Tunnelier "Yolène" à la fin du creusement du prolongement de la ligne 14.....	35
<b>Figure 1-11</b> : Remplissage d'une barge avec les déblais du puit du canal de St Denis de la ligne 16 à Aubervilliers (93) .....	36
<b>Figure 1-12</b> : Carte de la répartition du molybdène en France métropolitaine (Gis Sol 2011) .....	37
<b>Figure 1-13</b> : Drague aspiratrice <i>Daniel Laval</i> (site web : dragages-ports.fr).....	39
<b>Figure 1-14</b> : Les différentes étapes du traitements Novosol® (Nguyen 2008).....	40
<b>Figure 1-15</b> : Origine des sédiments (Tribout 2010).....	44
<b>Figure 1-16</b> : Carte du réseau de voies navigables sous la gestion de VNF (VNF 2014) .....	45
<b>Figure 1-17</b> : Stockage et régalaage de sédiments fluviaux (Scordia 2008) .....	45
<b>Figure 1-18</b> : La diversités des sédiments VNF (Delcour 2016).....	47
<b>Figure 1-19</b> : Schéma de concassage/criblage de MATEX afin d'optimiser le squelette granulaire (Descoedres et al. 2006) .....	48
<b>Figure 1-20</b> : Schéma d'un décanteur lamellaire .....	49
<b>Figure 1-21</b> : Schéma d'un filtre à bandes (Miraoui 2010).....	50
<b>Figure 1-22</b> : Schéma d'une centrifugeuse (Kasmi 2014) .....	50
<b>Figure 1-23</b> : Impact de l'utilisation de super absorbant SNF sur Btram .....	51
<b>Figure 2-1</b> : Procédé méthodologique de l'étude .....	56
<b>Figure 2-2</b> : Carte intégrant le réseau du futur GPE sur le réseau existant.....	57
<b>Figure 2-3</b> : Echantillon de Btram.....	58
<b>Figure 2-4</b> : Echantillon du sédiment GPMD.....	59
<b>Figure 2-5</b> : Sédiment VNF homogénéisé.....	59
<b>Figure 2-6</b> : Abaque de classification de sols selon leurs caractéristiques (GTR 2000) .....	63
<b>Figure 2-7</b> : Granulomètre laser par voie humide .....	64
<b>Figure 2-8</b> : Broyage des échantillons au mortier d'agate à un diamètre inférieur 80 $\mu\text{m}$ .....	66
<b>Figure 2-9</b> : Mesure du pH .....	67
<b>Figure 2-10</b> : Malaxeur à pales utilisé pour l'extraction à l'acide nitrique.....	72
<b>Figure 2-11</b> : Différentes étapes de confection des éprouvettes.....	74
<b>Figure 2-12</b> : Processus de démoulage d'éprouvette à la presse et triplicat des 2 types d'éprouvettes .	74
<b>Figure 2-13</b> : Etais étanches empêchant la dessiccation des éprouvettes (respectivement pour les éprouvettes $\text{Ø}5\text{h}10$ et $\text{Ø}5\text{h}5$ cm).....	75
<b>Figure 2-14</b> : Essai de résistance à la compression sur une éprouvette $\text{Ø}5\text{h}10$ .....	76
<b>Figure 2-15</b> : Essai de résistance en traction indirect et détermination du module d'élasticité (Rtb/E)	77
<b>Figure 3-1</b> : Résultats des analyses granulométriques de Btram .....	80
<b>Figure 3-2</b> : Résultats des analyses granulométriques de GPMD .....	81

<b>Figure 3-3</b> : Résultats des analyses granulométriques de VNF.....	82
<b>Figure 3-4</b> : Classification des matériaux selon l'abaque du guide GTR et de la norme NF P11-300 .	84
<b>Figure 3-5</b> : Courbe Proctor normal de Btram + 8 % Sidmix .....	85
<b>Figure 3-6</b> : Courbe Proctor normal de GPMD + 8 % CBR88 .....	85
<b>Figure 3-7</b> : Courbe Proctor normal du sédiment VNF + 8 % Sidmix.....	86
<b>Figure 3-8</b> : Diffractogramme de Btram.....	88
<b>Figure 3-9</b> : Diffractogramme du sédiment GPMD .....	88
<b>Figure 3-10</b> : Diffractogramme du sédiment VNF.....	89
<b>Figure 3-11</b> : Courbe ATG du Btram .....	90
<b>Figure 3-12</b> : Courbe ATG de GPMD.....	90
<b>Figure 3-13</b> : Courbe ATG du VNF .....	91
<b>Figure 3-14</b> : Cartographie globale de Btram via MEB/EDS.....	99
<b>Figure 3-15</b> : Comparatif des courbes ATG entre l'échantillon brut et calciné.....	101
<b>Figure 3-16</b> : Comparaison des courbes TG obtenues sur Btram après extraction séquentielle .....	102
<b>Figure 3-17</b> : ATG comparative sur Btram brut et concentré (après extraction à l'acide nitrique) ...	103
<b>Figure 3-18</b> : Spectre MCA de Btram .....	105
<b>Figure 3-19</b> : Spectre XANES de Btram concentré.....	106
<b>Figure 3-20</b> : Spéciation du molybdène en fonction du pH (Adriano 2001).....	107
<b>Figure 4-1</b> : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des traitements de Btram (hydratation accélérée).....	110
<b>Figure 4-2</b> : Classification des traitements accélérés de Btram selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1.....	110
<b>Figure 4-3</b> : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des 1 <sup>ers</sup> tests de traitements de GPMD (hydratation accélérée) .....	112
<b>Figure 4-4</b> : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des 2 <sup>ds</sup> tests de traitements de GPMD (hydratation accélérée) .....	113
<b>Figure 4-5</b> : Classification des traitements accélérés de GPMD selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1.....	114
<b>Figure 4-6</b> : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des 1 <sup>ers</sup> et 2 <sup>ds</sup> tests de traitements de VNF (hydratation accélérée) .....	115
<b>Figure 4-7</b> : Résistances à la compression à 69 jours et 40 °C des tests de traitements de VNF avec prétraitements à 2 % de chaux (hydratation accélérée) .....	116
<b>Figure 4-8</b> : Classification des traitements accélérés de VNF selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1 .....	116
<b>Figure 4-9</b> : Résistance à la compression des traitements de Btram au CEM III/A en fonction des échéances et des dosages.....	118
<b>Figure 4-10</b> : Résistance à la compression des traitements de Btram au Sidmix® en fonction des échéances et des dosages.....	119
<b>Figure 4-11</b> : Classification en couche de forme pour les traitements de Btram au CEM III/A .....	121
<b>Figure 4-12</b> : Classification en couche de forme pour les traitements de Btram au Sidmix® .....	121
<b>Figure 4-13</b> : Evolution de la valeur de molybdène lixiviée après traitement au Sidmix en fonction du temps .....	123
<b>Figure 4-14</b> : Evolution de la valeur de molybdène lixiviée après traitement au CEM III/A en fonction du temps .....	124
<b>Figure 4-15</b> : Evolution de la valeur des sulfates lixiviée après traitement au Sidmix en fonction du temps .....	124
<b>Figure 4-16</b> : Evolution de la valeur des sulfates lixiviée après traitement au CEM III/A en fonction du temps .....	125

<b>Figure 4-17</b> : Evolution de la valeur de fraction soluble lixiviée après traitement au Sidmix® en fonction du temps .....	125
<b>Figure 4-18</b> : Evolution de la valeur de fraction soluble lixiviée après traitement au CEM III/A en fonction du temps .....	126
<b>Figure 4-19</b> : Résistance à la compression des traitements de GPMD en fonction des échéances et des dosages .....	127
<b>Figure 4-20</b> : Classification en couche de forme pour les traitements de GPMD .....	128
<b>Figure 4-21</b> : Résistance à la compression des traitements de la seconde campagne sur Btram.....	139
<b>Figure 4-22</b> : Classification en couche de forme de Btram traités avec les liants de la seconde campagne .....	141
<b>Figure 4-23</b> : Résistance à la compression des traitements de la seconde campagne sur GPMDLD.	146
<b>Figure 4-24</b> : Classification en couche de forme de GPMDLD traités avec les liants de la seconde campagne.....	147
<b>Figure 4-25</b> : Résistance à la compression des traitements de la seconde campagne sur VNFLD ....	151
<b>Figure 4-26</b> : Echantillons de sédiment VNF avant et après une calcination à 75 °C .....	152
<b>Figure 4-27</b> : Classification en couche de forme de VNFLD traités avec les liants de la seconde campagne.....	152





# Liste des tableaux

---

<b>Tableau 1-1</b> : Classement des infrastructures World Economic Forum 2017-2018 .....	19
<b>Tableau 1-2</b> : Répartition des voyageurs et du fret selon les différents modes de transport en 2016 (Routes de France 2018).....	20
<b>Tableau 1-3</b> : Répartition des différents types de travaux en métropole en 2017 (FNTP 2017).....	20
<b>Tableau 1-4</b> : Valeurs seuils en lixiviation à respecter pour une utilisation suivant le guide (SETRA 2011).....	24
<b>Tableau 1-5</b> : Valeurs seuils à respecter en contenu total pour une utilisation suivant le guide (SETRA 2011).....	24
<b>Tableau 1-6</b> : Critères à respecter pour une classification en déchet inerte selon l'arrêté du 12 décembre 2014.....	25
<b>Tableau 1-7</b> : Critères à respecter pour une classification en déchet non dangereux selon l'arrêté du 15 février 2015 .....	26
<b>Tableau 1-8</b> : Méthodes de creusement à appliquer suivant la nature du terrain (CETU 2016) .....	29
<b>Tableau 1-9</b> : Principaux minéraux contenant du molybdène et leurs états d'oxydations (Noemie Breillat 2015).....	38
<b>Tableau 3-1</b> : Bilan des fractions granulométriques des matériaux .....	82
<b>Tableau 3-2</b> : Résultats des analyses VBS des matériaux.....	83
<b>Tableau 3-3</b> : Teneur en eau des matériaux .....	84
<b>Tableau 3-3</b> : Pourcentage des éléments constitutifs des matériaux .....	87
<b>Tableau 3-4</b> : Teneurs en métaux totaux des matériaux.....	91
<b>Tableau 3-5</b> : Teneurs en éléments organiques .....	92
<b>Tableau 3-6</b> : Valeurs pH des matériaux bruts.....	93
<b>Tableau 3-7</b> : Analyses des lixiviats des matériaux bruts et comparaison avec les seuils réglementaires .....	93
<b>Tableau 3-8</b> : Analyses des contaminants organiques sur matières sèches.....	94
<b>Tableau 3-9</b> : Influence du pH sur la lixiviation des ETM de Btram.....	95
<b>Tableau 3-10</b> : Influence du pH sur la lixiviation des anions de Btram.....	96
<b>Tableau 3-11</b> : Influence du pH sur la lixiviation des ETM de GPMD .....	97
<b>Tableau 3-12</b> : Influence du pH sur la lixiviation des anions de GPMD .....	97
<b>Tableau 3-13</b> : Influence du pH sur la lixiviation des ETM de VNF.....	98
<b>Tableau 3-14</b> : Influence du pH sur la lixiviation des anions de VNF.....	98
<b>Tableau 3-15</b> : Résultats des pointés MEB/EDS réalisés sur Btram.....	99
<b>Tableau 3-16</b> : Comparaison des quantités de métaux lourds entre le matériau brut et sa fraction fine .....	100
<b>Tableau 3-17</b> : Comparaison des quantités de métaux lourds entre le matériau brut et l'échantillon .....	101
<b>Tableau 3-18</b> : Comparaison entre Btram brut et concentré de leur teneur en éléments et les valeurs lixiviées .....	104
<b>Tableau 4-1</b> : Dosages en liants pour les essais accélérés des trois matériaux .....	109
<b>Tableau 4-2</b> : Essais de lixiviation sur les traitements de Btram en hydratation accélérée.....	111
<b>Tableau 4-3</b> : Essais de lixiviation sur les traitements de GPMD en hydratation accélérée .....	114
<b>Tableau 4-4</b> : Essais de lixiviation sur les traitements de VNF (prétraités à la chaux) en hydratation accélérée.....	117
<b>Tableau 4-5</b> : Classement des sols traités aux liants hydrauliques en fonction de leur résistance à l'immersion (NF P 94-102-1) .....	120

<b>Tableau 4-6</b> : Evolution du comportement environnemental de GPMD traité à 10 % de CEM III/A130	
<b>Tableau 4-7</b> : Evolution du comportement environnemental de GPMD traité à 14 % de CBR88.....	131
<b>Tableau 4-8</b> : Evolution du comportement environnemental de GPMD traité à 14 % de Sidmix .....	131
<b>Tableau 4-9</b> : Performances mécaniques obtenue lors de l'expérimentation de nouveaux liants .....	135
<b>Tableau 4-10</b> : Comportement environnemental des traitements expérimentés sur Btram.....	136
<b>Tableau 4-11</b> : Comportement environnemental des traitements expérimentés sur GPMD .....	137
<b>Tableau 4-12</b> : Comportement environnemental des traitements expérimentés sur VNF .....	137
<b>Tableau 4-13</b> : Classification des traitements de Btram en fonction de leur résistance à l'immersion .....	140
<b>Tableau 4-14</b> : Essai de lixiviation des traitements de Btram lors de la seconde campagne à 7 jours	143
<b>Tableau 4-15</b> : Essai de lixiviation des traitements de Btram lors de la seconde campagne à 28 jours .....	143
<b>Tableau 4-16</b> : Essai de lixiviation des traitements de Btram lors de la seconde campagne à 90 jours .....	144
<b>Tableau 4-17</b> : Evolution du comportement environnemental de GPMDLD traité à 8 % de Sidmix 3 .....	148
<b>Tableau 4-18</b> : Evolution du comportement environnemental de GPMDLD traité à 10 % de Sidmix 3 .....	149
<b>Tableau 4-19</b> : Evolution du comportement environnemental de VNFLD traité à 10 % de CBR88.	153
<b>Tableau 4-20</b> : Evolution du comportement environnemental de VNFLD traité à 14 % de CBR88.	154
<b>Tableau 4-21</b> : Comportement environnemental de VNF calciné traité à 14 % de CBR88 en hydratation accélérée .....	155

# Glossaire

---

**Afm** : Monosulfoaluminate de calcium

**Aft** : Trisulfoaluminate de calcium

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**BCR** : *Community Bureau of Reference*, Bureau Communautaire de Référence

**BTEX** : Benzène – toluène – éthylène – xylène

**CAC** : Ciment d'aluminates de calcium

**CEM** : Ciment contenant du clinker Portland

**COT** : Carbone organique total

**CSA** : Ciment sulfo-alumineux

**CV** : Cendres volantes

**D<sub>max</sub>** : La dimension des plus gros éléments (grains ou blocs) qui composent un sol ou un matériau

**DRX** : Diffraction des rayons X

**EDS** : *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, spectroscopie à dispersion d'énergie

**ETM** : Eléments traces métalliques

**FX** : Fluorescence des rayons X

**GES** : Gaz à effet de serre

**GPMD** : Grand Port Maritime de Dunkerque

**GTR** : Guide des terrassements routiers

**HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

**ICP-AES** : *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit

**LD** : Laitier d'aciérie

**LHF** : Laitier de hauts fourneaux

**MATEX** : Matériaux d'excavation

**MCA** : *Multi-Channel Analyser*, analyseur multi-channels

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**PCB** : Polychlorobiphényle

**SDD** : Détecteur Si Drift

**SETRA** : Service d'Etudes Techniques des Routes et Autoroutes

**VBS** : Valeur de bleu sols

**VNF** : Voies Navigables de France

**XANES** : *X-ray absorption near edge structure*, Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X



# Introduction

---

Le domaine du Génie Civil et plus particulièrement le secteur routier sont des activités avec un fort besoin en matières premières pour une consommation annuelle avoisinant les 200 millions de tonnes (IFEN 2006). Au vu des problématiques environnementales actuelles, il est indispensable de préserver les ressources en limitant l'emploi et le recours systématique aux granulats naturels dont l'exploitation des gisements - non renouvelables - va conduire à leur épuisement.

Parallèlement, diverses activités génèrent d'importantes quantités de matériaux qui sont souvent classifiés comme déchets et sont donc stockés sur de grandes surfaces ou en décharge ce qui est, une fois encore, préjudiciable pour l'environnement.

De ce fait, avec l'importance toujours croissante du développement durable, et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES), il est capital de passer d'un modèle de production linéaire (extraire, produire, jeter) à une configuration circulaire (extraire, produire, réemployer) afin de pouvoir réemployer ces déchets dans des domaines (comme le secteur routier) à forte consommation de matériaux pour en faire des matières premières « secondaires » et ainsi limiter ce double impact environnemental.

Cette thèse, réalisée dans le cadre d'une Chaire Industrielle de Recherche signée en 2015 entre EIFFAGE Infrastructures et l'IMT Lille Douai s'inscrit pleinement dans cette problématique. Ainsi, l'entreprise Eiffage a souhaité une étude sur trois matériaux avec pour objectif principal, une valorisation en technique routière.

Le premier matériau étudié est un matériau excavé qui s'inscrit dans le cadre du projet du Grand Paris. Ce projet qui s'étend à l'horizon 2030 consiste en une mise à jour urbanistique de la capitale. Afin de mener à bien ce projet, de nombreux travaux vont avoir lieu et notamment sur les infrastructures de circulation avec, entre autres, la rénovation et la prolongation de certaines lignes de métro mais également, via la création d'une toute nouvelle ligne de métro automatisée : le Grand Paris Express. A titre d'information ces travaux représentent :

- 200 kilomètres de lignes de métro
- 68 gares
- 15 000 emplois directs pour les travaux

L'activité des tunneliers devrait générer une excavation de près de 45 millions de tonnes de déblais sur une période de 10 ans soit l'équivalent de 9 pyramides de Khéops ou 9000 bassins olympiques profonds de 2 mètres. Au vu des quantités de matériaux excavés et des enjeux environnementaux qui en découlent, la Société du Grand Paris s'engage à valoriser 70 % de ces déblais. Ainsi, et si les caractéristiques des matériaux excavés le permettent, la filière de valorisation privilégiée dans cette étude sera celle des infrastructures linéaires et plus particulièrement la technique routière.

Le second matériau est un sédiment marin provenant du Grand Port Maritime de Dunkerque (GPMD). En France, ce ne sont pas moins de 50 millions de m<sup>3</sup> de sédiments portuaires qui sont dragués chaque année afin de garder -entre autres- un tirant d'eau suffisant aux abords des ports pour la navigation et ce sont près de 4 millions de m<sup>3</sup> rien que pour la région de Dunkerque. Actuellement, 95 % de ces sédiments (classés comme inertes et/ou non pollués) sont directement reclassés en mer quand les 5 % restant (et donc plus contraignants) sont mis en dépôt à terre. Cependant, la législation est

amenée à se durcir, augmentant par conséquent la quantité de sédiments qui devra être stockée à terre et dont une solution de traitement/valorisation devra être mise au point pour pouvoir gérer cet afflux de nouveaux matériaux.

Le troisième et dernier matériau étudié est un sédiment fluvial fourni par VNF (pour Voies Navigables de France) provenant de l'écluse de la ville de Denain, proche de Valenciennes. En France, le domaine public fluvial correspond approximativement à 18 000 km de voies d'eau où 47 % sont navigables et dont la gestion a été majoritairement confiée à VNF ce qui implique :

- 6 700 km de voies navigables (3 800 km de canaux et 2 900 km de fleuves et rivières).
- 40 000 hectares le long de ces voies.
- Plus de 4 000 ouvrages (barrages, écluses, pont-canaux, digues, ...).

Dans la pratique, ce sont 6 millions de m<sup>3</sup> de sédiments qui sont dragués chaque année en France sur l'ensemble du réseau fluvial ce qui implique sensiblement les mêmes problématiques que pour le sédiment GPMD à l'exception que cette fois-ci, l'ensemble des sédiments dragués sont stockés à terre.

Le point commun entre ces trois matériaux est leur grande disponibilité, leur granulométrie fine (surtout pour les sédiments) et leur teneur en eau plutôt élevée, caractéristiques qui rendent potentiellement leur traitement et leur valorisation compliquées, d'où la nécessité de conduire des travaux de recherche. Pour ce qui est de la technique routière, ce domaine permet l'emploi d'une gamme de matériaux très large, avec des besoins importants, permettant ainsi de valoriser un maximum de matériaux.

Ainsi, l'objectif de cette étude va s'articuler autour de deux grands axes, la caractérisation et le traitement des matériaux précités.

La caractérisation des matériaux permet, outre une identification de ces derniers, de mettre en évidence les éventuels facteurs limitants pour leur valorisation. Pour cela, la caractérisation a été réalisée sur les plans : géotechnique, physico-chimique et environnemental avec un focus particulier sur le molybdène présent dans le matériau excavé parisien et potentiellement problématique afin de pouvoir déterminer sa spéciation.

Une fois la caractérisation des matériaux bruts réalisée, il est nécessaire de traiter ces derniers afin de leur conférer les performances mécaniques nécessaires pour leur emploi en technique routière et d'assurer leur innocuité environnementale. Pour cela, l'entreprise Eiffage souhaite privilégier des liants à base de co-produits industriels et non à base de clinker. En effet, valoriser ces co-produits industriels en lieu et place des liants cimentaires (plus couramment utilisés) permet un gain significatif tant d'un point de vue économique qu'écologique. Parallèlement à cette condition de composition de liant, l'un des objectifs de ce travail est de valoriser un maximum de matériaux (boue excavée et sédiments) afin qu'ils soient majoritaires dans la composition des matériaux routiers et donc de limiter un maximum l'utilisation de correcteurs granulaires. Ainsi, les matériaux traités élaborés sont contrôlés afin de s'assurer qu'ils respectent bien les critères requis et donc valider le traitement formulé.

Ces travaux de thèse s'inscrivant dans le cadre de la Chaire Industrielle de Recherche entre l'entreprise Eiffage et l'école de l'IMT Lille Douai, il a été possible de s'appuyer sur le domaine d'expertise propre à chacune des parties. Ainsi, les aspects caractérisation des matériaux bruts et de formulation des produits de traitement ont pu être effectués au sein du laboratoire de l'IMT à Douai, le volet traitement et suivi des performances mécaniques et environnementales a quant à lui eu lieu au laboratoire central d'Eiffage de Ciry-Salsogne.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres :

- Dans un premier temps, un état de l'art est réalisé sur le secteur routier (besoin en matériaux...) et plus précisément dans la technique visée (caractéristiques mécaniques et comportement environnemental nécessaires). Mais cette veille concerne également le milieu des matériaux d'excavation comme les boues de tunneliers, et celui des dragages de sédiments (marins et fluviaux) ainsi que les méthodes de valorisation existantes.
- Dans le second chapitre, après avoir décrit la méthodologie développée, un descriptif des matériaux et liants étudiés a été réalisé avant de détailler l'étude expérimentale. Ainsi, les étapes et protocoles de caractérisation et de traitement ont été détaillés, ainsi que les normes associées.
- Dans le chapitre 3, ce sont les résultats de caractérisation sur les plans : géotechnique, physico-chimique et environnemental qui sont présentés pour les trois matériaux bruts (non traités). De plus, les résultats de l'étude spécifique du molybdène dans le matériau d'excavation y sont également détaillés.
- Enfin, le chapitre 4 présente les différents traitements étudiés (avec des liants du commerce ou des liants « à la carte ») ainsi que les résultats des performances obtenues tant sur le plan mécanique qu'environnemental, afin de déterminer si les matériaux traités sont aptes à une valorisation.





# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Afin de pouvoir justifier de la valorisation de la boue d'excavation (Btram) et des sédiments marins (GPMD) et fluviaux (VNF) en secteur routier et plus particulièrement en couche de forme, comme le souhaite l'entreprise Eiffage, une revue de la littérature a été faite.

Ainsi, ce chapitre de bibliographie commence par un bilan sur le secteur routier et notamment ses besoins en matériaux naturels avant de faire un point sur la structure des chaussées et plus particulièrement la couche de forme. Dans cette partie, sont détaillés les besoins en termes de performances mécaniques et environnementales nécessaires à un matériau (alternatif ou non) pour être employé en couche de forme.

Suite à cette introduction au secteur routier, une revue bibliographique sur chacun des matériaux alternatifs est présentée afin de pouvoir identifier les problématiques liées à chacun d'entre eux et leur potentiel de valorisation. Une rapide introduction des différentes filières de valorisation étudiées dans la littérature y est présentée avec pour chacun, un focus sur les études concernant la valorisation en couche de forme. Cela permet de mettre en relief les méthodes déjà utilisées ainsi que la position choisie pour cette étude vis-à-vis des solutions déjà existantes ou non.

## 1 Le secteur routier

### 1.1 Généralités

Le réseau routier français fait figure d'excellence tant par sa densité que sa qualité ; classé 7<sup>ème</sup> mondial lors du World Economic Forum en 2018 comme indiqué le Tableau 1-1 (et était même classé en première position en 2012). Ce dernier est long de plus d'un million de kilomètres -comparé aux 30 000 km de lignes ferroviaires et 8500 km de voies fluviales- comprenant selon (Routes de France 2018) :

- 21 000 km de routes nationales
- 380 000 km de routes départementales
- 688 000 km de routes communales et intercommunales

Ainsi, il n'est pas étonnant de voir que le mode de transport routier est largement privilégié en France devant les autres modes, aussi bien pour les voyageurs que pour les marchandises comme il est détaillé dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-1 : Classement des infrastructures World Economic Forum 2017-2018

Rank/137	Country / Economy	Score	Trend	Distance from best
1	United Arab Emirates	6.4	↗	████████████████████
2	Singapore	6.3	↘	████████████████████
3	Switzerland	6.3	↘	████████████████████
4	Hong Kong SAR	6.2	↘	████████████████████
5	Netherlands	6.1	↘	████████████████████
6	Japan	6.1	↘	████████████████████
7	France	6.0	↘	████████████████████
8	Portugal	6.0	↘	████████████████████
9	Austria	6.0	↘	████████████████████
10	United States	5.7	↘	████████████████████

Tableau 1-2 : Répartition des voyageurs et du fret selon les différents modes de transport en 2016 (Routes de France 2018)

Voyageurs (en milliards de voyageurs x km)		%
Voiture	756	} 87,7 %
Autocar	82	
Ferroviaire conventionnel	103	10,8 %
Aérien	15	1,6 %
<b>Total</b>	<b>956</b>	
Marchandises** (en milliards de tonnes-km)		%
Poids lourds (>3,5 t)	264	} 84,8 %
VUL (<3,5 t)	24	
Ferroviaire conventionnel	25	} 9,7 %
Ferroviaire transport combiné	8	
Oléoducs	12	} 5,5 %
Fluvial	6,8	
<b>Total</b>	<b>340</b>	

Avec un tel réseau, il est donc normal de voir qu'en France, le secteur des travaux routiers occupe la première place des travaux réalisés en métropole depuis 2013 (FNTP 2017) comme détaillé dans le Tableau 1-3, ce qui implique par conséquent une grande consommation de produits minéraux ou transformés comme la production d'enrobés (33,5 Mt en 2017) de bitume (environ 2,4 Mt en 2017) et de liants bitumineux (1 Mt en 2017). Tous ces produits nécessitent des granulats naturels (les routes étant composées entre 80-90 % de granulats) et chaque année, selon l'Union Nationale des Producteurs de granulats, ce sont plus de 200 millions de tonnes de granulats qui sont utilisées pour l'entretien et la réalisation de nouvelles voies sur les 400 Mt qui sont produits en France (IFEN 2006) ce qui représente près de 3 tonnes de granulats par habitant chaque année. A titre indicatif, il faut compter environ 30 000 tonnes de granulats pour un kilomètre d'autoroute.

Tableau 1-3 : Répartition des différents types de travaux en métropole en 2017 (FNTP 2017)

Nature des travaux	%
Travaux routiers	34,0
Canalisations (eau, gaz,...)	17,3
Terrassements	17,2
Travaux électriques	14,0
Ouvrages d'art	8,1
Travaux de voies ferrées	3,6
Fondations spéciales	3,0
Travaux maritimes	1,1
Travaux souterrains	1,5
Travaux de génie agricole	0,2

En vue des quantités de granulats naturels consommés et des répercussions que cela implique pour l'environnement, la possibilité de substituer (en totalité ou en partie) ces granulats par des co-produits ou encore des matières premières « secondaires » pourrait représenter un réel enjeu écologique et économique. C'est d'ailleurs pour ces raisons que plusieurs études cherchent à valoriser des matériaux alternatifs comme des sols (Santos et al. 2011; Arulrajah et al. 2012), des granulats de démolition recyclés (Agrela et al. 2012; Barbudo et al. 2012; Tavira et al. 2018), des co-produits d'origines

industriels (Edil et al. 2002; Flyhammar and Bendz 2006) ou encore des sédiments (Nguyen 2008; Tribout 2010; Mamindy-Pajany et al. 2019; Pinto et al. 2011) et que des guides méthodologiques ont été rédigés afin de faciliter cette valorisation (SETRA 2011; Cerema 2011; SEDIMATERIAUX 2014; IDRRIM 2011).

## 1.2 Structure d'une chaussée routière

Une chaussée est composée d'une structure multicouche ou chacune d'elles présentent des caractéristiques mécaniques intrinsèques et peut être divisée en 3 niveaux comme détaillé dans la Figure 1-1.

Le premier niveau est la couche de forme, elle repose directement sur le sol support après terrassement (appelée encore PST pour partie supérieure de terrassement) et forme avec ce dernier, la « plate-forme support de chaussée ». La couche de forme a le rôle d'intermédiaire entre les caractéristiques du sol naturel ou de remblai du terrassement et les caractéristiques prises en considération et supposées lors de la conception/élaboration de la chaussée (GTR 2000) :

A noter également que la couche de forme permet de séparer les couches supérieures de la chaussée du sol support afin d'éviter les transferts de matières entre ces deux milieux.

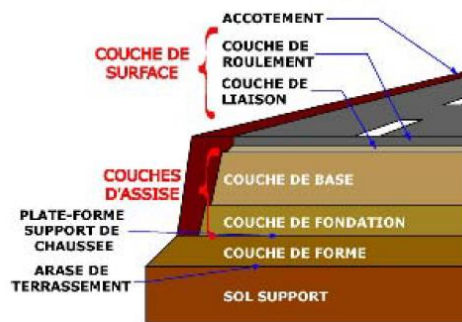


Figure 1-1 : Profil type d'une chaussée (Nguyen 2008)

Le second niveau correspond aux couches d'assise qui sont le corps de chaussée, elles-mêmes composées de la couche de fondation et de base. Elles doivent être en mesure de reprendre les efforts verticaux et statiques imposées par le trafic afin de redistribuer ces charges dans le sol. Elles sont donc élaborées avec des matériaux transformés à l'aide d'emploi de bitume et/ou des liants hydrauliques afin d'être en mesure de pouvoir supporter les contraintes et déformations provenant de la chaussée.

Le troisième et dernier niveau est composé de la couche de surface qui est constituée d'une couche de roulement (secondée éventuellement d'une couche de liaison). La couche de roulement est la couche supérieure de la chaussée, celle qui récupère directement les agressions extérieures du climat et les efforts dynamiques et horizontaux causés par la pression des pneus de véhicules.

## 1.3 Caractéristiques nécessaires pour un emploi en couche de forme

L'objectif de ces travaux consiste à une valorisation des différents matériaux dans la couche de forme. Plusieurs critères d'ordres mécaniques et géotechniques doivent être remplis (que le matériau soit d'origine naturelle ou non). Ils se répartissent en 4 rubriques détaillées dans le Guide de Terrassement Routier (GTR 2000) :

- Le comportement hydrique
- La délimitation du  $D_{max}$  (des plus gros éléments)

- La traficabilité par des engins de chantier
- Le comportement au gel/dégel

De manière plus concrète, pour qu'un matériau puisse être valorisable en couche de forme ce dernier doit avoir des performances mécaniques suffisantes et un comportement environnemental ne représentant aucun risque pour l'environnement.

### 1.3.1 Performances mécaniques

Concernant les performances mécaniques nécessaires pour une valorisation en couche de forme, elles ont été définies par la norme :

- **NF P 94-102-1 de juillet 2001** : Sol traité au liant hydraulique, éventuellement associé à la chaux, pour utilisation en couche de forme. Partie 1 : Définition – Composition - Classification

Etant donné le caractère préliminaire de cette étude, l'ensemble des caractéristiques listées dans la norme n'a pas été surveillé (décision prise conjointement avec l'entreprise Eiffage), comme la résistance au gel qui pourra être caractérisée dans des études plus avancées. Parmi les performances mécaniques listées dans la norme, il a été décidé de conserver les caractéristiques suivantes :

- La première caractéristique consiste à avoir un matériau avec une résistance à la compression à court terme, suffisante pour supporter le trafic des engins de chantier pendant les travaux. Cette valeur minimale a été fixée dans cette étude à 1 MPa (après 7 jours), soit la classe «  $R_{cir} 2$  » de la norme.
- La seconde caractéristique concerne le comportement à l'immersion au jeune âge :  $R_{im}$ . Pour cela, une classification du matériau est faite en suivant la norme par comparaison des résistances à la compression entre deux modes de conservation : une cure normalisée et une en immersion.
- La dernière caractéristique mécanique observée concerne la résistance à la traction et le module d'élasticité sur le long terme. En effet, avec ces valeurs, il est possible à l'aide de l'abaque de la norme (illustré dans la Figure 1-2) de classer les matériaux et ainsi, de déterminer s'ils sont compatibles avec une utilisation en couche de forme.

Pour qu'une valorisation en couche de forme soit valable selon l'abaque, il est nécessaire qu'après au moins 90 jours de conservation, le matériau soit classé en zone 3 voire 2 si possible, avec un module d'élasticité supérieur à 2 GPa. De plus, un module d'élasticité inférieur à 10 GPa sera également préféré, car une couche de forme trop rigide supportera moins bien les contraintes mécaniques liées au trafic engendrant ainsi des dégradations telles que de la fissuration. Pour un classement optimal du matériau, il faut donc que ce dernier soit situé après 90 jours (minimum) à l'intérieur du secteur délimité par la frontière rouge de la Figure 1-2.

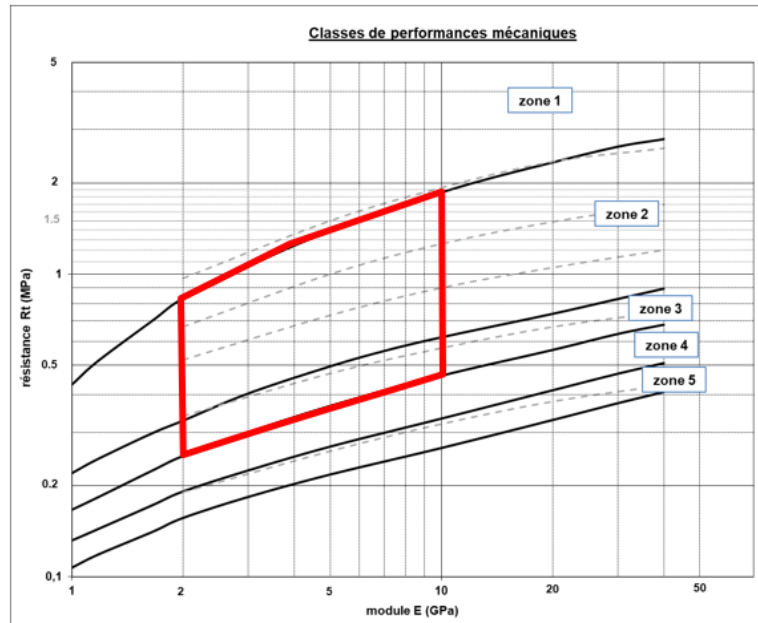


Figure 1-2 : Zone de classification à atteindre après 90 jours pour une valorisation en couche de forme selon l'abaque de classification des matériaux traités (NF P 94-102-1)

### 1.3.2 Acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs

La valorisation, est selon l'article L541-1-1 du code de l'environnement définie comme : « Toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en substitution à d'autres substances, matières ou produits qui auraient été utilisés à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, y compris par le producteur de déchets ». Quant aux matériaux de cette étude, (matériau d'excavation et sédiments) ils peuvent être qualifiés selon le guide (SETRA 2011) de matériaux alternatifs dont la définition fait écho à celle du code de l'environnement tout en étant son prolongement à savoir qu'un matériau alternatif est un matériau seul ou composant d'un mélange de matériaux alternatifs issu de déchet et dont l'objectif est une utilisation au sein d'un matériau routier.

Pour déterminer l'acceptabilité de ces matériaux, il est nécessaire de suivre une démarche d'évaluation recommandée par le guide (SETRA 2011). Outre le fait que les matériaux alternatifs doivent pouvoir être mise en œuvre de la même manière que les matériaux naturels qu'ils substituent, ils doivent également atteindre les performances géotechniques, mécaniques et hydrauliques nécessaires pour respecter les exigences comme celles du GTR détaillées précédemment. Pour cela, le matériau peut être « préparé » et « formulé » (utilisation par exemple, de liants, de granulats et de fillers) afin qu'ils puissent être qualifiés de matériaux routiers.

Enfin, l'une des étapes cruciales lors de l'utilisation d'un co-produit et/ou déchet pour une valorisation en techniques routières est la caractérisation environnementale de ce dernier. Cette caractérisation se fait en observant la présence éventuelle de différents polluants dans les matériaux et cela sur plusieurs niveaux comme détaillée par le guide (SETRA 2011) :

- Le niveau 1 - obligatoire - correspond à un essai de lixiviation des polluants (généralement les éléments traces métalliques) suivant la norme NF EN 12457-2 (ou NF EN 12457-4 si nécessaire) ainsi qu'une détermination du contenu total (pour les polluants organiques) afin de pouvoir s'assurer qu'ils respectent les valeurs-limites détaillées dans le Tableau 1-4 et Tableau 1-5 préconisées par le guide (SETRA, 2011).

- Le niveau 2 consiste en des essais de percolation suivant la norme NF CEN/TS 14405 si des dépassements de seuils sont constatés lors du niveau 1.
- Le niveau 3 est employé lorsque les précédents niveaux de caractérisation environnementaux n'ont pas permis de justifier l'acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs. Contrairement aux autres niveaux, il n'y a pas de seuils réglementaires proposés par le guide, mais nécessite la production d'une étude spécifique mise en place par un organisme professionnel adapté et avec l'aval du ministère en charge du développement durable.

Tableau 1-4 : Valeurs seuils en lixiviation à respecter pour une utilisation suivant le guide (SETRA 2011)

Paramètre	Quantité relarguée à L/S = 10 l/kg (essai de lixiviation NF EN 12457-2 ou NF EN 12457-4)		
	Ensemble de valeurs à respecter par au moins 80% des échantillons (mg/kg de matière sèche)	Ensemble de valeurs à respecter par au moins 95% des échantillons (mg/kg de matière sèche)	Ensemble de valeurs à respecter par 100% des échantillons (mg/kg de matière sèche)
As	0,5	1	1,5
Ba	20	40	60
Cd	0,04	0,08	0,12
Cr total	0,5	1	1,5
Cu	2	4	6
Hg	0,01	0,02	0,03
Mo	0,5	1	1,5
Ni	0,4	0,8	1,2
Pb	0,5	1	1,5
Sb	0,06	0,12	0,18
Se	0,1	0,2	0,3
Zn	4	8	12
Fluorures	10	20	30
Chlorures <sup>(*)</sup>	800	1 600	2 400
Sulfates <sup>(*)</sup>	1 000	2 000	3 000
Fraction soluble <sup>(*)</sup>	4 000	8 000	12 000

Tableau 1-5 : Valeurs seuils à respecter en contenu total pour une utilisation suivant le guide (SETRA 2011)

Paramètre	Ensemble de valeurs à respecter par au moins 80% des échantillons (mg/kg matière sèche)	Ensemble de valeurs à respecter par 100% des échantillons (mg/kg matière sèche)
COT <sup>(*)</sup>	30 000	60 000
BTEX (Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)		6
PCB (Polychloro Biphényles, 7 congénères) Congénères n°28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180		1
HCT (Hydrocarbures totaux, C10 à C40) <sup>(*)</sup>		500
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) <sup>(*)</sup>		50
Dioxines et furannes <sup>(**)</sup>		10 ng I-TEQ <sub>OMS, 2007</sub> /kg matière sèche

A noter que les valeurs des premières colonnes « à respecter par au moins 80% des échantillons » du Tableau 1-4 et du Tableau 1-5 correspondent également aux valeurs de l'arrêté du 12 décembre 2014 sur la classification des déchets inertes listées dans le Tableau 1-6. Ce sont ces valeurs qui, si elles sont respectées, permettent de classer si un déchet est inerte ou non. Ce sont donc ces seuils qui ont été choisis pour cette étude comme limites à respecter lors des essais de lixiviation sur les



matériaux (traités ou non) car ce sont les plus sévères du guide et de l'arrêté. Ils seront nommés par la suite en tant que « seuils de l'inerte ».

Tableau 1-6 : Critères à respecter pour une classification en déchet inerte selon l'arrêté du 12 décembre 2014

1° Paramètres à analyser lors du test de lixiviation et valeurs limites à respecter :  
Le test de lixiviation à appliquer est le test normalisé NF EN 12457-2,

PARAMÈTRE	VALEUR LIMITE À RESPECTER exprimée en mg/kg de matière sèche
As	0,5
Ba	20
Cd	0,04
Cr total	0,5
Cu	2
Hg	0,01
Mo	0,5
Ni	0,4
Pb	0,5
Sb	0,06
Se	0,1
Zn	4
Chlorure (1)	800
Fluorure	10
Sulfate (1)	1 000 (2)
Indice phénols	1
COT (carbone organique total) sur éluat (3)	500
FS (fraction soluble) (1)	4 000

(1) Si le déchet ne respecte pas au moins une des valeurs fixées pour le chlorure, le sulfate ou la fraction soluble, le déchet peut être encore jugé conforme aux critères d'admission s'il respecte soit les valeurs associées au chlorure et au sulfate, soit celle associée à la fraction soluble.(2) Si le déchet ne respecte pas cette valeur pour le sulfate, il peut être encore jugé conforme aux critères d'admission si la lixiviation ne dépasse pas les valeurs suivantes : 1 500 mg/l à un ratio L/S = 0,1 l/kg et 6 000 mg/kg de matière sèche à un ratio L/S = 10 l/kg. Il est nécessaire d'utiliser l'essai de percolation NF CEN/TS 14405 pour déterminer la valeur lorsque L/S = 0,1 l/kg dans les conditions d'équilibre initial ; la valeur correspondant à L/S = 10 l/kg peut être déterminée par un essai de lixiviation NF EN 12457-2 ou par un essai de percolation NF CEN/TS 14405 dans des conditions approchant l'équilibre local.(3) Si le déchet ne satisfait pas à la valeur limite indiquée pour le carbone organique total sur éluat à sa propre valeur de pH, il peut aussi faire l'objet d'un essai de lixiviation NF EN 12457-2 avec un pH compris entre 7,5 et 8,0. Le déchet peut être jugé conforme aux critères d'admission pour le carbone organique total sur éluat si le résultat de cette détermination ne dépasse pas 500 mg/kg de matière sèche.

2° Paramètres à analyser en contenu total et valeurs limites à respecter :

PARAMÈTRE	VALEUR LIMITE À RESPECTER exprimée en mg/kg de déchet sec
COT (carbone organique total)	30 000 (1)
BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)	6
PCB (polychlorobiphényles 7 congénères)	1
Hydrocarbures (C10 à C40)	500
HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)	50

(1) Pour les sols, une valeur limite plus élevée peut être admise, à condition que la valeur limite de 500 mg/kg de matière sèche soit respectée pour le carbone organique total sur éluat, soit au pH du sol, soit pour un pH situé entre 7,5 et 8,0,

Dans le cas où les seuils de l'inerte venaient à ne pas être respectés, une vérification sera réalisée afin de s'assurer du respect des seuils de classification « non dangereux » définis par l'arrêté du 15



février 2016 et listés dans le Tableau 1-7 dans le cas contraire, le matériau serait classifié en « dangereux ».

**Tableau 1-7 : Critères à respecter pour une classification en déchet non dangereux selon l'arrêté du 15 février 2015**

<b>Paramètres</b>	<b>Non Dangereux</b>
<b>Chrome (Cr)</b>	10
<b>Nickel (Ni)</b>	10
<b>Cuivre (Cu)</b>	50
<b>Zinc (Zn)</b>	50
<b>Arsenic (As)</b>	2
<b>Sélénium (Se)</b>	0,5
<b>Cadmium (Cd)</b>	1
<b>Baryum (Ba)</b>	100
<b>Plomb (Pb)</b>	10
<b>Molybdène (Mo)</b>	10
<b>Antimoine (Sb)</b>	0,7
<b>Mercure (Hg)</b>	0,2
<b>Chlorures (Cl)</b>	15000
<b>Sulfates (SO<sub>4</sub>)</b>	20000
<b>Fluorures (F)</b>	150
<b>Fraction soluble</b>	60000
<b>COT</b>	800
<b>Indices Phénols</b>	-

## 2 La boue d'excavation

Parmi les trois matériaux alternatifs étudiés dans cette thèse, le premier est matériau d'excavation qui s'inscrit dans le cadre du Grand Paris.

### 2.1 Contexte général

En France, plusieurs futurs grands projets du BTP sont des projets d'infrastructures ferroviaires qui vont générer d'importantes quantités de MATEX (MATériaux d'Excavation) de par leurs natures de travaux souterrains. Ainsi, plusieurs d'entre eux peuvent être cités telles que (CETU 2016; Robert et al., 2015) :

- Le Grand Paris Express, avec plus de 200 km de ligne de métro et ses 68 gares dans la majorité sont souterraines.
- La ligne ferroviaire Lyon-Turin, dont le tunnel de base, long de 57 km pourra engendrer près de 16 millions de m<sup>3</sup> de MATEX mais il y a également les ouvrages d'accès souterrains, coté français, qui comptabilisent au cumulé 86 km de longueur et environs 19 millions de m<sup>3</sup> de MATEX.
- La Ligne Nouvelle Provence Côte d'Azur (LN PCA) avec sa gare souterraine à Marseille pour environ 60 km de tunnels et un total de 15 millions de m<sup>3</sup> de déblais.
- Le nœud ferroviaire lyonnais avec la Gare souterraine de Lyon Part-Dieu et ses tunnels d'accès pour environ 600 000 m<sup>3</sup> de matériaux.

Auparavant, la gestion de ces MATEX n'était pas une priorité et était - au pire - mis en dépôt et - au mieux - un équilibre déblai/remplai était trouvé. Cependant, suite aux progrès techniques et l'apparition des nouveaux tunneliers, les quantités de MATEX ne cessent de croître rendant ses méthodes de gestion non adaptées pour de telles quantités. En effet, ces 20 dernières années la quantité extraite de MATEX estimée est d'environ 250 millions de tonnes à l'échelle européenne et les prévisions affichent 800 millions de tonnes pour les 50 prochaines années (Burdin 2015). Ainsi, la possibilité de valoriser la boue de tunnelier dans la réalisation de couche de forme semble optimale aussi bien dans la gestion des MATEX, mais également la préservation des ressources naturelles nécessaire à la confection des infrastructures routières (Magnusson et al. 2015; Chittoori et al. 2012; Cabello Eras et al. 2013; Blengini and Garbarino 2010).

En effet, depuis près de 20 ans, des études sont apparues sur la possibilité d'une valorisation des MATEX de tunnelier dans le secteur du Génie Civil (Kwan and Jardine 1999; Gertsch et al. 2000). Malgré le besoin en matériau granulaire de plus en plus important et la quantité de MATEX augmentant, la littérature semble relativement faible pour la valorisation de ces derniers dans le secteur routier.

Cependant, la réglementation environnementale évolue dans une direction qui vise à préserver les ressources naturelles et leurs sites d'extraction, de limiter la mise en dépôt ainsi que leurs transports qui sont la cause de nombreuses nuisances. En effet, la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, en complément de l'article L. 110-1-1 du code de l'environnement stipule que : «La transition vers une économie circulaire vise à dépasser le modèle économique linéaire consistant à extraire, fabriquer, consommer et jeter en appelant à une consommation sobre et responsable des ressources naturelles et des matières premières primaires ainsi que, par ordre de priorité, à la prévention de la production de déchets, notamment par le réemploi des produits, et, suivant la hiérarchie des modes de traitement des déchets, à une réutilisation, à un recyclage ou, à défaut, à une valorisation des déchets.» Il est également notifié dans cette loi de 2015 qu'il est nécessaire de :

- Valoriser sous forme de matière 70 % des déchets du secteur du bâtiment et des travaux publics d'ici 2020.
- Réduire de 30 % les quantités de déchets non-dangereux non-inertes admis en installation de stockage en 2020 et de 50% en 2025 par rapport à 2010.

Ainsi, afin de faciliter la gestion des MATEX et pour répondre à ces exigences de réemploi et de valorisation, un guide dédié aux matériaux issus de tunnelier (CETU 2016) sur la base du guide (SETRA 2011) a été rédigé. Il permet principalement une caractérisation du matériau afin de pouvoir déterminer dans quel secteur il peut être valorisé. En effet, les caractéristiques des MATEX sont directement sous l'influence du contexte géologique du site de leur extraction ainsi que du moyen de creusement employé pour cette dernière. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces données pour l'étape de la caractérisation comme il a été fait dans diverses études (Oggeri et al. 2017; Robert et al. 2015; Ritter et al. 2013; Burdin and Monin 2009).

### 2.1.1 Le contexte géologique

Concernant l'influence du contexte géologique sur les MATEX, de par la nature et les caractéristiques physico-chimiques des zones géologiques traversées, le guide (CETU 2016) préconise dans un premier temps un diagnostic. Ce dernier peut être établi grâce à la bibliographie et aux différentes bases de données telles que : les cartes géologiques, les données recueillies par les sondages réalisés pour de précédents ouvrages situés dans la même zone ou encore les bases de données du type (InfoTerre 2017). Si nécessaire, des reconnaissances géologiques comme des sondages peuvent

également être réalisés spécifiquement pour l'étude (Zhang et al. 2012). Ainsi, si certaines phases, d'origine naturelle ou anthropique, sont présentes dans les sols excavés comme l'amiante, le schiste carbonifère ou encore le gypse et ses dérivés, elles peuvent compliquer, voire empêcher la valorisation du sol.

### 2.1.2 La méthode de creusement

Un autre facteur important qui a une influence directe sur les caractéristiques du MATEX est : la méthode de creusement. En effet, suivant la technique employée, des modifications des propriétés du matériau sont possibles. Ainsi, l'usage d'additifs pour le fonctionnement des tunneliers peuvent avoir un impact sur les caractéristiques environnementales des boues excavées (Ying 2006; Baderna et al. 2015). Certaines techniques impactent donc, directement et négativement le potentiel de valorisation des sols menant ainsi à un recours de traitements. L'usage de ces derniers se répercute directement sur le rapport coût/bénéfice du matériau valorisé (Descocudres et al. 2006; CETU 2016; Oggeri et al. 2014; Oggeri et al. 2017; Bellopede and Marini 2011). Les méthodes de creusement peuvent être séparées en deux catégories :

- Les méthodes dites « conventionnelles » qui utilisent des machines à attaque ponctuelle et/ou l'abattage à l'explosif.
- Les méthodes « mécanisées » qui utilisent des tunneliers-là aussi séparé en deux catégories : les tunneliers « ouverts » comme les tunneliers à gripeurs comme illustré sur la Figure 1-3 ou à voussoirs et de type « fermés » comme les tunneliers à pression de boue ou de terre comme sur la Figure 1-4.

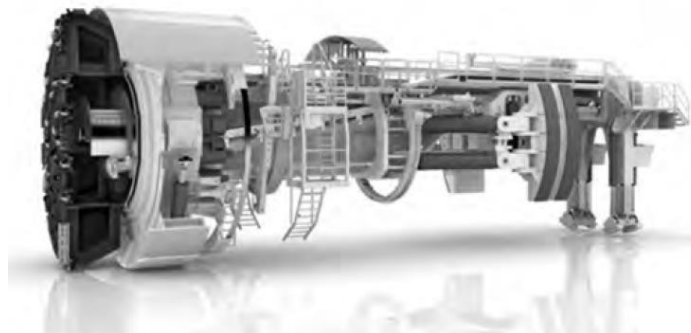


Figure 1-3 : Tunnelier "ouvert" de type gripper (Burdin 2015)

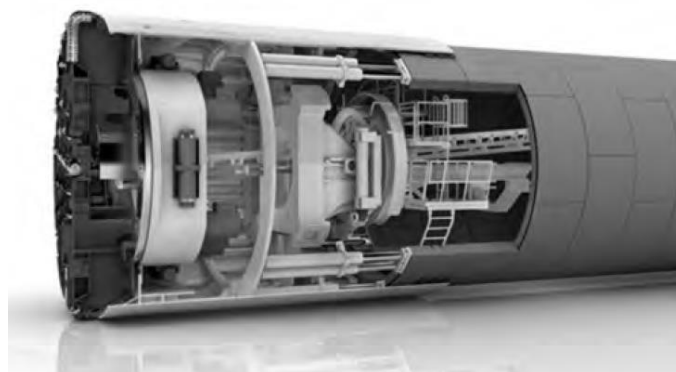


Figure 1-4 : Tunnelier "fermé" à pression de terre (Burdin 2015)

Ainsi, le choix de la méthode de creusement dépendra entre autres, de la nature géologique du sol traversé, mais également de la longueur de l'ouvrage envisagé. Ainsi, la justification de l'emploi

d'un tunnelier ne sera valable économiquement que si la longueur de l'ouvrage est supérieure à 3000m (CETU 2016; Robert et al. 2015). Le Tableau 1-8 récapitule des différents moyens de creusement suivant la nature géologique du terrain. A noter que selon (Burdin 2015) la tendance actuelle porte vers les méthodes dites « mécanisées » avec environ 80 % des ouvrages linéaires qui ont recours à ce type de creusement, essentiellement dans des terrains meubles et dont l'utilisation des MATEX pour une valorisation est encore rare. Il est donc nécessaire, au vu des problématiques évoquées précédemment d'envisager de valoriser ces MATEX qui vont arriver en grandes quantités suite à l'envergure de ces futurs projets.

**Tableau 1-8 : Méthodes de creusement à appliquer suivant la nature du terrain (CETU 2016)**

	Terrains meubles				Terrains rocheux	
	Graves	Sables	Limons	Argiles	Tendres	Dures
Méthodes conventionnelles			Attaque ponctuelle			
	Attaque ponctuelle avec traitements spéciaux					Explosif
Méthodes mécanisées					Tunnelier à grappeurs	
				Tunnelier ouvert à voussoirs		
		Tunnelier à pression terre				
	Tunnelier à pression boue					

### 2.1.3 Les différentes voies de valorisation

Une fois le diagnostic quantitatif et qualitatif du matériau effectué (en ayant pris en compte la géologie et la méthode de creusement), le guide (CETU 2016) propose trois scénarios comme détaillés ci-dessous et dans la Figure 1-5 :

- Scénario 1 : le chantier est déficitaire en matériau, dans ce cas les MATEX seront utilisés directement sur chantier.
- Scénario 2 : les MATEX peuvent être utilisés sur un autre chantier à condition qu'il soit du même maître d'ouvrage.
- Scénario 3 : les MATEX n'ont pas d'utilité pour le maître d'ouvrage.

Ainsi, selon l'article L. 541-1 du code de l'environnement (Livre V/Titre IV/Chapitre I), le maître d'ouvrage devra anticiper la gestion et la valorisation des déchets et des MATEX (suivant les scénarios 1 et 2) et si aucune voie de valorisation est possible, il devra organiser le transport des déchets en limitant le volume et la distance vers des filières d'élimination locales et/ou régionales. (Magnusson et al. 2015) ont démontré qu'il était possible de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de plus de 14 kg/tonnes par la réutilisation de MATEX et que pour un même projet de construction la valorisation des MATEX permettait de réduire les coûts de manutention/transport de 85 %. Le maître d'ouvrage devra ainsi planifier sa stratégie de gestion de MATEX en suivant l'ordre préférentiel suivant :

- Le réemploi.
- La préparation en vue d'une valorisation (comme un traitement).
- Le recyclage.
- L'élimination.

Sachant que le choix sera défini suivant les caractéristiques mécaniques, physico-chimiques et environnementales du matériau et des possibilités de traitement de ce dernier directement sur site ou à l'extérieur (Robert et al. 2015).

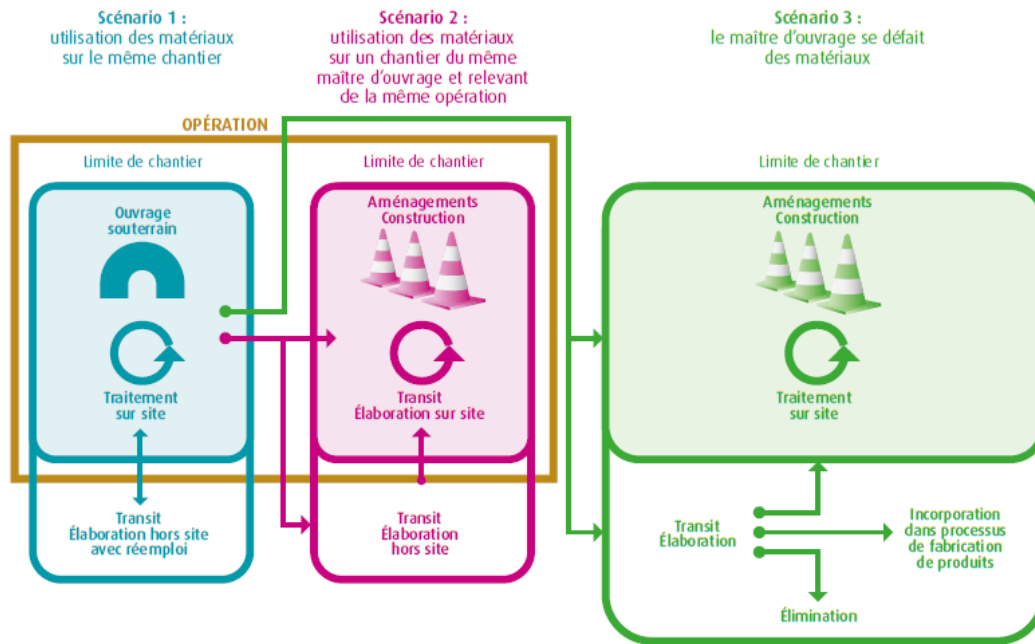


Figure 1-5 : Scénarios de gestion des MATEX (CETU 2016)

A l'instar des granulats naturels, la plage de valorisation des MATEX est large, cependant les contraintes imputées à ces matériaux (comme la cadence d'extraction, les zones de stockage limitées et temporaires sur chantier, les filières de traitements et les différentes normes et réglementations à respecter) réduisent ce spectre et donc, le guide (CETU 2016) donne les usages et filières à privilégier.

La première filière suggérée et celle qui a été choisie pour cette étude est la réalisation d'infrastructure linéaire. Pour cela, une caractérisation intrinsèque du matériau est nécessaire et notamment sur leurs comportements mécaniques et physico-chimiques qui permettent leurs classifications géotechniques et donc, de définir en conséquence le domaine d'application possible et le traitement (si nécessaire) à employer. Ainsi, en fonction des propriétés mécaniques du MATEX, plusieurs usages peuvent être envisagés dans le secteur routier tels que :

- Les remblais/digues
- Les couches de forme
- En assises de chaussées
- En modelés paysagers
- En merlons de production et anti-bruit

C'est une valorisation dans ce secteur qui est privilégiée dans cette étude et plus particulièrement en couche de forme.

La seconde filière de valorisation est celle d'une utilisation des granulats pour la confection de béton et/ou de mortier. En effet, ce type de valorisation se prête surtout pour les sols rocheux qui vont fournir des granulats qui, après caractérisation et traitement (cf. criblage, concassage, lavage, etc.) pourront être employés pour l'élaboration de matériaux hydrauliques. D'autant plus que ce type de valorisation est facilité par la norme NF EN 206/CN et l'approche performantielle ce qui doit expliquer le fait qu'elle soit assez présente dans la littérature (Burdin 2015; Chaussadent et al. 2013; Divet et al. 2015; Colas 2012; Blengini and Garbarino 2010). Quant à (Thalmann et al. 2005), ils utilisent les MATEX directement dans la construction du tunnel puisqu'ils servent à la confection de béton projeté

utilisé pour le revêtement du tunnel ainsi que pour la réalisation des voussoirs utiles à la progression de certains types de tunneliers.

La troisième filière consiste en la réalisation d'aménagement où il est nécessaire, toujours selon le code de l'environnement (article L. 541-32), de démontrer au préalable l'utilité de l'aménagement et de l'intérêt d'avoir recours aux MATEX.

Finalement, les MATEX peuvent également être employés pour le remblaiement de carrières (Tokgöz 2013) à condition encore de respecter l'article L. 541-1 du code de l'environnement et les différents arrêtés préfectoraux régissant les carrières.

#### 2.1.4 Valorisation de MATEX en couche de forme

L'objectif premier de cette étude est de parvenir à valoriser les matériaux alternatifs et notamment une boue d'excavation en couche de forme. Si une telle valorisation est réussie, cela permettra la double action de :

- Préserver les ressources naturelles via la non-utilisation de granulats naturels
- Valoriser un matériau alternatif facilitant ainsi sa gestion et réduisant son impact pour l'environnement.

Cependant, malgré les apports bénéfiques de cette double action, très peu d'études concernant la valorisation des MATEX de tunnelier dans le secteur routier sont présentes dans la littérature.

En effet, la plupart des études valorisant des boues de tunneliers visent la substitution de granulats naturels dans les bétons et mortiers (Colas 2012; Olbrecht and Studer 1998; Lieb 2009; Thalmann-Suter 1999; Chaussadent et al. 2013; Divet et al. 2015; Burdin 2015). Mais seule une faible quantité de boues de tunnelier sont sujettes à ce type de valorisation et le reste est classifié sous forme de déchet et sont donc mis en décharge (Riviera et al. 2014). Or, avec une classification adéquate des boues de tunneliers (Oggeri et al. 2017; Oggeri et al. 2014; Ritter et al. 2013; Burdin and Monin 2009; Resch et al. 2009) ces dernières peuvent trouver une voie de valorisation en fonction de leurs caractéristiques :

- Mise en décharge dans des zones de dépôt (faible qualité)
- Utilisation pour remblaiement et secteur routier (moyenne qualité)
- Utilisation comme granulats pour matériaux cimentaires (bonne qualité)

Ainsi (Oggeri et al. 2014) ont démontré qu'avec ce type de classification et une bonne gestion des MATEX dès le début du chantier, une valorisation et une gestion efficace des boues de tunneliers est possible. Avec pour exemples de valorisation :

- 99 % des boues du tunnel de base du projet Gottard (20 % en granulats, 20 % en remblais et 60 % en comblement)
- 79 % des MATEX pour le tunnel du Lyon-Turin ont été valorisés (en granulats).
- 47 % des MATEX du chemin de fer de Turin (31 % en granulats et 17 % en remblai)

De plus, pour une valorisation en technique routière et spécialement pour une utilisation en couche de forme, la « qualité » des MATEX ne doit pas être aussi élevée que pour une valorisation en granulats. Ainsi, une valorisation dans ce domaine sera moins limitée par les contraintes géologiques et moyens d'excavation (Riviera et al. 2014; Oggeri et al. 2017).

D'ailleurs, les quelques études qui valorisent des MATEX en couche de forme portaient sur la caractérisation de ces derniers afin de justifier leur compatibilité pour un usage en techniques routière (Schröfelbauer et al. 2009b; Riviera et al. 2014; Oggeri et al. 2014; Oggeri et al. 2017; Arulrajah et al. 2012).

## 2.2 La boue du Grand Paris Express

### 2.2.1 Contexte

Le projet du Grand Paris s'étend à l'horizon 2030 et consiste en une mise à jour urbanistique de la capitale afin de définir plusieurs standards aussi bien dans le domaine écologique que dans l'amélioration du cadre de vie. En effet, Paris étant une macrocéphalie urbaine, elle a une densité de population et d'activités très supérieure comparée aux autres villes de France, il est donc primordial d'envisager des solutions afin d'accroître la circulation en son sein et ainsi favoriser la proximité entre la population et les différents secteurs d'activités (qu'ils soient professionnels, culturels ou de loisirs).

Pour ce faire, en plus de la création de 70 000 logements par an, est prévue la rénovation du réseau de transport et plus particulièrement du métro. En effet, certaines lignes de métro vont être restaurées et/ou prolongées (comme le RER E à l'ouest) mais également la création d'une toute nouvelle ligne de métro automatisée : le Grand Paris Express (GPE). Ce projet de réseau de métros automatiques vise à relier les banlieues de la capitale entre-elles sans passer par le centre de cette dernière permettant ainsi de dé-saturer le trafic de ce dernier comme l'illustre la Figure 1-6. Les travaux de cette dernière ont commencé en 2015 et devraient durer une quinzaine d'années. Les quantités engendrées par l'activité des tunneliers seront considérables avec des estimations à 45 millions de tonnes de déblai sur une période de 10 ans (Société du Grand Paris 2017) soit une augmentation entre 10 et 20 % des déchets de chantiers franciliens.



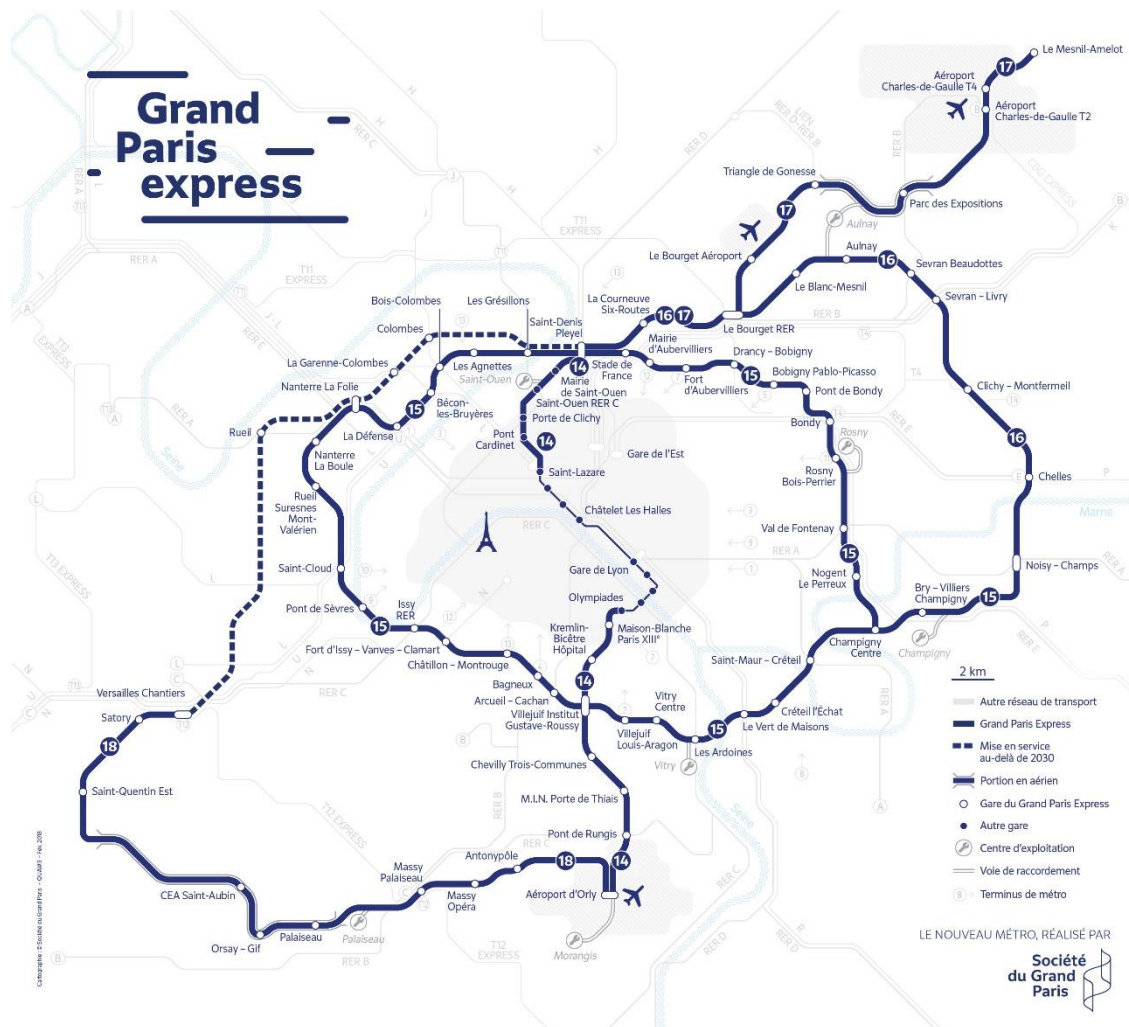


Figure 1-6 : Carte prévisionnelle de la ligne du GPE.

Au vu de l'envergure de ces travaux, la Société du Grand Paris (SGP) qui en est la gestionnaire a réparti la construction du GPE en différents lots.

Ainsi, l'entreprise Eiffage (3<sup>ème</sup> entreprise de BTP de France) se doit d'être un des acteurs majeurs d'un tel projet et elle a donc remportée plusieurs lots en répondant à divers appels d'offres, tels que principalement :

- *Le lot T2B : la ligne 15 Sud.* En groupement avec l'entreprise Razel-Bec, elle comprend 7 200 m de tunnel à creuser ainsi que la réalisation de 3 gares : Saint-Maur-Créteil, Champigny Centre et Bry-Villiers-Champigny et dont le tracé est détaillé dans la Figure 1-7.
- *Le lot 16-1 : la ligne 16.* Ce méga-lot de 1,84 Md € (HT) appelé également « Ligne Olympique », devrait être terminé pour les jeux du même nom en 2024. Il comprend 19 kilomètres de galeries qui devraient être creusées ainsi que 5 gares (Saint-Denis Pleyel, Stade de France, La Courneuve Six-Routes, le Bourget RER et le Blanc-Mesnil) et divers ouvrages. Ce lot comprend également le raccordement avec la ligne 14 ainsi que le début des lignes 17 et 15 Est comme illustré sur la Figure 1-8.
- *Le lot de prolongement sud de la ligne 14.* Encore en groupement avec Razel-Bec qui en est cette fois le mandataire et dont les travaux consistent en la réalisation d'un tunnel de 4 kilomètres ainsi que de 3 gares (Chevilly Trois-Communes, MIN Porte de Thiais et Pont de Rungis) ce qui permettra à terme, comme représenté sur la Figure 1-9, d'obtenir une liaison



rapide entre Paris et l'aéroport d'Orly, et dont le tunnelier a déjà terminé de creuser le prolongement comme illustré dans la Figure 1-10.

- Le prolongement de la ligne Eole – Ligne E du RER qui comprend un tunnel de 6,1 km de tunnel qui passera sous la Seine ainsi que de la construction d'une gare porte Maillot. Ces travaux seront effectués en groupement avec Bouygues (mandataire) et Razel-Bec.

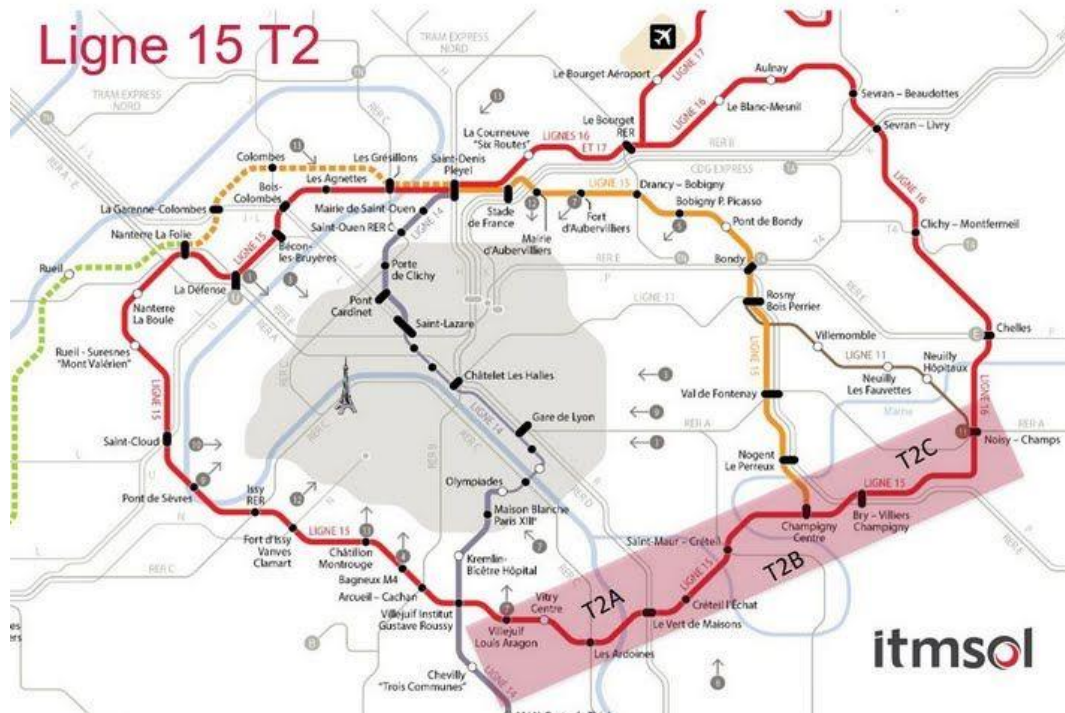


Figure 1-7 : Détail du lot T2 pour la ligne 15 sud



Figure 1-8 : Détail du méga-lot T6-1



Figure 1-9 : Prolongement de la ligne 14



Figure 1-10 : Tunnelier "Yolène" à la fin du creusement du prolongement de la ligne 14

### 2.2.2 La gestion des déblais

A la manière du guide (CETU 2016) et en vue du défi logistique, écologique et économique, la Société du Grand Paris a rédigé son propre dossier de gestion des déblais (Société du Grand Paris 2016) qui prévoit pour chaque ligne de métro, les stratégies d'évacuation des déblais ainsi que le mode de transport utilisé vers une des 5 plateformes de tri et de transit.

En effet, de par l'emplacement géographique des travaux et de la quantité de matériaux excavés, il est nécessaire d'optimiser l'évacuation et le transport de ces derniers. De ce fait, il a été décidé par la

SGP de privilégier des modes de transport alternatifs à la route afin de limiter au maximum les nuisances (sonores, environnementales et de trafic) que pourrait causer le balai des camions au sein de la métropole. Ainsi, deux alternatives ont été sélectionnées, à savoir : le transport ferroviaire et fluvial.

Le premier et d'autant plus un défi logistique par le fait qu'il ait une nécessité de réservation des voies qui sont potentiellement déjà utilisées pour le transport de voyageurs. Quant au transport par voie fluvial, ce dernier est plus aisé à mettre en place puisqu'il est déjà employé au quotidien pour du fret grâce au passage de la Seine.



**Figure 1-11 : Remplissage d'une barge avec les déblais du puit du canal de St Denis de la ligne 16 à Aubervilliers (93)**

D'ailleurs, l'entreprise Eiffage utilise d'ores et déjà cette méthode d'évacuation pour les déblais de la ligne 16 comme illustré sur la Figure 1-11. En effet, pour le puit de lancement de tunnelier (qui devrait représenter 45 000 tonnes de déblais), il sera possible d'avoir un trafic allant jusqu'à neuf barges par jour avec pour chacune une capacité de 300 tonnes quand les capacités d'un camion oscillent entre 15 et 30 tonnes par engin.

### **2.2.3 Caractéristiques du matériau**

Pour valoriser la boue d'excavation, elle doit être préalablement caractérisée. En effet, dès son excavation, le matériau est considéré comme un déchet (Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne 2008) et si ce dernier ne respecte pas les seuils de l'inerte de classification de déchet, il devra être traité pour être valorisé et ce même si les dépassements de seuils observés sont d'origine naturelle.

Ainsi, l'Autorité environnementale (AE) a mené des essais de lixiviation sur des échantillons prélevés ponctuellement dans la zone de la ligne 15 sud du GPE afin de pouvoir évaluer d'éventuels dépassements de seuils (Autorité environnementale 2018). Dans le rapport émis suite aux essais, l'AE a classifié les boues de tunnelier comme des déblais qui seraient « non dangereux » avec la présence d'éléments pouvant être excédentaires. Ainsi, il a été observé des dépassements pour la fraction soluble, notamment des sulfates (issus du gypse), des fluorures, mais également du molybdène. L'entreprise Eiffage a également fait une étude préliminaire sur un échantillon du bassin parisien et qui devrait être analogue au type de sols rencontrés sur les travaux du GPE. Dans cette étude, le matériau d'excavation y est caractérisé comme un matériau essentiellement calcaire et qui présente un dépassement de seuil pour les sulfates et le molybdène (mais pas de fluorure). Ainsi, une problématique pour les sulfates et le molybdène est identifiée et doit être résolue pour pouvoir valoriser le matériau.



Il convient donc, en plus de chercher à inertiser ces éléments, de les caractériser et notamment le molybdène qui est excédentaire avec 1,7 mg/kg de molybdène lixivié selon l'étude préliminaire d'Eiffage (pour un seuil de l'inerte fixé à 0,5 mg/kg) quand la teneur totale en matière sèche dans le sol ne devrait pas excéder les 1,5 mg/kg dans la région, comme illustré sur la Figure 1-12. Cela traduit par conséquent une teneur en molybdène dans le matériau à minima de 1,7 mg/kg.

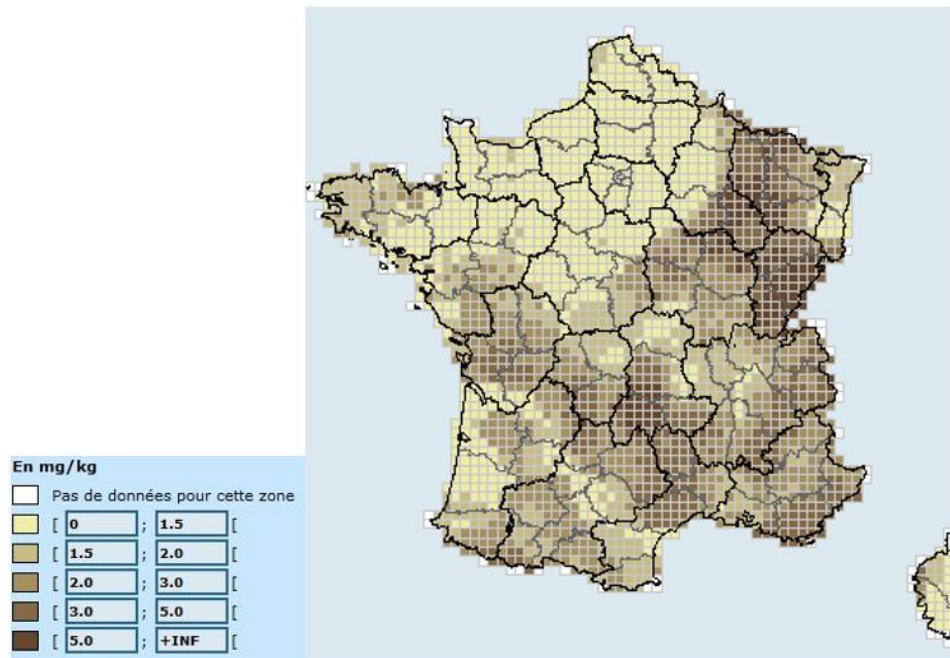


Figure 1-12 : Carte de la répartition du molybdène en France métropolitaine (Gis Sol 2011)

Depuis les années 2000, de nombreuses études faisant le bilan du fond géochimique à l'échelle nationale ont eu lieu (Gis Sol 2011; Baize 2000; Darmendrail 2000) avec notamment le Gis Sol (pour groupement d'intérêt scientifique sur les sols) qui a mené plusieurs programmes de mesures. Ces derniers ont fourni une étude relativement complète du sous-sol français et notamment via le programme RQMS (pour Réseau de Mesure de la Qualité des Sols). Ainsi, ce programme RQMS se charge de contrôler la qualité des sols grâce à des sites de mesures répartis sur l'ensemble du territoire afin d'en couvrir la globalité (répartition sous forme de mailles cotées à 16 km). Grâce à ses données, il est aisé d'avoir une vision globale de la teneur en molybdène sur le territoire français et d'observer qu'à l'échelle nationale, les valeurs oscillent entre des teneurs non-détectables et des valeurs proches de 20 mg/kg, mais que les valeurs en région parisienne ne devraient pas excéder les 1,5 mg/kg. Ainsi, le maillage du programme RQMS est sans doute trop large et ne permet pas de mettre en lumière les « piques » ponctuels de molybdène observés par Eiffage et l'autorité environnementale. Une caractérisation poussée de l'élément est envisagée afin de pouvoir répondre à cette problématique et également apporter des pistes pour faciliter son inertage.

#### 2.2.4 Présentation du molybdène

Le molybdène, porte le numéro atomique 42 et est un métal de transition à l'instar du fer, du cuivre ou même du zinc (Breillat et al. 2014). Il fut découvert en 1789 par Carl Wilhelm Scheele qui l'isolait avec succès de la molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) qui est le minerai de molybdène le plus abondant (Smith et al. 2009; N. Breillat et al. 2014) mais il peut également être trouvé dans la nature combiné à d'autres éléments comme : (Adriano 2001; Breillat 2015; Jarrell et al. 1980; Xu et al. 2014; Barceloux 1999) la powellite ( $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ ), la ferrimolybdite ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) et la wulfénite ( $\text{PbMoO}_4$ ) pour les principaux minéraux et leurs états d'oxydation sont détaillés dans le Tableau 1-9.

Tableau 1-9 : Principaux minéraux contenant du molybdène et leurs états d'oxydations (Noemie Breillat 2015)

Minéraux	Formule chimique	Etat d'oxydation
Molybdénite	MoS <sub>2</sub>	IV
Molybdite	MoO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	VI
Wulfénite	Pb(MoO <sub>4</sub> )	VI
Ferrimolybdite	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .8(H <sub>2</sub> O)	VI
Powellite	Ca(MoO <sub>4</sub> )	VI

En revanche, lorsqu'il est dans l'eau, il se trouve principalement sous forme d'oxyde, l'ion molybdate (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ce qui par la même occasion, fait de lui le plus grand représentant des métaux de transition dans les mers et océans (Morris 1975; Collier 1985; Emerson and Husted 1991). Néanmoins, ce molybdène présent dans l'eau de mer proviendrait essentiellement, selon (Breillat 2015), de l'érosion des pierres causée par le cycle de l'eau et qui serait porté par les rivières jusqu'aux mers et océans. Alors que, les principales sources anthropiques du molybdène dans l'environnement proviendrait, selon (Barceloux 1999), de la combustion du charbon, des boues d'épuration, et autres opérations industrielles ou minières.

Ainsi, la boue d'excavation est le premier matériau alternatif à valoriser dans cette thèse. Il présente de grands enjeux pour l'entreprise Eiffage du fait de son implication dans les travaux du Grand Paris. Les sulfates et le molybdène relargués par le matériau sont les principaux facteurs à surveiller pour pouvoir valoriser ce MATEX. De plus, dans l'optique de pouvoir l'inertier, un focus particulier a été fait sur le molybdène en termes de caractérisation.

### 3 Le sédiment marin GPMD

Cependant, la boue d'excavation n'est pas le seul matériau étudié dans le but d'une valorisation en couche de forme. En effet, l'entreprise Eiffage souhaite également étudier la valorisation de sédiments marins et fluviaux

#### 3.1 Contexte

Les ports, qu'ils soient industriels, de commerces, de pêches ou de plaisances sont confrontés à la même problématique, à savoir : un taux de sédimentation élevé et donc un besoin constant d'entretien via des opérations de dragage afin de préserver un tirant d'eau nécessaire à la navigation. Ainsi, en 2014, c'est près de 32,6 millions de tonnes de sédiments (quantité exprimée en matière sèche) qui ont été dragués en France métropolitaine et en outre-mer où les grands ports maritimes représentaient à eux seuls environs 87,7 % des matériaux dragués (Cerema 2015).

Pour le Grand Port Maritime de Dunkerque - GPMD - ce sont 1,93 millions de tonnes qui ont été draguées en 2014 par méthode hydraulique à l'aide de dragues aspiratrices comme le navire *Daniel Laval* représenté en Figure 1-13 qui a effectué des opérations de dragage dans le port de Dunkerque en 2015.



Figure 1-13 : Drague aspiratrice *Daniel Laval* (site web : [dragages-ports.fr](http://dragages-ports.fr))

Une fois les sédiments extraits du fond marin, plusieurs destinations peuvent être envisagées pour ces derniers comme principalement (GEODE 2014; Cerema 2015; SEDIMATERIAUX 2014) :

- Leur immersion/rejet en mer
- Leur utilisation en rechargement de plage
- Leur stockage/mise en dépôt à terre
- D'autres voies plus rares comme le dépôt en mer, leur remobilisation par injection d'eau etc.

La principale solution employée est la restitution des sédiments dans leurs milieux d'origines, à savoir, le rejet en mer. En 2015, les grands ports maritimes ont eu recours à cette solution pour 87,8% de leurs sédiments dragués (Cerema 2015). Cependant, la législation étant amenée à se durcir, et le dépôt à terre ayant ses limites (notamment d'encombrement), il est primordial de trouver de nouvelles voies de valorisation pour ces matériaux.

### 3.2 Nouvelles voies de valorisation

Ainsi, de nombreuses études ont été menées afin de répondre à cette problématique et plusieurs voies de valorisation ont été expérimentées et sont même, pour certaines, solidement implantées avec même l'existence de guides méthodologiques pour faciliter leur gestion/valorisation comme pour la valorisation dans le secteur privilégié pour cette étude : le domaine routier.

En effet, ce secteur est également le secteur le plus représenté dans la littérature pour la valorisation de sédiments marins que ce soit pour la valorisation dans des sous-couches routières (Tribout 2010; Achour 2013; Silitonga et al. 2009; Siham et al. 2008; Wang et al. 2012; Miraoui et al. 2012; Dubois et al. 2009; Dia 2013) ou dans des remblais ou autres éco-modèles paysagers (Mymrin et al. 2017; Tang et al. 2001).

Cependant, d'autres filières ont également été explorées telles que la fabrication de briques incorporant des sédiments marins (Cappuyns et al. 2015; Hamer and Karius 2002), la fabrication de ciment (Dalton et al. 2004; Weimer et al. 2003; Dang et al. 2013), la valorisation dans le béton - comme filler par exemple - (Couvidat et al. 2016; Agostini et al. 2010; Ozer-Erdogan et al. 2016; Achour 2013) ou encore pour la confection de granulats naturels (Brakni et al. 2007).

Concernant spécifiquement la valorisation en couche de forme pour des sédiments en provenance de Dunkerque, plusieurs études expérimentant différents traitements ont déjà été menées afin d'en évaluer leur potentiel. Notamment en classant leurs matériaux traités dans la zone rouge de l'abaque de la norme NF P 94-102-1 de la Figure 1-2.

Compte tenu de la distribution granulométrique fine du matériau et de sa teneur en eau élevée, même après une diminution de celle-ci via un système de lagunage (environ 40 %), le recours à la correction granulaire est souvent nécessaire pour la valorisation en couche de forme (Mamindy-Pajany et al. 2019).

Ainsi, (Dubois et al. 2009; Zentar et al. 2008; Tran 2009) valorisent en moyenne 30 % de sédiments marins et utilisent une correction granulaire via du sable de dragage et/ou de carrière à hauteur de 60 % avant l'utilisation de liants comme le ciment et la chaux vive. (Miraoui et al. 2012) arrivent à valoriser près de 50 % de sédiments marins et effectuent leur correction granulaire à 50 % de laitier d'aciérie.

Néanmoins, (Wang et al. 2017, 2013a) ont expérimenté différents types de liants pour le traitement des sédiments de Dunkerque tout en s'affranchissant de la correction granulaire. Le liant hydraulique routier Rolac 645 (composé de 65 % de laitiers HF, 35 % de clinker et moins de 3 % de sulfate de calcium) à hauteur de 8 % (Wang et al. 2017) et un traitement à 6 % de ciment semblent avoir les performances nécessaires pour un usage en couche de forme. Des traitements à la chaux vive et des mélanges chaux vive + cendres volantes de type F ont aussi été testés (Wang et al. 2013a) mais les performances mécaniques nécessaires pour un usage en couche de forme n'ont pas été atteintes ( $R_c < 1$  MPa après 28 jours et une classification hors zone de l'abaque de la Figure 1-2).

De plus, (Dia 2013) a expérimenté un traitement des sédiments avec le procédé Novosol® et l'utilisation de liants (2 % de chaux et 6 % de ciment) permettant leur utilisation potentielle en couche de forme voire même d'assises. Le traitement Novosol® consiste dans un premier temps à la phosphatation du matériau, à savoir : ajouter un acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) directement dans le matériau afin de provoquer la formation d'apatites ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) qui sont géo-chimiquement stables et qui vont permettre l'inertage des éléments traces métalliques (ETM) via la substitution des ions  $Ca^{2+}$  des phosphates de calcium par les cations des métaux lourds (Kribi 2005). Outre l'inertage de certains ETM, l'acide phosphorique permet une destruction partielle de la matière organique, la déstabilisation de composés sulfurés et la décomposition d'une partie des carbonates tout en augmentant la siccité du matériau (Nguyen 2008). La seconde étape consiste en la calcination du matériau entre 650 et 900 °C afin de procéder à un inertage thermique et ainsi détruire les polluants organiques. L'évolution d'un sédiment ayant subi ce traitement est illustrée dans la Figure 1-14.

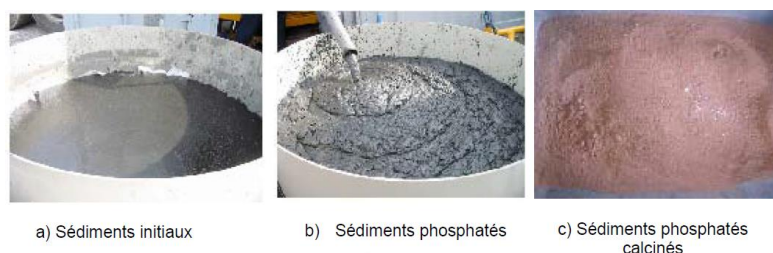


Figure 1-14 : Les différentes étapes du traitement Novosol® (Nguyen 2008)

L'objectif de cette thèse est de substituer un maximum de matière première nécessaire aux travaux routiers, par des sédiments marins et en faire ainsi une source de matières premières « secondaires ». Cependant, ces études ont toutes en commun leur faible pourcentage de substitution de matière première ne dépassant que rarement (et avec l'aide de traitements coûteux) les 50% de sédiments valorisés en cas de correction granulaire, ou bien elles ont recours à des liants hydrauliques relativement coûteux et peu écologiques (empreinte carbone du ciment). Ainsi, l'objectif sera de valoriser un maximum de sédiments de Dunkerque, sans avoir recours à la correction granulaire ou bien dans des

proportions plus faibles, mais également utiliser des liants à base de laitier qui sont privilégiés par l'entreprise Eiffage.

### 3.3 Composition des sédiments

Les sédiments marins ne représentent pas un choix idéal comme matière première pour les différentes valorisations énumérées précédemment. Ainsi, les sédiments sont des matériaux hétérogènes de faible granulométrie (généralement inférieure à 2 mm) et à la composition complexe et dépendante directement au site où ils ont été prélevés. En effet, ils sont constitués de particules fines qui s'accumulent sur le sous-sol marin et qui proviennent de différentes origines. Endogène pour les débris issus de la faune et la flore aquatique, exogène naturelle ou terrigène pour les particules issues de l'érosion des roches et la décomposition de matières organiques végétales et enfin anthropique pour tous les différents rejets que l'homme peut faire dans la mer/l'océan (agricoles, industriels...) (Shneider 2001). Ainsi, et mis à part les « tectosilicates » tels que le quartz ou les feldspaths, les sédiments sont constitués (Ammami 2013; Zebracki 2008; Isaure 2001) :

- D'argiles, où les principaux types rencontrés sont : l'illite, la kaolinite et la smectites. Mais leurs natures dépendent, là aussi, du milieu d'origine (roches, sols).
- De carbonates de calcium (comme la calcite  $\text{CaCO}_3$  et la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), de fer (e.g. la sidérite  $\text{FeCO}_3$ ) et de manganèse (e.g. la rhodosite  $\text{MnCO}_3$ ).
- Des oxyhydroxydes de fer et/ou de manganèse dans la zone oxygène des sédiments
- De sulfures pour les milieux anoxique ou sulfurique.
- De matière organique sous diverses formes composée de débris végétaux, de résidus d'animaux de micro-organismes, de substances humiques et d'acides fulviques.

A ces différentes phases peuvent s'ajouter les éléments traces métalliques (ou ETM). En effet, selon (Calmano et al. 1993) ce sont près de 90 % des ETM relâchés dans la nature qui se fixent à la matrice sédimentaire et qui sont souvent d'origines anthropiques. Ils peuvent être classés selon 3 classes (Shneider 2001) :

- Les éléments comme le phosphore, l'ammoniaque et qui proviennent généralement des eaux usées d'origines urbaines et des rejets de sources agricoles et industrielles.
- Les métaux lourds, qui représentent la grande majorité des éléments constitutifs des ETM. Ils sont présents que sous forme de traces et la majeure partie sont des constituants d'oligo-éléments et sont donc indispensables pour tout métabolisme, mais ils peuvent être également nocifs au-delà d'un certain seuil. Ce sont principalement : le fer (Fe), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le sélénium (Se) - qui fait partie des non-métaux - et enfin l'arsenic (As) qui est un métalloïde. A noter que le plomb, le mercure et le cadmium sont nocifs pour le corps humain. Suivant le site, ces éléments peuvent être plus ou moins présents et d'autres peuvent venir s'ajouter comme le molybdène (Mo) et l'antimoine (Sb). Généralement, ces ETM se fixent sur les particules minérales et/ou la matière organique des sédiments.
- La troisième classe correspond aux micropolluants organiques. En effet, en plus de la matière organique qui est une phase constitutive des sédiments qui peut être problématique, il y a également cette micropollution qui est également d'origine anthropique et qui sont souvent très toxiques (Kasmi 2014). Cette classe se divise en 3 catégories : les TBT (pour Tri-Butyl-Etain) que l'on trouve souvent dans les peintures pour les coques de navires, les PCB (pour Poly-Chloro-Biphényles) étaient majoritairement utilisés au XX<sup>e</sup> siècle dans diverses activités industrielles comme la fabrication de lubrifiants ou des composants électriques comme des



transformateurs ou des condensateurs. Et enfin, les HAP (pour Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) qui sont également d'origines anthropiques comme le raffinage du pétrole ou le revêtement des routes, mais ils peuvent être également d'origine naturelle comme la synthèse naturelle de certains végétaux, algues.

### 3.4 Les seuils environnementaux

Afin de pouvoir être valorisé, le sédiment doit avoir un bon comportement géotechnique, un minimum de performances mécaniques, mais également un comportement environnemental qui ne doit présenter aucun risque pour les usagers ou l'environnement avec un respect des seuils de l'inerte.

Tous ces éléments doivent être mesurés lors de la gestion des sédiments afin de s'assurer qu'ils respectent bien les seuils imposés par les différents arrêtés et qui sont répertoriés dans les différents guides méthodologiques comme (SEDIMATERIAUX 2014) et qui sont :

- L'arrêté du 9 août 2006 pour les éléments traces (ETM) et les PCB
- L'arrêté du 23 décembre 2009 pour les TBT
- Et l'arrêté du 8 février 2013 pour les HAP

De plus, le groupe (GEODE 2014) a mis en place une classification de ces seuils (N1 et N2) afin de pouvoir catégoriser facilement les sédiments et ainsi rendre plus intuitive leur gestion, à savoir :

- Si les contaminants dans le sédiment n'excèdent pas le seuil N1 alors, les opérations de dragage et d'immersion sont possibles sur les sédiments sans études supplémentaires, car leur potentiel d'impact environnemental est jugé négligeable ou inerte.
- Si les valeurs sont comprises entre le niveau N1 et N2 une étude supplémentaire doit probablement être menée proportionnellement au dépassement du seuil N1 et de l'envergure de l'opération souhaitée et qui consiste, le plus souvent, en des tests éco-toxicologiques.
- Enfin, si le seuil N2 est franchi, une étude complémentaire sera nécessaire et l'immersion des sédiments en mer impossible en vue de l'impact sur l'environnement (sauf si cette solution se retrouve être la moins nocive).

A noter que pour cette étude et en vue de l'orientation des sédiments envisagée qui porte sur leur valorisation et non leur immersion. Ce sont donc, les seuils de l'inerte qui seront utilisés (issues de l'arrêté du 12 décembre 2014) et qui seront à respecter afin de pouvoir juger du comportement environnemental des matériaux. Ainsi, les seuils à respectés seront les mêmes que pour le MATEX et sont donc détaillés dans le Tableau 1-6.

#### 3.4.1 Caractérisation environnementale des sédiments de Dunkerque

Les sédiments de Dunkerque ont été largement étudiés et plusieurs essais de lixiviation ont donc été menés. Les éléments les plus souvent excédentaires des seuils de l'inerte pour ce sédiment marin sont tout naturellement les sels à savoir : les chlorures et les sulfates ainsi que de la fraction soluble.

Cependant, (Achour et al. 2014; Miraoui 2010; Tran 2009) ont identifié des dépassements de seuils de l'inerte pour le molybdène et (Achour 2013) a détecté un dépassement de seuil pour l'antimoine (Sb) et ces éléments ne sont pas surveillé par l'arrêté du 9 août 2006 (GEODE 2014). L'entreprise Eiffage, a également mené une pré-étude sur le sédiment marin et a aussi détecté un dépassement de seuil pour l'antimoine (en plus des sels).

De ce fait, les sédiments en provenance de Dunkerque sont fréquemment classifiés comme étant « non-dangereux et non-inerte » (Mamindy-Pajany et al. 2019) mais des disparités au niveau des

éléments excédentaires peuvent survenir en fonction de l'année et du point de prélèvement des sédiments. Une nouvelle caractérisation de l'échantillon est donc nécessaire pour cette étude.

Ainsi, en plus de conférer les propriétés mécaniques nécessaires à la valorisation, les traitements ont pour objectif d'inertiser les éventuels polluants présents dans les sédiments marins et principalement les chlorures et sulfates.

### 3.5 Les procédés de traitements

L'avantage de traiter les sédiments permet d'extraire, immobiliser ou encore détruire les contaminants, tout en apportant (pour certains traitements) un gain de performances sur le plan mécanique permettant ainsi de pouvoir valoriser les sédiments dans les secteurs qui en ont besoin. Cette phase de traitement est généralement précédée par un « pré-traitement » dans le but de diminuer la teneur en eau du matériau pour le préparer au traitement ou au stockage.

Plusieurs types de traitements peuvent être envisagés suivant des facteurs techniques, socio-économiques et environnementaux, afin de pouvoir déterminer la performance/pertinence du traitement.

- *Le traitement biologique* consiste en l'emploi de bactéries, champignons, levures... permettant une dégradation des polluants organiques comme les HAP. La simplicité de mise en œuvre combinée à son faible coût et à son intérêt écologique en fait une voie de traitement sérieuse, mais limitée par les délais de réalisation qui peuvent être longs.
- *Le traitement physico-chimique* met à profit, comme son nom l'indique, des réactions physico-chimiques telles que l'adsorption/désorption, l'oxydation/réduction, l'échange ionique... dans le but de détruire, d'extraire, de transformer ou d'immobiliser les contaminants. En exemples peuvent être cités : le lessivage à l'acide (pour extraire les métaux lourds), l'emploi d'agent chimique (complexant les polluants inorganiques) ou bien encore le lessivage à air/eau (pour les contaminants organiques).
- *L'inertage thermique* consiste à fixer les contaminants sur la matrice du matériau par « piégeage » afin de pouvoir les immobiliser et donc annihiler tous risques de contamination. Diverses méthodes existent comme : l'incinération, la pyrolyse, la vitrification...
- *Le traitement par stabilisation/solidification* consiste, à l'image de l'inertage thermique à immobiliser les polluants en les fixant au matériau via un inertage « à froid » cette fois. C'est le mode de traitement le plus répandu dans la littérature (Conner 1990; Wang and Vipulanandan 2000) et il consiste à mélanger le matériau avec des produits chimiques tels que des liants (comme du ciment, des pouzzolanes, de la chaux ou autres polymères organiques).

Ainsi, le type de traitement employé dans cette thèse est un traitement par solidification/stabilisation et notamment avec l'usage de liants à base laitier. L'objectif de ce traitement est de conférer des performances mécaniques au matériau pour permettre sa valorisation tout en lui conférant un bon comportement environnemental.

## 4 Les sédiments fluviaux (VNF)

Enfin, le dernier matériau fourni par Eiffage, à valoriser en couche de forme est un sédiment d'origine fluvial.

### 4.1 Contexte VNF

Le contexte des sédiments fluviaux est sensiblement similaire à celui des sédiments marins à la différence, comme son nom l'indique, qu'il s'applique aux sédiments provenant de cours d'eau et de voies de navigation. Ils ont donc la même origine que les sédiments marins (voire même, se situent en amont sur le cycle de vie des sédiments notamment avant l'étape du rejet en mer). Ils sont donc composés de particules minérales et organiques déposés par les vents, l'eau ou encore la gravité et sont directement issus du phénomène de l'érosion des sols comme représenté dans la Figure 1-15.

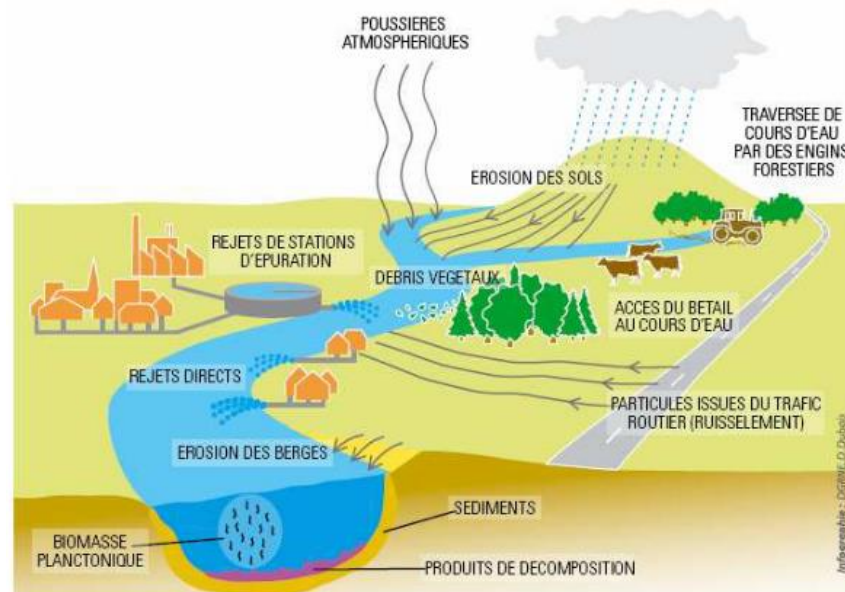


Figure 1-15 : Origine des sédiments (Tribout 2010)

A cette érosion naturelle s'ajoutent les retombées de poussières atmosphériques ainsi que des effluents anthropiques comme les effluents d'élevages, des eaux usées ou industrielles. Il y a également une sédimentation d'origine endogène qui va être générée par exemple par la biomasse du cours d'eau ou encore de la matière organique issue d'organismes : animaux ou végétaux (déjections ou produits de décompositions).

Toutes ces particules fines vont, avec le temps et l'effet de la gravité, se déposer et s'accumuler aux fonds de ces cours d'eau ce qui, à l'image des ports maritimes, risque d'entraver la navigation suite à un tirant d'eau insuffisant tout en augmentant en parallèle les risques d'inondation.

En France, ce sont près de 525 000 km de cours d'eau qui parcourent le territoire et dont 18 000 km font partie du domaine public fluvial (DPF). Parmi ce DPF, ce sont près de 47 %, soit approximativement 8 500 km qui sont navigables et dont la gestion a majoritairement été confiée aux Voies Navigables de France (VNF) ce qui implique une gestion de (VNF 2014) :

- 6 700 km de voies navigables (3 800 km de canaux et 2 900 km de fleuves et rivières) et dont le réseau est représenté sur la Figure 1-16.
- 40 000 hectares de domaines le long de ces voies navigables

- 4 000 ouvrages d'art (comme par exemple près de 360 barrages, des écluses, des ponts-canaux, des digues...) et 2 500 bâtiments (à vocations administratives, d'exploitation ou encore de maisons éclusières...).

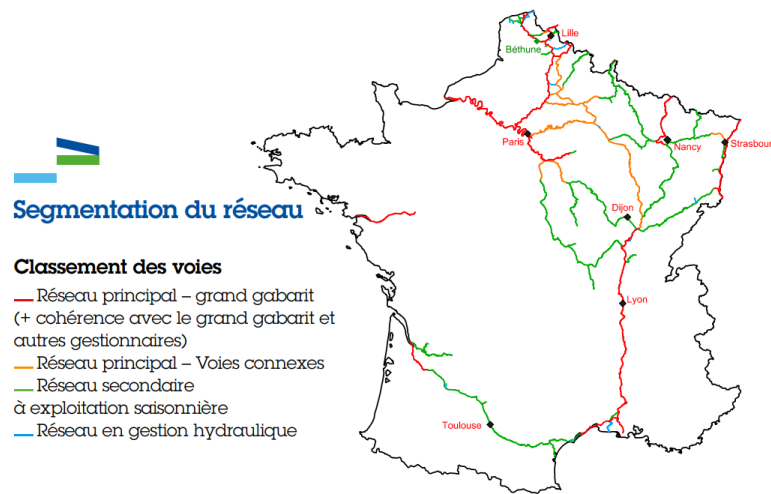


Figure 1-16 : Carte du réseau de voies navigables sous la gestion de VNF (VNF 2014)

Ce sont environ 100 opérations de dragages qui sont exécutées chaque année par VNF (réparties selon les proportions suivantes : 2/3 pour les rivières et 1/3 pour les canaux) avec, comme volume excavé environ 6 000 000 m<sup>3</sup> où la majorité en 2015, était envoyé en remblaiement de carrières ou de ballastières, relargué le long des berges ou encore mis en Installations de Stockage de Déchets Inertes (ISDI) selon (Delcour 2016). La plus grande problématique de ce matériau se situe donc dans cet aspect de stockage, mise en dépôt à terre. En effet, contrairement aux sédiments marins, VNF est dans l'incapacité de remettre en immersion les sédiments et ces derniers sont donc souvent stockés le long des cours d'eau comme sur la Figure 1-17 ou dans des zones de stockages prévues à cet effet, mais ces dernières finissent par se remplir avec le temps jusqu'à saturation poussant une fois encore à valoriser ces matériaux.



Figure 1-17 : Stockage et regalage de sédiments fluviaux (Scordia 2008)

## 4.2 Les différentes filières de valorisation explorées

Plusieurs études ont été menées afin de pouvoir valoriser ces sédiments fluviaux et plusieurs de ces secteurs de valorisation font écho à ceux étudiés pour les sédiments marins. On retrouve ainsi, la valorisation des sédiments dans :

- la confection de briques cuites (Xu et al. 2014; Lafhaj et al. 2008; El Fgaier et al. 2013; Samara 2007; Cappuyns et al. 2015).
- la substitution d'une partie des granulats pour la confection de béton (Rozière et al. 2015; Anger 2014; Khezami 2014).
- leur emploi comme composant (ou partielle substitution) du ciment Portland (Aouad et al. 2012; Rodríguez et al. 2013; Junakova and Junak 2017; Bibi et al. 2008; Dalton et al. 2004) ou bien encore la formulation d'un ciment bélétiq avec de la chaux éteinte (Mazouzi et al. 2011).
- Enfin, des études visant la valorisation en secteur routier des sédiments fluviaux ont également été développées, notamment en couche de forme à l'aide de divers traitements.

Ainsi, concernant le secteur routier privilégié dans cette étude, (Kasmi et al. 2017a; Kasmi 2014) ont valorisés des sédiments fluviaux (d'Angleterre et de Belgique) dans des couches de forme. Cependant, après caractérisation de ces derniers, ils ne permettaient pas une valorisation en l'état notamment en vue de leurs faibles performances mécaniques (Notamment pour les mêmes raisons que le sédiment marin à savoir : une granulométrie fine et une teneur en eau élevée). Pour pallier ces limites, (Kasmi et al. 2017, 2014) ont procédé à une correction granulaire à hauteur de 70 % de sable de carrière et l'utilisation d'un agent flocculant afin de diminuer la teneur en eau du sédiment. Enfin, un double traitement à la chaux et au liant hydraulique routier (Rolac 645) fut utilisé afin de solidifier/stabiliser le matériau. (Khezami 2014) a également eu la même approche en valorisant un mélange 40 % de sédiment du bras de Hem et de la Deûle (20 % de chaque) avec une correction granulaire au sable de carrière et les mêmes liants (chaux et LHR Rolac) où les performances obtenues permettaient même une utilisation en couche de base.

(Tran 2009) via l'utilisation d'une correction granulaire (76 % de sable de dragage et/ou de carrière) ainsi que l'utilisation de ciment et de chaux vive a permis la valorisation du sédiment du canal Charleroi à Dampreny (Belgique) en couche d'assise.

Le traitement Novosol®, détaillé précédemment dans le paragraphe 3.2 pour les sédiments marins a également été étudié. Ainsi, (Tribout et al. 2011) ont valorisés des sables traités aux liants hydrauliques pour des couches d'assises (30 % de sédiment traité Novosol® ou STN, 63 % de sable et 7 % de ciment). (Nguyen 2008) a également valorisé des STN jusqu'à 60 % puis des traitements au Rolac 425. Enfin, (Scordia 2008) a valorisé sans correction granulaire des STN avec seulement en traitement : 2 % de chaux ou 5 % de LHR Roc Sol pour un usage en couche de forme.

Ainsi, dans la littérature les sédiments fluviaux sont majoritairement valorisés dans des couches d'assises aux besoins mécaniques plus importants, ce qui se répercute directement dans leurs traitements. Par conséquent, la correction granulaire y est systématique dans des proportions élevées avec même l'usage parfois, de traitement coûteux comme le traitement Novosol®.

Cette thèse se focalise sur la valorisation du matériau en couche de forme (où les performances mécaniques nécessaires sont moins élevées que pour les couches d'assises). Elle se démarque des autres expérimentations par la volonté de valoriser un maximum de matériaux sans avoir recours, si possible, à des corrections granulométriques (ou bien en diminuant les proportions, car en moyenne, seulement 30 % de sédiments sont valorisés) ni à des ciments, mais plutôt en favorisant des coproduits industriels (comme des laitiers de hauts fourneaux, d'aciérie ou les cendres volantes).

### 4.3 Composition et comportement environnemental des sédiments fluviaux

Le processus de formation des sédiments fluviaux est sensiblement identique à celui des sédiments marins. Ainsi, les particules fines qui les composent sont d'origines endogènes, exogènes et



anthropiques et leurs compositions dépendent directement du milieu et de la géologie de l'environnement où ils ont été prélevés comme l'atteste les différents prélèvements faits par VNF sur plusieurs sites illustrés dans la Figure 1-18.



Figure 1-18 : La diversité des sédiments VNF (Delcour 2016)

Selon VNF (Delcour 2016), les sédiments fluviaux ont un bon comportement environnemental avec 89 % des sédiments classés comme « inerte non-dangereux » et 11 % en « non inerte non dangereux », qui sont généralement dû à des dépassements de seuils pour les hydrocarbures et l'antimoine lixiviable. L'exemple de l'étude de (Khezami 2014) peut être cité avec une caractérisation de trois sédiments issus du nord de la France (et fourni par VNF) et qui sont tous classés comme matériau inerte.

Ainsi, les éléments traces métalliques sont donc rarement sujet à des dépassements de seuils pour les sédiments fluviaux français, où l'analyse statistique des essais de lixiviations du rapport (INERIS 2010) donne uniquement une valeur moyenne du mercure égalant la valeur limite (0,01 mg/kg). Ce sont généralement les composés organiques qui peuvent freiner la valorisation du matériau.

## 5 Méthodes de conditionnement de matériaux pour un emploi en couche de forme

L'objectif de ces travaux consiste à une valorisation de matériaux alternatifs pour leur emploi en couche de forme. De manière générale, le Guide de Terrassement Routier (GTR 2000) préconise de remplir plusieurs critères répartis en 4 rubriques :

- *Rubrique G, l'action sur la granularité.* Le but est d'obtenir un squelette granulaire adéquat par l'élimination la fraction fine du matériau qui serait, par exemple, sensible à l'eau, mais aussi la fraction grossière pour permettre -entre autres- le malaxage du matériau en cas de traitement.
- *Rubrique W, l'action sur l'état hydrique.* Cette action est destinée aux matériaux nécessitant un abaissement de la teneur en eau à l'aide de chaux ou d'autres liants hydrauliques dans le but d'avoisiner au plus proche la valeur à l'optimum Proctor afin d'optimiser les caractéristiques de base du matériau et pouvoir obtenir à terme, les meilleures performances mécaniques.
- *Rubrique T, le traitement.* L'objectif étant ici d'améliorer les performances mécaniques du matériau naturel et qu'elles soient durables sur le long terme. Pour cela, le matériau est mélangé avec différents types de produits tels que des liants comme de la chaux, des liants hydrauliques (i.e. ciment, cendres volantes, laitiers...) et/ou des correcteurs granulométriques.
- *Rubrique S, la protection superficielle.* Le but étant de protéger la surface de la couche de forme pour qu'elle puisse résister aux contraintes liées à la circulation des engins de

chantier pour les matériaux non traités notamment, et pour les matériaux traités, il faut également que cette protection soit peu perméable afin de préserver l'état hydrique du matériau traité le temps de la prise des liants.

*Ces travaux de thèse étant une étude préliminaire du potentiel de valorisation des matériaux en couche de forme, la rubrique S n'a pas été étudiée étant donné qu'elle est une étape réalisée généralement en fin de processus de valorisation.*

Ainsi, afin de faire un bilan sur les différentes actions effectuées pour la valorisation des matériaux alternatifs en couche de forme, une revue de la bibliographie répondant à ces différentes rubriques détaillées dans le (GTR 2000) est présentée.

## 5.1 Rubrique G, l'action sur la granularité

En général, il y a une importance toute particulière accordée à la granulométrie dans la littérature. En effet, les MATEX de tunnelier sont généralement criblés et/ou concassés afin d'obtenir/reconstituer une classe granulaire optimale selon le besoin (Burdin 2015; Thalmann et al. 2005; Descoedres et al. 2006; Bellopede and Marini 2011) et comme détaillé dans la Figure 1-19. Quant aux sédiments marins et fluviaux, ils reçoivent une correction granulaire (généralement un apport d'éléments plus gros) quasi-systématiquement afin de pouvoir favoriser la portance et la cohésion des matériaux pour une utilisation en technique routière. Ces corrections granulaires sont le plus fréquemment réalisées à l'aide de sable de carrière (Khezami 2014; Tran 2009; Nguyen 2008; Kasmir 2014) mais du sable de dragage peut également être utilisé (Dubois et al. 2009; Tran 2009; Siham et al. 2008) ou encore des coproduits comme des laitiers d'aciéries (Miraoui et al. 2012).

Cependant, étant donné la granulométrie essentiellement fine des trois matériaux et l'objectif de les valoriser un maximum, il a été décidé de ne pas effectuer de coupe granulométrique sur ces derniers. En revanche, les matériaux sont tamisés à 6,3 mm pour les essais mécaniques afin de ne pas perturber la confection des éprouvettes (détaillée plus loin) et fausser les résultats mécaniques par la présence d'éventuels gros éléments (notamment pour Btram). Quant aux sédiments, l'objectif de cette thèse étant de valoriser un maximum de matériaux, il a été décidé de ne pas (ou bien à minima) avoir recours à la correction granulaire.

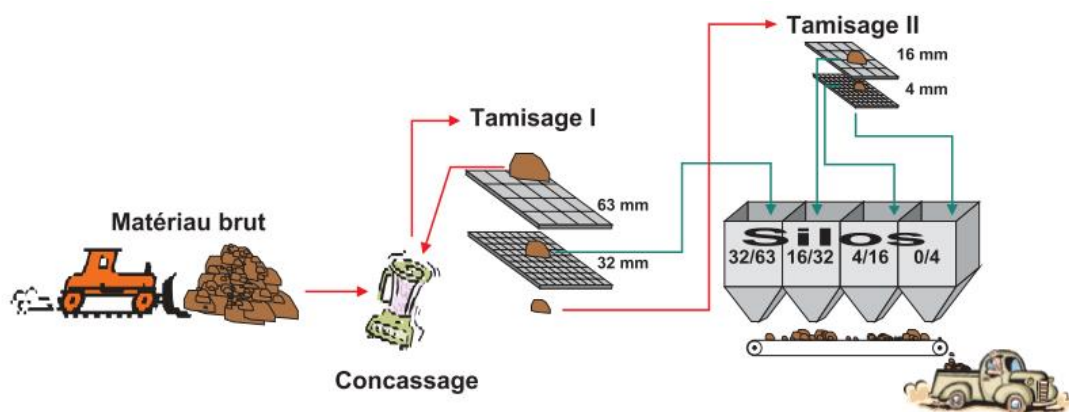


Figure 1-19 : Schéma de concassage/criblage de MATEX afin d'optimiser le squelette granulaire (Descoedres et al. 2006)

## 5.2 Rubrique W, l'action sur l'état hydrique

Concernant l'état hydrique de la « rubrique W » il a été décidé de travailler systématiquement à l'optimum Proctor pour tous les traitements afin de maximiser les performances mécaniques. Pour

pouvoir atteindre ces valeurs de teneur en eau optimales à l'échelle industrielle, plusieurs voies existent afin de diminuer la teneur en eau des matériaux comme la boue de tunnelier ou les sédiments. La plus répandue, notamment pour les sédiments est la technique par évaporation/drainage (Kasmi 2014; Miraoui 2010; Wang 2012) où les matériaux sont placés sur des « lits de séchage » munis en général d'une couche de sable et/ou gravier en son fond et qui fait office de dispositif de drainage. Le principe consiste à laisser l'eau des sédiments s'évaporer au contact de l'air libre quand l'eau interstitielle plus en profondeur percolera, sous l'effet de la gravité, à travers le géotextile et la couche de granulat jusqu'au drain pour être évacuée.

Cette technique est proche de la déshydratation par sédimentation/décantation (Achour 2013; Dia 2013; Dubois 2006; Kasmi 2014; Miraoui 2010; Descoedres et al. 2006) qui est notamment utilisée sur le site de Dunkerque et consiste à placer les matériaux dans des bacs ou lagunes (suivant la quantité) de décantation afin de pouvoir séparer les phases solide/liquide sous l'effet de la gravité. En effet, sous l'effet de la gravité, les particules fines en suspensions vont venir peu à peu se déposer au fond du décanteur pour pouvoir, à terme, obtenir une phase solide concentrée au fond et une phase liquide clarifiée en surface.

Ces deux techniques proposent de réels intérêts sur le plan économique et énergétique, mais elles sont également chronophages et nécessitent de grandes surfaces pour être mise en application. Cependant, afin d'accélérer le processus, des agents floculants peuvent être employés pour la technique de sédimentation et des serres (à l'image de celles utilisées en agriculture) peuvent être posées afin de couvrir les lits de séchages et ainsi les protéger des intempéries et concentrer la chaleur en leur sein pour faciliter l'évaporation. Concernant, le manque d'espace, dont commence à faire face l'organisme VNF, des décanteurs lamellaires peuvent représenter une potentielle alternative (Kasmi 2014). En effet, comme détaillé sur la Figure 1-20, le système consiste à amplifier le phénomène de décantation en faisant « glisser » les particules le long de plaques inclinées plutôt que de les laisser décanter par gravité. Permettant ainsi, un gain d'espace dû au faible encombrement du dispositif tout en augmentant par la même occasion la vitesse de décantation.

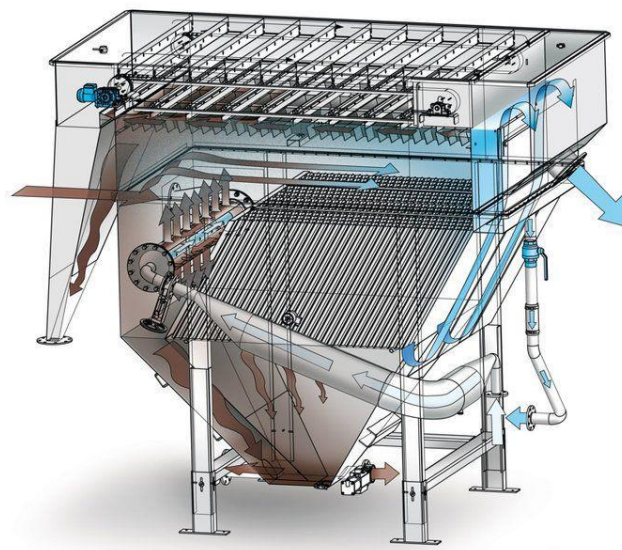


Figure 1-20 : Schéma d'un décanteur lamellaire

Une autre technique intéressante dans le contexte de cette étude est la déshydratation par filtration dont le principe consiste, entre autres, à faire passer les matériaux dans un milieu filtrant. Ce moyen de déshydratation est bien plus rapide que les méthodes vues précédemment (lit de séchage et



décanteur) notamment due à l'action mécanique ajoutée, ce qui augmente naturellement les coûts d'utilisation, mais permet de traiter de plus grandes quantités de matériaux en un minimum de temps. Il y a plusieurs types de filtration, dont les plus courantes sont le filtre à bandes et à presse qui permet de déshydrater les boues en flux constant en les déposants sur une toile filtrante afin de les égoutter, avant la mise en pression progressive par une autre bande filtrante à l'aide de rouleaux comme représentée sur la Figure 1-21. L'effet de cisaillement obtenu grâce à ces derniers permet d'en améliorer l'efficacité. Cette technique est notamment envisagée pour le Grand Paris par l'entreprise MS spécialisée dans le domaine.

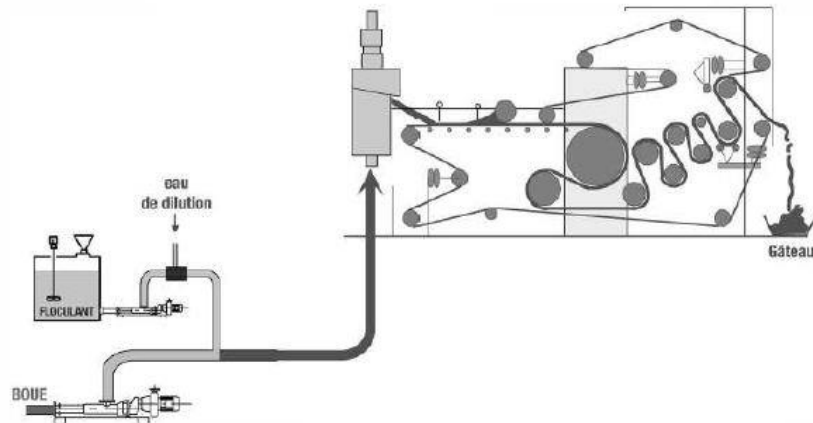


Figure 1-21 : Schéma d'un filtre à bandes (Miraoui 2010)

Diverses autres techniques existent également comme la déshydratation par centrifugation et par traitements chimiques. La première consiste à placer les matériaux dans un cône horizontal en rotation autour de son axe à haute vitesse permettant une séparation des phases où la phase solide qui reste sur la surface interne est évacuée via une vis sans fin quand le centrât est évacuée à l'opposée comme illustrée sur la Figure 1-22.

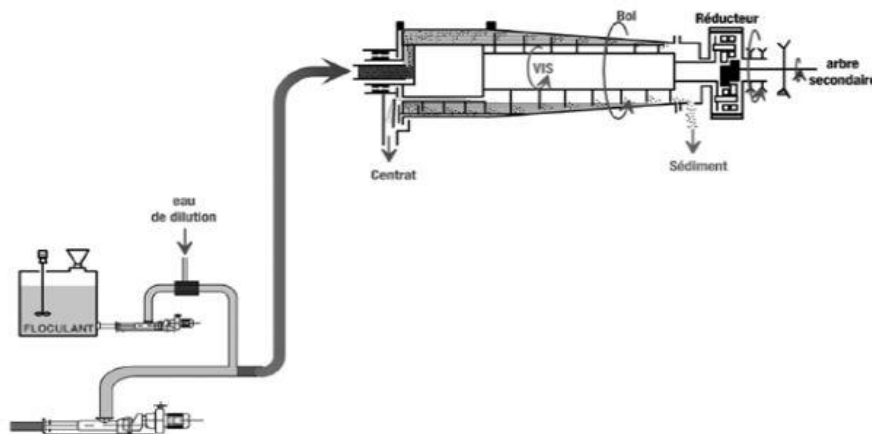


Figure 1-22 : Schéma d'une centrifugeuse (Kasmi 2014)

La déshydratation par traitement chimique quant à elle, consiste le plus souvent dans la littérature à l'emploi de super absorbant (Addai-Mensah et al. 2007; Mpofu et al. 2004; Mcfarlane et al. 2005; Kuai et al. 2000; Joseph-Soly et al. 2016). En effet, leur emploi permet de capturer une forte

quantité d'eau par rapport à la masse de super absorbant introduite dans le matériau (très souvent sous la barre des 10% d'ajout). Le principe consiste à ajouter une poudre hygroscopique dans le matériau qui va polymériser au contact de l'eau et capturer cette dernière par capillarité (Joseph-Soly et al. 2016). Il existe également différents types qui peuvent être activés suivant des variations thermiques (Deng et al. 1996; O'Shea et al. 2010; Sakohara et al. 2002) ou de pH (Li et al. 2013; Divakaran and Sivasankara Pillai 2004). D'ailleurs, ce type de méthode a été expérimenté sur la boue d'excavation par Eiffage durant l'étude préliminaire et s'était révélée très efficace avec une diminution sensible de la teneur en eau et cela, en ayant eu recours à moins d'1 % de super absorbant SNF comme détaillé sur la Figure 1-23.



Figure 1-23 : Impact de l'utilisation de super absorbant SNF sur Btram

La teneur en eau des boues de tunneliers et des sédiments marins comme fluviaux est élevée initialement et doit être diminuée afin de pouvoir travailler aux valeurs de l'optimum Proctor. Différentes solutions utilisées à l'échelle industrielle et détaillées dans la littérature ont ainsi été présentées mais, cet aspect de prétraitement n'est pas étudié dans le cadre de ces travaux de thèse. Afin de pouvoir travailler à l'optimum Proctor avec ces matériaux en condition de laboratoire, leur teneur en eau est abaissée via un étuvage et la teneur en eau est par la suite ajustée en fonction des besoins.

### 5.3 Rubrique T, le traitement

Cette rubrique cible le recours à des traitements sur des matériaux afin d'obtenir les performances mécaniques nécessaires pour envisager une valorisation en technique routière et plus particulièrement en couche de forme.

Les boues de tunneliers ne font pas souvent l'objet de traitement, car elles sont valorisées en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques notamment leur granulométrie (Descoedres et al. 2006; Bellopede and Marini 2011; Riviera et al. 2014; Ritter et al. 2013; Tokgöz 2013). Ainsi, les traitements sont concentrés dans le concassage/criblage de la rubrique G pour avoir une classe granulaire optimale. Cependant, il y a bien certaines études comme (Colas 2012; Chaussadent et al. 2013; Burdin 2015) qui cherchent à valoriser les MATEX en tant que granulats pour la confection de béton, en sélectionnant des liants adaptés à la composition du matériau qui présentait une teneur en sulfates élevée. Ainsi, pour se prémunir des pathologies du béton, les liants étudiés pouvaient être faible en C<sub>3</sub>A ou même sur-sulfaté.

Les traitements pour les sédiments font principalement l'usage de ciment (Rekik and Boutouil 2006; Tran 2009; Dubois 2006; Miraoui 2010; D. Wang 2011) mais aussi d'autres types de liants

hydrauliques comme la chaux vive (Khezami 2014; Tran 2009; Scordia 2008; Kasmi et al. 2017a; Wang et al. 2013; Miraoui 2010), les liants hydrauliques routier comme le Rolac 645 composé de 65 % de laitiers HF, 35 % de clinker et moins de 3 % de sulfate de calcium (Kasmi 2014; Khezami 2014; Kasmi et al. 2017b). D'autres coproduits que les LHF ont été expérimentés dans les traitements des sédiments, notamment les cendres volantes (Wang et al. 2013b; Wang et al. 2018; Silitonga et al. 2009; Zentar et al. 2009). Un traitement combinant une action physico-chimique et thermique est également utilisé dans certaines études comme le traitement Novosol® (Tribout et al. 2011; Nguyen 2008; Scordia 2008; Dia 2013).

## 6 Conclusion

L'objectif de ces travaux de thèse consiste en la valorisation d'un matériau d'excavation et de deux sédiments (marin et fluvial) en couche de forme.

Cette synthèse bibliographique a donc commencé par introduire le secteur routier et ses besoins. Notamment les quantités de matières premières nécessaires à ce domaine, ainsi que les performances mécaniques et environnementales imposées par la réglementation pour la confection de couche de forme. Concernant les performances mécaniques nécessaires, il a été décidé avec l'industriel d'assurer que :

- La résistance à la compression ( $R_c$ ) à 7 jours soit supérieure à 1 MPa.
- Un bon comportement à l'immersion soit obtenu.
- Une classification en zone 2 ou 3 sur l'abaque de la norme NF P 94-102-1 après au moins 90 jours soit atteinte.

Du point de vue environnemental, les valeurs à la lixiviation des trois matériaux (suivant la norme 12457-2 et 12457-4) doivent respecter les seuils de « l'inerte » fixés par l'arrêté du 12 décembre 2014 qui permettent de juger du caractère inerte ou non d'un déchet.

Cependant, ce secteur est très consommateur de granulats naturels ce qui impacte lourdement l'écologie. Et a contrario, d'autres secteurs dégagent de larges quantités de matériaux « déchets » qui présentent de réelles problématiques de gestion. En effet, les boues de tunneliers du Grand Paris et les sédiments de dragages sont présents en grandes quantités et en l'absence de valorisation, ils sont mis en dépôt ce qui a un impact pour l'environnement.

Ainsi, l'objectif de ces travaux de thèses vise à déterminer le potentiel de valorisation de ces matériaux et de les traiter afin qu'ils puissent être valorisés couche de forme et ainsi limité l'impact environnemental des deux côtés.

Cette veille bibliographique a permis d'identifier les principales caractéristiques à prendre en compte pour ces types de matériaux :

- Pour les boues de tunneliers comme Btram : le matériau devrait être essentiellement calcaire avec des dépassements de seuil pour les sulfates et le molybdène (ETM qui fera donc l'objet d'une étude spécifique afin de le caractériser et de déterminer sa spéciation).
- Pour le sédiment marin GPMD, le matériau à une granulométrie fine (qui nécessite souvent une correction granulométrique) et des dépassements de seuil pour les chlorures et sulfates ainsi que la fraction soluble.

- Enfin, le sédiment fluvial de VNF est aussi un matériau fin (avec le probable nécessité d'y apporter également une correction granulométrique) mais d'un point de vue environnemental, seule sa proportion en matière organique devrait être un facteur limitant pour sa valorisation.

Ainsi, cette étude va prospecter sur le potentiel de valorisation de ces matériaux tout en se démarquant des travaux trouvés dans la littérature en maximisant l'emploi de sédiments. D'une part, les corrections granulaires seront faites à des taux de substitution réduits et d'autre part, l'utilisation de liants à base de laitier sera privilégiée en lieu et place des traditionnels liants hydrauliques à base clinker plus coûteux et moins écologiques.

A noter que ces trois matériaux ont la particularité d'avoir en plus une teneur en eau importante, ce qui peut être une problématique supplémentaire pour leur valorisation dans le domaine routier. Cependant, avant de traiter cet aspect d'ajustement de la teneur en eau des matériaux, il est nécessaire de s'assurer qu'ils sont valorisables (aux valeurs de l'optimum Proctor) en technique routière ainsi, cette problématique d'abattement de la teneur en eau par des prétraitements n'est pas prise en compte dans ces travaux.



# Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

---

## 1 Déroulement de l'étude

La méthodologie employée pour chacun des matériaux durant ces travaux de thèse est synthétisée dans la Figure 2-1. Ainsi, le mode opératoire sera identique pour chaque matériaux et divisé en trois axes principaux :

- **La caractérisation géotechnique, physico-chimique et environnementale**

La caractérisation géotechnique est notamment faite en s'appuyant sur le guide de terrassement routier (GTR 2000) permettant ainsi, de pouvoir évaluer le potentiel de valorisation du matériau pour un emploi en technique routière. La caractérisation physico-chimique permet de quantifier les éléments et de déterminer les phases constitutrices des matériaux donnant ainsi leur composition et minéralogie. Quant à la caractérisation environnementale, elle permet d'observer le comportement du matériau brut vis-à-vis des conditions environnementales et ainsi de s'assurer que sa valorisation en l'état est sans risques pour l'environnement. *A noter que pour la boue d'excavation, un focus sur la caractérisation du molybdène a également été effectué afin de pouvoir connaître sa spéciation et mieux appréhender son inertage.*

- **Le traitement appliqué aux matériaux bruts**

Suite à cette phase de caractérisation et suivant les résultats obtenus sur le comportement physique et environnemental, un traitement est appliqué au matériau pour une amélioration de ses performances mécaniques et/ou un inertage des polluants présents dans ce dernier. Le prétraitement est souvent employé afin de baisser la teneur en eau des matériaux, de nombreux procédés existent mais cet aspect n'a pas été investigué dans le cas de ces travaux. En revanche, des prétraitements à la chaux ou par correction granulométrique ont été envisagés afin d'apporter un gain en performances mécaniques supplémentaires notamment pour les sédiments. Puis deux types de liants ont été employés pour les traitements : des liants manufacturés et des liants formulés à la carte pour répondre aux besoins des matériaux. La confection des éprouvettes a été réalisée en respectant certaines conditions granulométriques et de teneur en eau, comme un diamètre maximal de granulats à respecter ( $D_{max}$ ) et une teneur en eau à l'optimum proctor.

- **Les résultats mécaniques et environnementaux**

Enfin, les performances mécaniques et les comportements environnementaux des matériaux traités sont contrôlés en suivant un programme d'essai d'écrasement et de lixiviation. Pour cela, les formulations sont au préalable testées avec des méthodes comme : prétest en hydratation accélérée qui est un protocole interne de l'entreprise Eiffage. Cela permet une reformulation du traitement au cas où les performances mécaniques souhaitées ne sont pas atteintes. Une fois les performances du prétest concluantes, le programme d'essai complet à toutes les échéances peut être mené.

Cette méthodologie permet de passer d'un matériau brut pouvant être classé comme déchet à un matériau traité valorisable s'il atteint les critères mécaniques et environnementaux préalablement fixés dans le paragraphe 1.3 du chapitre 1.

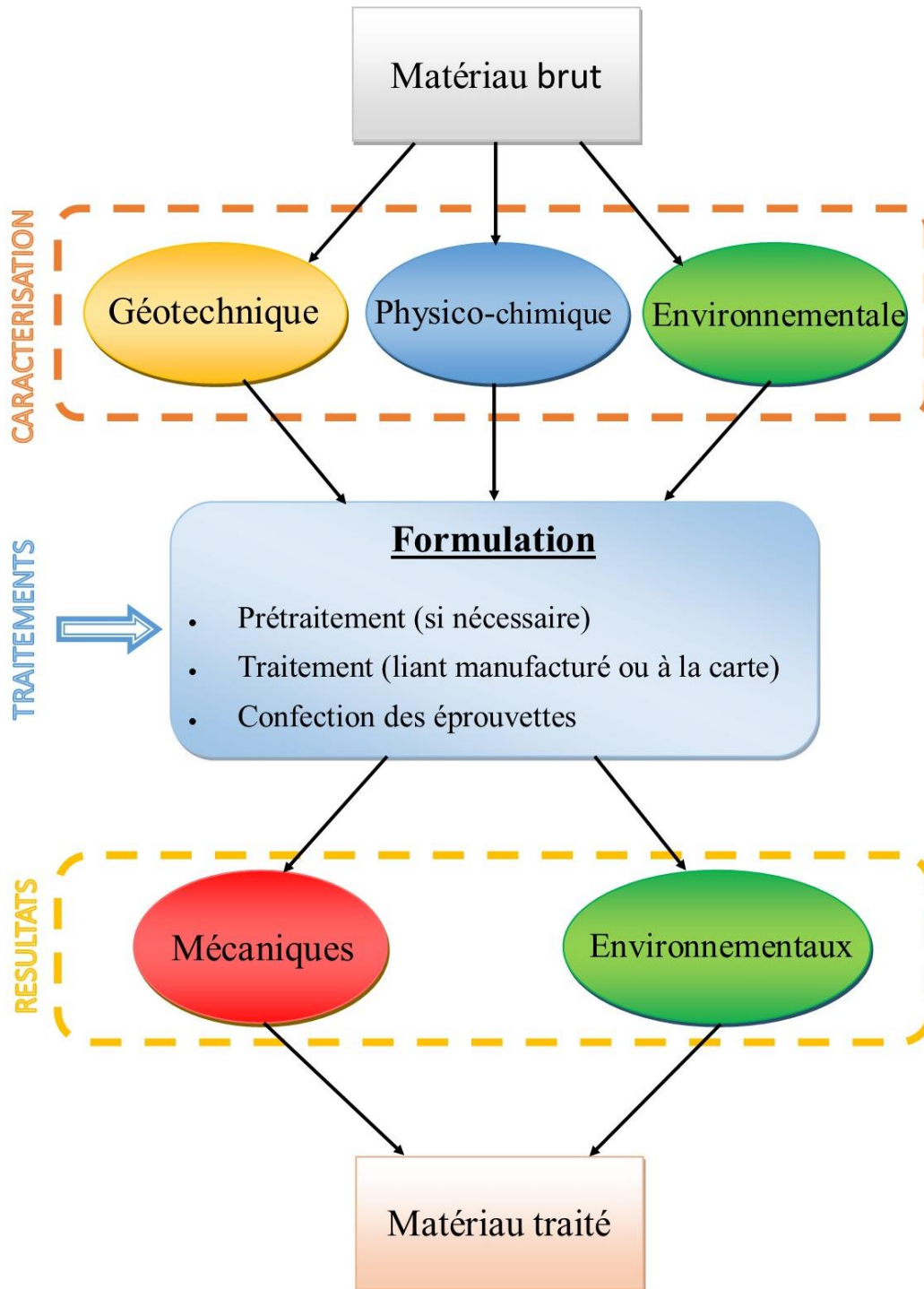


Figure 2-1 : Procédé méthodologique de l'étude

L'objectif de ces travaux de thèse consiste en une valorisation de matériaux pouvant être qualifiés de « déchets » dans le secteur routier et plus particulièrement en couche de forme. Dans ce chapitre sera d'abord détaillée l'origine des différents matériaux étudiés avant de présenter les méthodes employées afin de pouvoir les caractériser. Une fois cette identification faite, les protocoles et les différentes expérimentations de traitements qui ont été exécutées seront également introduites.



## 2 Présentation des matériaux

### 2.1 La boue Btram

Pour cette étude préliminaire sur le contexte du Grand Paris, il était difficile de se procurer des échantillons issus directement des travaux du Grand Paris, car cette thèse a débuté en 2017 date à laquelle les premiers forages ont été entrepris. L'entreprise Eiffage a donc décidé de fournir pour cette étude un matériau analogue à ce qui peut être trouvé dans le sous-sol parisien et notamment dans le cadre des travaux du GPE. À savoir, les MATEX des travaux de 2014 sur la ligne de tramway T6 Vélizy-Villacoublay juste avant le prolongement souterrain. Pour cette raison, ce matériau sera nommé par la suite : « Btram ». Cette ligne de tramway se situe géographiquement proche de ces travaux (dans la région des Hauts-de-Seine), comme observé dans le rectangle jaune de la Figure 2-2, elle se situe entre la ligne 15 (en rouge sur la carte) et 18 (en vert).

L'entreprise Eiffage a préalablement mené une étude sur ce matériau en amont de ces travaux de thèse afin de pouvoir évaluer rapidement son potentiel de valorisation. Il en a résulté que Bram était un matériau essentiellement calcaire, au squelette granulaire relativement complet, mais avec une forte proportion de fines et qu'il n'était pas possible d'obtenir de bonnes performances mécaniques « en l'état » à comprendre : avec une teneur en eau « en sortie de tunnelier » autour des 40-50 % et ce, quel que soit le liant, et même avec des dosages en liant montant à 10 %. Cependant, le matériau mis à disposition datant de 2014, ce dernier a vu sa teneur en eau diminuer avec le temps afin de prendre un aspect de boue à la texture malléable plutôt qu'une boue fluide comme illustrée sur la Figure 2-3. Lors de sa réception, le matériau a été homogénéisé par quartage afin de travailler sur un échantillon représentatif du lot de matériau mis à disposition.

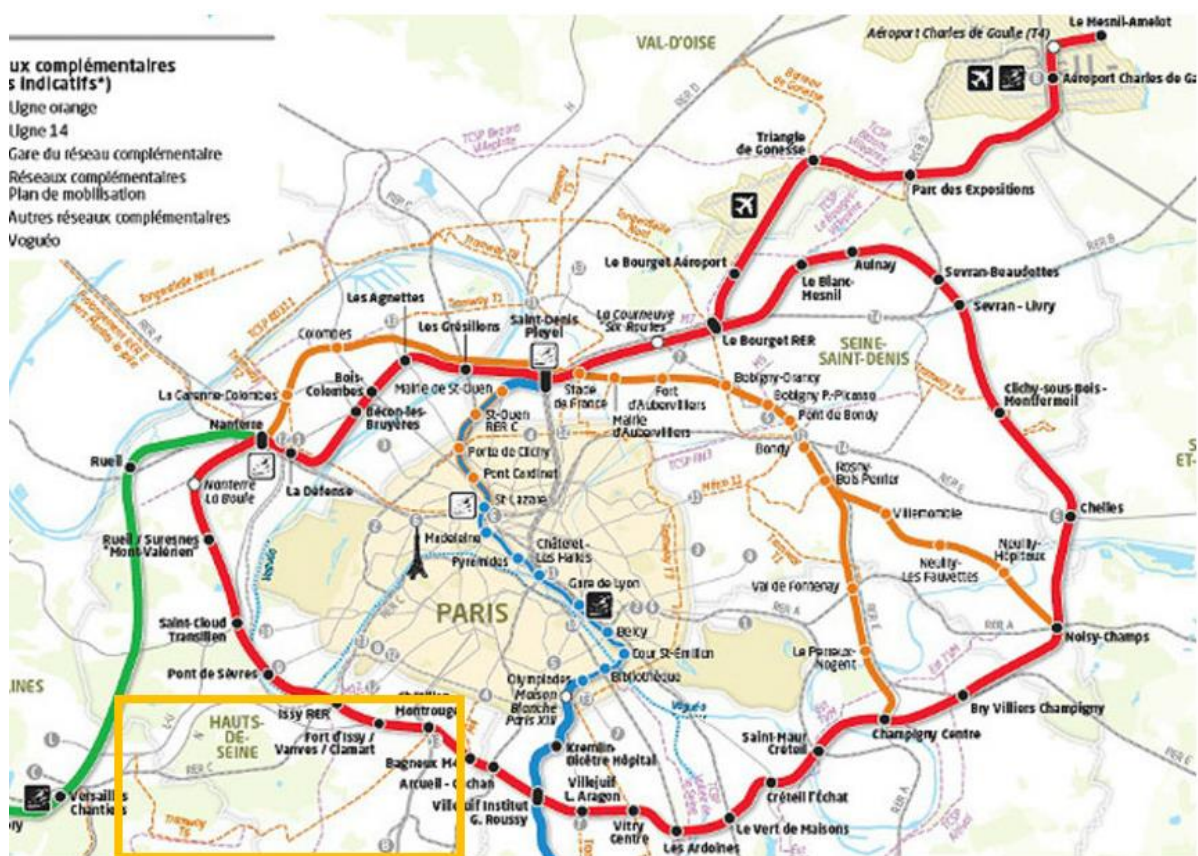


Figure 2-2 : Carte intégrant le réseau du futur GPE sur le réseau existant





**Figure 2-3 : Echantillon de Btram**

D'autres résultats de cette étude sont également intéressants et concernent le comportement environnemental du matériau. En effet, des lixiviations ont été effectuées sur ce dernier afin de déterminer des éventuels dépassements de seuils de l'inerte (préalablement fixés dans le paragraphe 1.3.2 du chapitre 1) issus du guide (SETRA 2011) et de l'arrêté du 12 décembre 2014. Deux contaminants ont été identifiés comme excédentaires, à savoir : le molybdène et les sulfates. Ce qui coïncide avec l'étude menée en parallèle par l'Autorité environnementale (Autorité environnementale 2018) qui a relevé ponctuellement dans la zone de la ligne 15 sud (en rouge sur la Figure 2-2 non loin du lieu de prélèvement de Btram) des dépassements pour la fraction soluble, les sulfates (issus du gypse) et des fluorures (non relevé par Eiffage) mais également du molybdène.

Il convient donc, en plus de chercher à inerte ces éléments, de les caractériser notamment le molybdène (et sous quelle forme est-il présent ?) puisqu'il semble se présenter de manière ponctuelle dans le bassin parisien.

## **2.2 Le sédiment GPMD**

A l'image de Btram, ce matériau a également fait l'objet d'une étude préliminaire par l'entreprise Eiffage. Ce sédiment provient du Grand Port Maritime de Dunkerque (ce qui donnera son nom de sédiment GPMD) recueilli par l'entreprise dans des bassins de décantation (où il y est resté pendant une période d'environ 1 an) il a ensuite été stocké quelques années avant son prélèvement pour cette étude et sa teneur en eau a donc encore diminuée depuis. Lors de sa réception, le sédiment a également fait l'objet d'un quartage afin d'être homogénéisé et d'avoir un échantillon représentatif à chaque prélèvement.

Cette étude préliminaire a permis de déterminer une granulométrie fine ( $\emptyset < 2$  mm) - donnant un aspect granuleux au sédiment (lié à la présence d'agglomérats friables et quelques débris végétaux ou de coquillages) - comme observé sur la Figure 2-4 - et a également permis d'observer que le sédiment est relativement peu pollué avec des dépassements de seuils principalement constatés pour les chlorures, les sulfates, la fraction soluble mais également l'antimoine (Sb), observé également par (Achour 2013), où la valeur relarguée (0,08 mg/kg) est juste au-dessus du seuil de l'inerte (0,06 mg/kg).



**Figure 2-4 : Echantillon du sédiment GPMD**

Des traitements aux liants ont été également menés sur le matériau par Eiffage, où des performances mécaniques intéressantes ont été obtenues, mais avec des prétraitements à la chaux et des dosages en liants élevés.

### **2.3 Le sédiment VNF**

Le troisième et dernier matériau de cette thèse est un sédiment d'origine fluviale cette fois. Ce dernier ayant été livré directement au laboratoire de l'IMT durant cette thèse, il n'a pu faire l'objet d'une étude préliminaire par Eiffage, son étude fut donc une découverte pour l'entreprise. Le matériau provient de l'écluse de Denain, non loin de Valenciennes (59), il est d'aspect boueux, de couleur noir avec de l'eau qui resse à sa surface et une odeur prononcée s'en échappe.



**Figure 2-5 : Sédiment VNF homogénéisé**

Le matériau a été livré conditionné dans une quinzaine de seaux, l'intégralité a ensuite été déversée dans un grand bac (comme présenté sur la Figure 2-5) afin de pouvoir homogénéiser l'ensemble avant d'être à nouveau reconditionné dans les seaux. Le but étant d'obtenir un échantillon représentatif à chaque fois qu'un prélèvement d'échantillon est nécessaire.

## 2.4 Les liants expérimentés

Afin de pouvoir traiter ces matériaux aussi bien sur le plan mécanique qu'environnemental, plusieurs liants ont été expérimentés et se répartissent en deux types :

- Des liants manufacturés qui peuvent être trouvés dans le commerce.
- Des liants à la carte, formulés afin de répondre aux besoins des matériaux.

Le point commun de ces liants, issu de la volonté de l'entreprise Eiffage, est qu'ils sont tous de base laitier HF. Le but étant de réduire l'empreinte carbone via la diminution de l'usage de clinker en utilisant des laitiers. Le premier type de liant employé fut des liants manufacturés :

- Un ciment CEM III/A 42,5N des cimenteries CBR. C'est un ciment contenant 51 % de laitier de hauts fourneaux (LHF), 46 % de clinker, 3 % de filler et un régulateur de prise.
- Un liant hydraulique routier Sidmix® développé par la société SGA Matériaux (filiale d'Eiffage) et composé à 95 % de laitiers industriels (50 ± 4 % de laitier de hauts fourneaux, 40 ± 4 % de laitier d'aciérie (LD) et 5 % de gypse).
- Un second liant hydraulique routier (nommé CBR88) qui peut s'apparenter à un ciment de type CEM III/C en provenance des cimenteries CBR et qui a une plus forte proportion en laitier que le CEM III/A avec 88 % de laitier HF et seulement 12 % de clinker.
- Un ciment fondu (nommé CAC) de la marque Kerneos a tout de même été testé pour sa composition alumineuse malgré le fait qu'il ne comprend pas de coproduit dans sa formulation.

La majorité de ces liants ont notamment été testée lors d'une première campagne expérimentale menée dans le laboratoire central d'Eiffage à Ciry-Salsogne (02). Les dosages en liant ont délibérément été fixés à des valeurs hautes à savoir 6, 8 et 10 % dans un premier temps, sans prendre en compte l'aspect économique alors même que le dosage maximal de liant en couches de forme excède rarement les 6 %. Le but étant de s'assurer un phénomène de prise et également de pouvoir évaluer le potentiel mécanique possible (quitte à revoir les dosages à la baisse lorsque ces études de formulation sur chantier seront envisagées). D'ailleurs en cas de faibles performances, les dosages étaient revus à la hausse.

Le laitier HF est un matériau vitrifié et broyé issu de la fabrication de fonte (Taylor 1997) composé de différents oxydes essentiellement de calcium, de silicium, d'aluminium et de magnésium (Glasser 1997), lui conférant des propriétés hydrauliques latentes pouvant être intéressantes aussi bien sur le plan mécanique avec la formation d'hydrates que sur le plan environnemental avec un « piégeage » des contaminants des matériaux traités (Gutsalenko et al. 2016). Lorsqu'ils sont employés dans les ciments, les LHF s'activent avec les alcalins relâchés lors de l'hydratation du ciment et permettent notamment, une réduction de la chaleur d'hydratation ainsi qu'un affinement de la structure poreuse.

Le CEM III/A étant un ciment, il contient une proportion de clinker dont l'hydratation rapide apporte des C-S-H qui vont contribuer à l'obtention de performances mécaniques et éventuellement à un potentiel inertage des polluants grâce à une captation des contaminants au sein de leurs matrices. Le liant CBR88 est un liant qui pourrait s'apparenter à un ciment de type CEM III/C, il est également composé de clinker et de LHF mais en des proportions différentes à savoir : 88 % de LHF et 12 % de clinker.

Le Sidmix® est un liant hydraulique routier (LHR) qui contient en plus du laitier HF, du laitier d'aciérie LD qui comporte des oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de magnésium comme le laitier HF mais qui présente également des caractéristiques qui lui sont propres. Il contient des oxydes

de fer qui ne sont pas présents dans le laitier HF, il est cristallisé (le laitier HF étant amorphe) et il contient une proportion non négligeable de chaux libre (Waligora et al. 2010) qui contribue à l'activation du laitier HF et à l'obtention de performances mécaniques.

Le ciment fondu est un ciment « alumineux » soit, un liant hydraulique à base d'aluminates de calcium (CAC), par opposition au ciment Portland principalement composé de silicates de calcium. Il est obtenu par fusion à 1500 °C de bauxite et de calcaire avant un refroidissement rapide dans des lingotières. Les constituants ainsi obtenus sont : l'aluminate monocalcique ( $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  ou CA en notation cimentaire) en élément majoritaire, mais également d'autres phases comme des aluminoferrites de calcium ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). Lors de son hydratation, l'aluminate de calcium va rapidement donner des phases d'aluminates de calcium hydratés ( $\text{CAH}_{10}$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) et du trihydrate d'alumine insoluble ( $\text{AH}_3$ ), sans libérer de portlandite. Les propriétés spécifiques du ciment fondu sont :

- Un durcissement rapide ( $R_c > 25$  MPa après 6 heures) et un séchage rapide
- Une excellente résistance aux environnements agressifs (comme l'abrasion, le froid, les chocs thermiques et la corrosion).

L'objectif d'utiliser un CAC était de faire réagir l'aluminate de calcium du liant avec les sulfates excédentaires présents dans les matériaux afin d'immobiliser ces derniers via la formation d'hydrates comme de l'ettringite ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$ ) ou des monosulfoaluminates de calcium hydraté ( $\text{CA}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ).

Suite à l'expérience acquise lors de cette campagne et aux résultats obtenus, des liants ont été spécifiquement formulés afin de répondre aux problématiques liées aux matériaux. Les liants à la carte ainsi formulés sont :

- Le Sidmix 2 qui est en fait un Sidmix® sans gypse. Le dosage en laitier LD étant limité à  $40 \pm 4$  % par la norme NF EN 13282-2 ce dernier a été fixé à la valeur la plus élevée possible : 44 % puis le reste fut complété avec des laitiers de hauts fourneaux (56 %).
- Un liant nommé CCV composé à 42 % de chaux vive et 58 % de cendres volantes (CV) de type silico-alumineuses.
- Un liant nommé CLCV composé également de 42 % de chaux, mais également à 25 % de CV et 33 % de LHF.
- Le Sidmix 3 est un Sidmix® également sans gypse, mais substitué par 10 % de CV. La proportion en LD est gardée à 44 % et celle des LHF est légèrement diminuée à 46 %.

L'intérêt du Sidmix 2 est de diminuer l'apport en sulfates des liants (déjà excédentaires dans Btram et GPMD) en retirant le gypse présent dans la composition du Sidmix®. Avec également comme double objectif, que les sulfates présents dans les matériaux puissent jouer le rôle du gypse du liant initial et ainsi activer l'hydratation des laitiers et donc, ne plus être lixiviables.

Les cendres volantes (CV) employées durant ces travaux sont de type silico-alumineuses et sont des résidus issus de la combustion de houille en centrale thermique, fournis par l'entreprise Surschiste. Les CV sont généralement utilisées dans le domaine du Génie Civil en tant qu'addition pouzzolanique permettant, entre-autres, de réduire la demande en eau et la chaleur d'hydratation tout en affinant la structure poreuse (Taylor et al. 1985). Elles sont constituées principalement de dioxyde de silice réactive à hauteur de 48 % de  $\text{SiO}_2$ , de 25 % d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de 5 % d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

L'emploi de CV dans la composition des liants CCV, CLCV et Sidmix3 vise à être un apport en aluminates afin qu'ils réagissent avec les sulfates excédentaires des matériaux et puissent former des

phases monosulfoaluminates de calcium hydraté (Afm) et d'ettringite (Aft) comme pour le ciment fondu.

En plus de ces différents types de liant, des prétraitements ont également été utilisés comme de la chaux vive de type CL-90Q de chez Bocahut (en plus d'être utilisé dans la composition de liant). Cette dernière était incorporée au matériau (2 heures avant traitement) afin de créer une calci-structuration de sa matrice granulaire. Dans le même objectif, des corrections granulaires ont également été expérimentées sur certains matériaux à l'aide de laitier LD 0/6 L3 riche en chaux. L'objectif était de compléter/homogénéiser le squelette granulaire avec l'apport d'éléments plus gros ( $D_{\max}$  du laitier LD : 6 mm) tout en apportant un prétraitement à la chaux grâce à la chaux libre présente dans le laitier.

### **3 Caractérisation**

L'axe de caractérisation est identique pour les 3 matériaux et est divisé en 3 catégories à savoir : la caractérisation géotechnique, physico-chimique et environnementale des matériaux.

#### **3.1 Caractérisation géotechnique**

L'aspect géotechnique fut nécessaire à caractériser afin de déterminer le potentiel de valorisation des matériaux dans la construction routière, c'est pour cette raison que cette identification fut réalisée en suivant entre autres les normes préconisées par le guide du terrassement routier (GTR 2000). La détermination de la granularité ou de l'argilosité des matériaux permet une classification de ces derniers grâce à un abaque du guide comme détaillé sur la Figure 2-6.

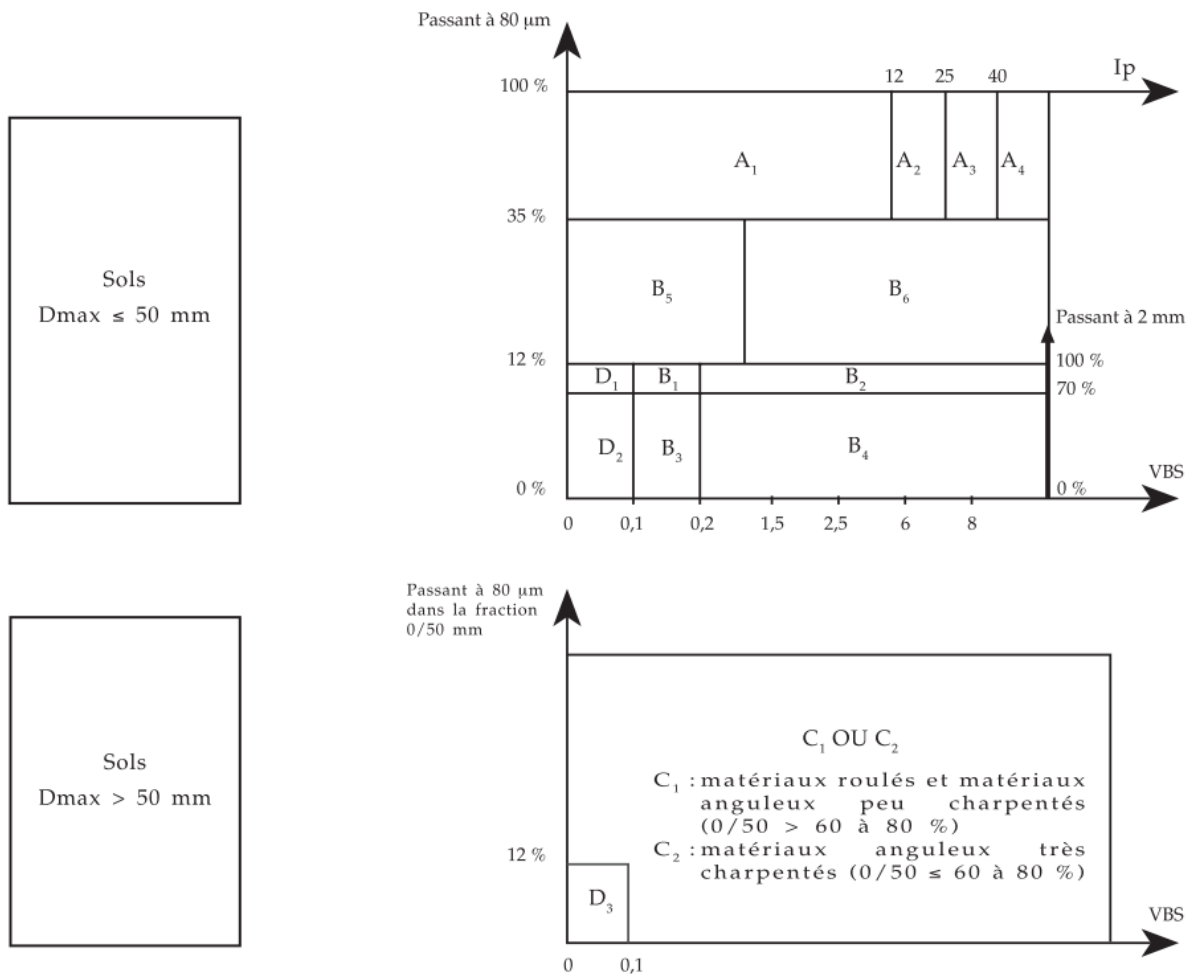


Figure 2-6 : Abaque de classification de sols selon leurs caractéristiques (GTR 2000)

### 3.1.1 L'analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est l'un des paramètres nécessaires pour la classification des matériaux selon l'abaque de la Figure 2-6 du guide (GTR 2000). Cependant, à la vue de la disparité entre les matériaux, plusieurs moyens d'analyses ont été nécessaires afin d'obtenir leurs granulométries.

#### 3.1.1.1 La granulométrie par tamisage à sec

Cet essai permet notamment de caractériser le squelette granulaire d'un matériau pour des dimensions de particules allant de 0,08 mm jusqu'à 150 mm selon la norme :

- **NF P 94-056 de mars 1996** : Sols : Reconnaissance et essais. Analyse granulométrique. Méthode par tamisage à sec après lavage (notamment pour la fraction de  $\varnothing > 80 \mu\text{m}$ ).

Pour ce faire, le matériau est préalablement lavé et séché avant d'être passé dans une colonne de tamis au diamètre passant décroissant allant pour Btram de : 31,5 - 20 - 11,2 - 10 - 6,3 - 5 - 2 - 1 - 0,5 - 0,25 - 0,125 - 0,08 mm à un fond de tamis afin de récupérer les fines. Concernant les sédiments marins et fluviaux, leur granulométrie étant plus fine, le diamètre le plus important de la colonne a été fixé à 5 mm. Une fois le matériau passé dans la colonne, le refus de chaque tamis est pesé afin de pouvoir déterminer les différentes proportions du squelette granulaire.



### 3.1.1.2 La granulométrie laser

Cette méthode permet notamment de déterminer le squelette granulaire pour des matériaux fins ou bien pour la fraction fine de certains matériaux notamment en s'appuyant sur la norme :

- **NF ISO 13320-1** : Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser (pour la fraction de  $\varnothing < 80 \mu\text{m}$ ).

Les échantillons sont passés dans un granulomètre laser LS 13 320 de la marque BECKMAN COULTER par voie humide (comme illustré dans la Figure 2-7) permettant une analyse de granulats de dimensions allant de 2 mm à  $0,04 \mu\text{m}$ . Pour ce faire, les particules sont mises en suspensions avant l'analyse afin de les désagglomérer puis, un échantillon est prélevé et placé dans l'appareil qui va pouvoir déterminer les dimensions des particules à l'aide d'un laser.



Figure 2-7 : Granulomètre laser par voie humide

### 3.1.2 Capacité d'adsorption de bleu de méthylène

La valeur de bleu de méthylène d'un sol (VBS) a été obtenue via l'essai « à la tâche » détaillé par la norme :

- **NF P 94-068 d'octobre 1998** : Sols : reconnaissance et essais. Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux. Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tâche.

Cet essai consiste à placer un échantillon de matériau en agitation dans un volume d'eau distillée et d'y ajouter par petites quantités du bleu de méthylène à l'aide d'une pipette graduée. Après chaque volume de bleu injecté, une goûte du mélange est prélevée à l'aide d'une baguette en verre et est déposée sur du papier filtre blanc jusqu'à ce qu'une auréole se forme en périphérie de la tâche et se maintient par la suite sans ajout supplémentaire de bleu. Suivant la quantité de bleu ajouté et les calculs détaillés dans la norme il est possible d'obtenir la VBS pour les différents matériaux.

Grâce à cette valeur et à la granulométrie des matériaux, il a ainsi été possible de les classer selon l'abaque du (GTR 2000).



### 3.1.3 La teneur en eau

Une autre caractéristique intéressante du matériau notamment dans l'optique de sa valorisation consiste en la détermination de sa teneur en eau à l'aide de la norme :

- **NF EN 1097-5 d'octobre 2008** : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats. Partie 5 : Détermination de la teneur en eau par séchage en étuve ventilée.

Les matériaux sont placés à l'étuve à 105 °C après les avoir préalablement pesés. D'après la norme, l'échantillon est sec si l'écart de masse entre 2 pesées (espacées de plus d'une heure) est inférieur à 0,1 %. Ainsi, au bout de quelques jours, la teneur en eau des échantillons est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_c} * 100 \quad (1)$$

Avec,

$m_1$  = la masse humide de l'échantillon et du récipient

$m_2$  = la masse sèche de l'échantillon et du récipient

$m_c$  = la masse du récipient

A noter que cette teneur en eau concerne la teneur en eau des échantillons tels qu'ils ont été réceptionnés et ne représente pas la valeur en sortie de tunnelier ou de lagune de décantation pour respectivement Btram et GPMD. Seule la valeur de VNF correspond à la teneur en eau après dragage.

### 3.1.4 Le protocole Proctor

Afin de compléter le volet géotechnique, un essai Proctor a été réalisé sur les matériaux. Le principe de cet essai consiste à remplir un moule en plusieurs couches (selon le type de l'essai Proctor) et d'y apporter entre chaque, une énergie de compactage afin de pouvoir remplir le moule de manière normalisée. L'essai est reproduit pour différents teneurs en eau et permet ainsi, de déduire la masse volumique sèche du matériau et de tracer une courbe des variations des masses volumiques en fonction de la teneur en eau. Dans le cas de cette étude, c'est un essai Proctor normal qui a été réalisé et qui est détaillé selon la norme :

- **NF P 94-093 d'octobre 2014** : Détermination des références de compactage d'un matériau - Essai Proctor normal.

Cela implique une énergie de compactage de 0,6 MJ/m<sup>3</sup> appliquée à l'aide d'une dame de 2,5 kg sur une hauteur de chute de 305 ± 3 mm à raison de 25 coups/couche pour un totale de 3 couches dans un moule normalisé de 10 cm de diamètre et 12 cm de hauteur.

En complément de cet essai, l'Indice Portant Immédiat (IPI) des matériaux a été déterminé aux valeurs d'optimum Proctor selon la norme :

- **NF P 94-078 de mai 1997** : Indice Portant Immédiat. Mesure sur échantillon compacté dans le moule CBR.

A noter que les essais d'optimum Proctor normal et d'IPI ont été réalisés (contrairement aux autres essais listés) sur des matériaux traités car ils seront utiles par la suite afin de déterminer les

références de confection des éprouvettes en laboratoire (notamment grâce à la densité sèche optimale en fonction de la teneur en eau). Pour ce faire, ces essais ont été effectués avec seulement un dosage moyen en liant fixé à 8 % étant donné le faible écart de densité entre les différents liants testés lors de la première campagne expérimentale (3 Mg/m<sup>3</sup> pour le CEM III/A et le CBR88 et 3,1 Mg/m<sup>3</sup> pour le Sidmix) et le faible impact du dosage (les premiers dosages envisagés étant : 6, 8 et 10 %). Ainsi, un seul essai Proctor à 8 % de liant par matériau est jugé suffisant pour déterminer les références de confection.

### 3.2 Caractérisation physico-chimique

Une fois le comportement géotechnique des matériaux réalisés, des analyses physico-chimiques ont également été effectuées afin de pouvoir identifier les différents éléments et phases qui composent les trois matériaux. Ainsi, plusieurs analyses ont été menées à savoir : la fluorescence X, la diffraction de rayons X, l'analyse thermogravimétrique et enfin, le microscope électronique à balayage couplé à une sonde EDS.

#### 3.2.1 Fluorescence X

Les éléments chimiques constituants des matériaux ont été identifiés à l'aide d'une analyse par fluorescence X (Bruker S4 Pioneer). Pour ce faire, les échantillons sont au préalable séchés à l'étuve (à 105 °C) et broyés manuellement au mortier pilon pour atteindre une granulométrie de  $\varnothing < 80 \mu\text{m}$  comme illustrés dans la Figure 2-8. Ensuite les échantillons sont compressés sous forme de pastille pour l'analyse.



Figure 2-8 : Broyage des échantillons au mortier d'agate à un diamètre inférieur 80  $\mu\text{m}$

#### 3.2.2 DRX

L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) permet une identification des phases cristallisées (caractérisées par des pics, tandis que les phases amorphes sont représentées sous forme d'un halo). L'analyse a été réalisée sur poudre compactée, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode en cobalt et dont la tension à l'anode est de 35 kV et une intensité de 40 mA. La préparation de l'échantillon fut similaire à celle réalisée pour les analyses par fluorescence X.

#### 3.2.3 ATG-MS

L'analyse thermogravimétrique (ATG) fut réalisée à l'aide d'un four NETZSCH STA 449 F3 Jupiter équipé d'un système d'acquisition qui va enregistrer les variations de masse durant l'analyse qui consiste en une élévation de température allant de la température ambiante jusqu'à 1000 °C par pas de 3°C/min. L'équipement est couplé à un spectromètre de masse (MS) Aëlos QMS 403 D qui permet d'identifier les pertes de masses permettant ainsi, de déterminer et de quantifier des phases constitutrices du matériau voire les composés volatilisés lors de la calcination (identifiées ou non au préalable par la DRX).

### 3.2.4 MEB-EDS

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Hitachi S-4300SE/N couplé à une sonde EDS (pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry) permet une observation de la matrice des matériaux tout en permettant une cartographie par sonde EDS de déterminer les différents éléments constitutifs du matériau. Ce moyen analytique a spécifiquement été utilisé pour tenter d'identifier le molybdène au sein de la matrice de Btram.

### 3.2.5 Autres caractéristiques

De nombreuses caractéristiques d'ordre physico-chimiques ont également été mises en lumière telles que : le pH, la teneur en matière organique, ... dans le but d'avoir une identification et une vision globale du matériau.

#### 3.2.5.1 Détermination du pH

La détermination de pH des matériaux bruts a été réalisée suivant la norme :

- **NF ISO 10390 de mai 2005** : Qualité du sol. Détermination du pH.

Cet essai consiste à placer un volume d'échantillon en agitation dans un volume d'eau distillée (avec un rapport L/S de 5) et de mesurer la valeur pH à l'aide d'une sonde dédiée comme illustrée sur la Figure 2-9.

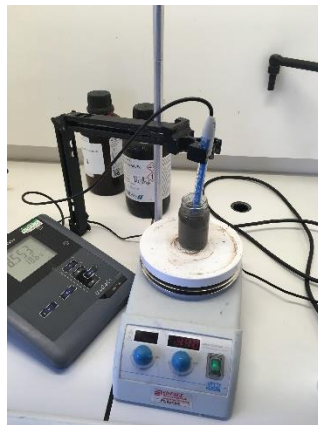


Figure 2-9 : Mesure du pH

#### 3.2.5.2 Teneur en matière organique

La teneur en matière organique de chaque matériau brut a été mesurée par méthode de calcination comme détaillé par la norme :

- **XP P 94-047 de décembre 1998** : Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau. Méthode par calcination.

Cet essai implique de placer les échantillons préalablement pesés, dans un four à  $475 \pm 25$  °C pendant au moins 3 heures et de mesurer la perte de masse permettant ainsi de déterminer le pourcentage de matière organique compris dans les matériaux.

#### 3.2.5.3 Détermination de la perte au feu

Cet essai, à l'instar de la détermination de la teneur en matière organique, consiste en la calcination des échantillons, mais à des températures plus élevées ( $950 \pm 25$  °C) pendant au moins une heure comme détaillé dans la norme :

- **NF EN 1744-1+A1 de février 2014** : Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats. Partie 1 : Analyse chimique. Chapitre 17 : Détermination de la perte au feu.

Cet essai permet de quantifier de manière globale les différentes phases se décomposant par calcination : la matière organique et la calcite par exemple.

#### 3.2.5.4 Teneur en matière humique

Le principe de l'essai consiste à verser l'échantillon (tamisé et/ou broyé à 4 mm) dans une solution composée à 3 % de NaOH puis, après une agitation, le récipient est bouché et mis en repos pendant 24 heures. A la suite de cette période de repos, la couleur de la solution est comparée à celle d'un étalon et si cette dernière est plus claire que la solution des échantillons, alors la présence de matière humique peut être confirmée. Le détail de cette analyse comparative est donné dans la norme :

- **NF EN 1744-1+A1 de février 2014** : Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats. Partie 1 : Analyse chimique. Chapitre 15 : Détermination des composés organiques affectant la prise et le durcissement du ciment. 15.1 Détermination de la teneur potentielle en matières humiques.

#### 3.2.5.5 Teneur en acide fulvique

Cette analyse est exécutée seulement si la présence de matière humique a préalablement été détectée dans le matériau. Le protocole est détaillé dans la norme :

- **NF EN 1744-1+A1 de février 2014** : Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats. Partie 1 : Analyse chimique. Chapitre 15 : Détermination des composés organiques affectant la prise et le durcissement du ciment. 15.2 Détermination de la teneur en acide fulvique.

L'essai consiste à placer  $100 \pm 5$  g d'échantillon dans un erlenmeyer et d'y ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique (1+23) et de laisser reposer pendant 4 heures avec des agitations occasionnelles et le tout à température contrôlée ( $20 \pm 2$  °C). Ensuite, 75 ml de solution sont filtrés dans une éprouvette graduée où 10 ml de chlorure stanneux y sont également ajoutés. Si à la suite de cet ajout, la solution ne se trouble pas, alors la solution est laissée au repos pendant une heure supplémentaire. Enfin, un complément d'acide chlorhydrique (1+23) est ajouté et la solution agitée, puis comparée avec un étalon, si cette dernière est plus foncée que l'étalon, alors la présence d'acide fulvique dans le matériau peut être affirmée.

### 3.3 La caractérisation environnementale

Une fois les essais de caractérisation terminés, et outre les essais d'identification qui peuvent avoir un lien avec l'aspect environnemental des matériaux, comme la teneur en matières organiques, humiques ou en acide fulvique, il est impératif d'effectuer des analyses sur les matériaux afin de s'assurer que la valorisation de ces derniers ne représente pas un risque pour l'environnement. Dans le cadre d'une valorisation dans le secteur routier, cela se traduit par le respect des seuils de l'arrêté ministériel français du 12 décembre 2014 (cadre réglementaire) et du guide méthodologique (SETRA 2011).

#### 3.3.1 Essai de lixiviation à pH naturel sur les matériaux

Le principal essai pour déterminer le comportement environnemental des matériaux consiste en la réalisation d'essais de lixiviation en batch à pH naturel sur les matériaux bruts naturels suivant la norme :

- **NF EN 12457-2 de décembre 2002** : Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm.

Les échantillons de granularité inférieure à 4 mm (broyés si la granulométrie naturelle est supérieure) sont placés dans un volume d'eau distillée (où le rapport liquide sur solide L/S est fixé à 10) et mis sous agitation pendant 24 heures.

Quant aux matériaux traités, l'essai de lixiviation se fait sur des échantillons de granularité inférieure à 10 mm selon la norme :

- **NF EN 12457-4 de décembre 2002** : Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 10 mm.

Cette différence de granulométrie entre les deux essais de lixiviation, n'affecte pas la comparaison pour les sédiments car leur diamètre maximal (avant traitement) ne dépasse pas les 4 mm et les différences pour le Btram ne devraient pas être significatives car le pourcentage de granulométrie entre 4 et 10 mm ne dépasse pas les 10 %. D'ailleurs, le guide (SETRA 2011) permet d'utiliser les deux types de lixiviation comme indiqué sur le Tableau 1-4 et le Tableau 1-5 du paragraphe 1.3.2 du chapitre 1.

Ces essais de lixiviation permettent de connaître, à pH naturel, le comportement environnemental des matériaux notamment en observant les relargages des éléments traces (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) grâce à une analyse des lixiviats par ICP-AES (pour Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry et selon la norme NF EN ISO 17294-2) et des anions (sulfates, chlorures, fluorures) par chromatographie ionique (selon la norme NF EN ISO 10304-1). D'autres éléments font également l'objet d'analyses tels que les indices phénols (selon la norme NF ISO 14402), le COT lixivié (selon la norme NF EN 1484) et la fraction soluble calculée d'après les résidus secs.

### 3.3.2 Analyses sur matière sèche

D'autres éléments sont également mesurés directement sur la matière sèche des matériaux comme la présence de différents contaminants organiques tels que les COTs (suivant la norme NF ISO 10694), les indices hydrocarbures C10-C40 (NF EN ISO 16703), les BTEX (NF EN ISO 22 155), les HAP (NF ISO 18287) et enfin les PCB (NF ISO 10382).

### 3.3.3 Lixiviation à pH fixé

Cet essai consiste en une lixiviation de 48 heures à pH fixé comparée aux 24 heures de la lixiviation à pH naturel détaillé par la norme :

- **NF EN 14429 du 17 juillet 2015** : Caractérisation des déchets – Essais de comportement à la lixiviation – Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.

Cette lixiviation a la particularité d'avoir un pH fixé à l'aide d'ajouts d'acide ou de base respectivement d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et de soude (NaOH) à la solution « lixivante » (tout en conservant le facteur L/S de 10) en quantités prédéterminées afin de stabiliser le pH à une valeur donnée. Cela permet d'observer l'influence du pH sur la mobilité des polluants avec les mêmes moyens analytiques que pour la lixiviation « classique » à savoir, l'analyse du lixiviat par ICP-AES et par

chromatographie ionique. Ces lixiviations sont réalisées en duplicat et répétées plusieurs fois avec des ajouts d'acide/base différents afin de pouvoir couvrir une plage de pH la plus large possible.

### 3.4 La caractérisation du molybdène dans Btram

Comme évoqué dans le paragraphe 2.2.3 du chapitre 1, le molybdène peut être présent en quantités importantes pour la région (3,2 mg/kg de matière sèche quand la moyenne de cette zone géographique oscille entre 0 et 1,5 mg/kg). Mais il semble également mobile puisque selon l'étude menée par l'entreprise Eiffage, un relargage de 1,7 mg/kg dans le lixiviat a été observé quand le seuil de l'inerte est limité à 0,5 mg/kg. De plus, le rapport délivré par l'autorité environnementale (Autorité environnementale 2018) fait également l'état d'un dépassement du seuil de l'inerte. Le possible relargage du molybdène pouvant être problématique dans le cadre de la valorisation du MATEX, il a été décidé de l'étudier, notamment sa spéciation afin de pouvoir obtenir une piste pour son inertage.

#### 3.4.1 En préambule

Malgré le fait que le taux de concentration de molybdène dans Btram est plus de deux fois supérieure (3,2 mg/kg) à la valeur maximale détectée par le programme RQMS dans la région Île-de-France (1,5 mg/kg) ce dernier reste relativement faible et l'équipement à notre disposition n'est pas adapté pour sa détection (ICP-AES, DRX, fluorescence X). La concentration de l'élément dans les échantillons est donc nécessaire afin de faciliter son analyse et de déterminer sa spéciation.

Ainsi, différents types de fractionnements ont été expérimentés afin de concentrer des échantillons de Btram en molybdène, à savoir :

- *Le fractionnement granulaire.* Les éléments traces métalliques sont généralement localisés dans la fraction fine des matériaux. Ainsi, si cela se vérifie pour Btram et plus particulièrement pour le molybdène, il suffirait d'une coupe granulométrique afin de pouvoir concentrer notre échantillon en molybdène. Pour ce faire, une coupe granulométrique à 100 µm a été effectuée par tamisage à sec sur un échantillon de Btram.
- *Le traitement thermique,* consiste à calciner le matériau. En effet, comme évoqué précédemment, Btram est un matériau essentiellement calcaire et une calcination de ce dernier à 850 °C permettrait une réduction de matière par élimination du CO<sub>2</sub> et concentrant ainsi l'échantillon via l'élimination des carbonates.
- *Le fractionnement chimique,* est la méthode de fractionnement la plus répandue dans la littérature notamment via l'extraction séquentielle. Développée initialement par (Tessier et al. 1979) elle a pour but d'identifier les éléments traces en fonction de la phase minéralogique dont ils sont issus. Il s'agit de l'utilisation successive de réactifs de plus en plus agressifs qui solubilisent ou dissolvent un type ciblé de composés dans le matériau (carbonates, oxy-hydroxyde, matière organique...) qui permettent d'identifier et de mesurer la concentration des polluants dans ces différentes phases à l'aide de dispositifs analytiques tels que la DRX, FX, ... sur les différents réactifs et les échantillons restants après l'attaque.

#### 3.4.2 L'extraction séquentielle

Concernant le fractionnement chimique, ce sont plusieurs méthodes qui ont été expérimentées en plus du protocole de (Tessier et al. 1979) comme par exemple, le protocole de (Rauret et al. 1999). Ce protocole est en fait, une révision du protocole (Ure 1991) établie par le BCR (Community Bureau of Reference) qui visait à standardiser l'extraction séquentielle afin que les comparaisons entre les laboratoires soient possibles. Puis, le dernier protocole d'extraction séquentielle testé, fut celui développé par (Alvarez et al. 2005) qui avaient pour objectif d'appliquer et d'adapter l'extraction séquentielle à un sol calcaire qui pourrait donc s'avérer plus efficace pour Btram.



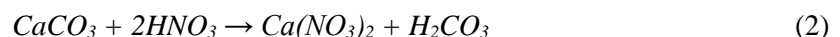
Le principe de l'extraction séquentielle consiste en l'emploi d'une solution « d'attaque » qui a pour but d'extraire les métaux lourds d'une phase minéralogique ciblée par dissolution de cette dernière. Ce procédé sera répété successivement en remplaçant la solution par une autre à l'agressivité supérieure suivant la phase ciblée. Ainsi, les métaux qui sont relargués dans les phases d'extraction initiales sont ceux dont les liaisons avec la matrice du matériau sont les plus faibles. Ce qui les rendent potentiellement plus polluants que ceux relargués vers la fin du processus du fait qu'ils sont plus facilement disponibles et donc potentiellement mobiles dans la nature. Selon le protocole originel élaboré par (Tessier et al. 1979), elle est composée de 5 attaques différentes permettant d'obtenir les fractions suivantes :

- i. La fraction échangeable est obtenue à pH 7 avec l'utilisation de chlorure de magnésium ( $MgCl_2$ ). Grâce à cela, il est possible d'obtenir les métaux fixés/adsorbés à l'argile, aux oxy-hydroxydes de Fe et de Mn ainsi qu'à la matière organique.
- ii. La fraction acido-soluble est obtenue à pH 5 et à l'aide d'acétate de sodium ( $CH_3COONa$ ). Avec ce réactif, il est possible d'extraire les métaux lourds fixés sur les phases solubles en milieu acide comme par exemple les éléments carbonatés.
- iii. La fraction réductible est obtenue à pH 2 à l'aide d'hydroxylamine ( $NH_2OH$ ,  $HCl$ ) vise à dissoudre les phases vulnérables au phénomène de réduction telles que les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn d'autant plus que la sélectivité sur les oxydes de magnésium est meilleure.
- iv. La fraction oxydable elle aussi à pH 2 est obtenue à grâce à un mélange d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ), d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) et d'acétate d'ammonium ( $CH_3COONH_4$ ) permettant d'extraire les métaux lourds fixés aux phases oxydables, c'est-à-dire, principalement la matière organique et les sulfures.
- v. La fraction résiduelle qui, comme son nom l'indique, consiste à dissoudre les minéraux restants et qui ont résisté aux précédentes solutions d'attaques. Elle y regroupe généralement des minéraux tels que le quartz ou des feldspaths. Pour cela, un mélange d'acides fluorhydrique ( $HF$ ) et perchlorique ( $HClO_4$ ) est utilisé.

Cependant, la principale fraction constitutrice de Btram étant une phase calcaire elle est la phase ciblée en priorité par l'extraction séquentielle et donc, seules les premières étapes d'extraction axées sur les carbonates ont été réalisées pour tous les protocoles testés et cités (par exemple pour le protocole de Tessier détaillé ci-dessus, cela représente les deux premières attaques). Il sera ainsi possible de vérifier si des éléments traces et en particulier le molybdène sont présents dans cette phase calcaire ou si - au contraire - sa spéciation y est moindre comme évoqué par (Reddy and Gloss 1993).

### 3.4.3 L'extraction à l'acide nitrique

Suite à l'expérience acquise via l'extraction séquentielle, il a été décidé de pousser le concept de l'extraction en se focalisant uniquement sur la phase calcaire du matériau. Pour cette raison, un protocole a été développé en interne afin d'obtenir une extraction efficace et adaptée à notre Btram. Pour cela, la concentration en ion  $H^+$  nécessaire à la totale dissolution de la calcite ( $CaCO_3$ ) de notre matériau a été calculée suivant l'équation :



Etant donné que Btram est essentiellement calcaire, il a été décidé de fixer le ratio L/S de l'attaque à 200 afin que l'extraction ne soit pas trop agressive et n'endommage pas les autres phases du matériau. La concentration de la solution d'attaque a été fixée à 0,1 mol/L d'acide nitrique dans un volume d'eau distillé puis l'échantillon est placé dans la solution et mis sous agitation pendant trois heures à l'aide d'un malaxeur à pale comme sur la Figure 2-10.



Des analyses via ICP-AES sont faites par la suite sur les lixiviats et sur la phase solide après une « digestion » de l'échantillon restant (préalablement séché dans une étuve à 40 °C) via une attaque combinée à l'eau régale et aux micro-ondes. Le but étant ici d'identifier si le molybdène est relargué dans la solution acide ou qu'il est resté dans la fraction solide. Ainsi, en ayant totalement dissous le calcaire de Btram, et si le molybdène n'est pas fixé dans cette dernière, alors sa concentration dans l'échantillon après l'attaque aura logiquement augmentée permettant ainsi, par la même occasion de faciliter sa détection. L'échantillon post-extraction sera ainsi nommé : « Btram concentrée ».

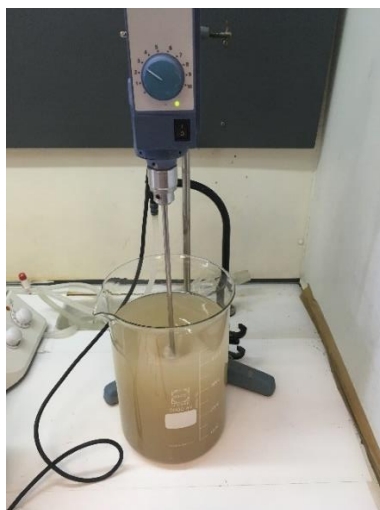


Figure 2-10 : Malaxeur à pales utilisé pour l'extraction à l'acide nitrique

#### 3.4.4 Analyses au synchrotron

En raison de la faible teneur en molybdène dans l'échantillon de départ, des moyens analytiques plus poussés ont été rapidement envisagés et notamment le recours à la spectroscopie d'absorption des rayons X.

En effet, outre les moyens analytiques « classiques » qui sont à disposition, il a été possible de soumettre les échantillons (brut et concentré) à des analyses au synchrotron pour le molybdène de Btram. Ainsi, les spectres XANES (pour X-ray Absorption Near-Edge Structure) aux seuils K du molybdène (Mo) à 20 000 eV ont été mesurés respectivement sur les échantillons de Btram (et Btram concentrée) sur la ligne SAMBA du Synchrotron de SOLEIL. La ligne SAMBA fut équipée d'un détecteur Si Drift (SDD) 4 éléments qui permet d'isoler les pics de fluorescence correspondant à l'émission de chaque élément recherché. Deux types d'analyses ont été menés.

Premièrement, un monochromateur est placé en énergie au-dessus du saut de seuil de l'élément observé à savoir : 21 000 eV pour le molybdène (seuil K à 20 000 eV). A ce niveau d'énergie, les éléments recherchés émettent de la fluorescence ainsi que tous les autres éléments à transitions électroniques d'énergies inférieures (jusqu'au calcium) présent dans l'échantillon. Un spectre MCA (pour analyseur multi-channels) est alors enregistré par le détecteur SDD pendant 60 secondes permettant une analyse qualitative (la position en énergie de chaque pic de fluorescence dans le spectre MCA est caractéristique de l'élément) et semi-quantitative (grâce aux dimensions des pics).

Le second type d'analyse consiste en la mesure des spectres XANES aux seuils K des éléments observés et dont les valeurs sont par la suite comparées à des spectres obtenus sur des échantillons « de références » ou sur de précédentes études permettant d'évaluer le degré d'oxydation de l'élément. Les scans sont réalisés avec des pas en énergie très courts et un temps de comptage élevé pour optimiser les analyses XANES.

Pour effectuer ces analyses, les échantillons sont broyés au broyeur planétaire dans un bol en carbure de tungstène (afin d'éviter toute pollution) et 250 mg de poudre sont placés dans un pastilleur de 10 mm de diamètre et pressés à 5 tonnes. Les pastilles sont ensuite scellées avec du scotch Kapton puis refroidit à -253 °C dans un cryostat à hélium liquide. Cette température est d'ailleurs maintenue durant l'analyse afin de ne pas dégrader les échantillons suite à leurs expositions aux rayons X.

## 4 Essais de validation de traitement

Une fois la caractérisation des matériaux faites, des traitements sur ces derniers sont nécessaires afin d'apporter les caractéristiques mécaniques suffisantes pour un usage en couche de forme, mais également d'inertier les différents contaminants identifiés pour que l'usage de ces matériaux soit sans risque pour l'environnement.

### 4.1 Essais mécaniques

Pour rappel, les essais mécaniques du programme d'essai consistent en une mesure de la résistance à la compression des éprouvettes sur plusieurs échéances (7, 14, 28 et 60 jours), le comportement à l'immersion (également mesuré via un essai de compression) et la résistance à la traction indirecte avec détermination du module d'élasticité (également à plusieurs échéances : 7, 28, 92, 180 et 360 jours).

#### 4.1.1 Confection des éprouvettes

Ainsi, afin de pouvoir quantifier les performances mécaniques des matériaux traités, il est nécessaire de confectionner des éprouvettes adaptées à ces essais, notamment en suivant la norme :

- **NF EN 13286-53 de mai 2005** : Mélanges traités et mélange non traités aux liants hydrauliques. Partie 53 : Méthode de confection par compression axiale des éprouvettes de matériaux traités aux liants hydrauliques

Les éprouvettes sont confectionnées aux valeurs de l'optimum Proctor déterminés en suivant le protocole détaillé dans le paragraphe 3.1.4 du chapitre 2 pour chaque matériau avec 8 % de liant. Etant donnée la teneur en eau élevée des matériaux mis à disposition, un abaissement de cette dernière a préalablement été nécessaire en laboratoire (via un étuvage et/ou un séchage à l'air libre) afin de se placer légèrement en-dessous de la valeur à l'optimum Proctor. Ainsi, lors de la confection des éprouvettes de matériau traité, un ajustement de la teneur en eau (via un ajout) sera réalisé afin de se placer à la valeur de l'optimum Proctor.

Cependant, les dimensions de ces éprouvettes diffèrent suivant s'il s'agit d'un essai de compression (détermination et évolution de la traficabilité du matériau ainsi que le comportement à l'immersion) et les essais de traction avec détermination du module d'élasticité. Ainsi, pour les essais de compression simple, ce sont des éprouvettes de dimension Ø5h10 cm à 98,5 % de compacité qui ont été réalisées et des éprouvettes de Ø5h5 cm à 96 % de compacité pour les essais de traction et de module.

Pour confectionner ces éprouvettes, la masse du matériau traité (toujours à l'optimum Proctor) est déterminée en fonction du volume du moule (Ø5h10 ou Ø5h5 cm) puis placé dans ce dernier en une seule fois. Le matériau est ensuite compacté dans le moule à l'aide de piston et d'une presse le tout à vitesse contrôlée comme illustré sur la Figure 2-11. Une fois la phase de compression terminée et maintenue pendant environ 10 secondes, les éprouvettes sont démoulées à l'aide, une fois encore, d'un autre type de piston, d'une entretoise (de hauteur supérieure à celles de l'éprouvette) et de la presse. Le démoulage des éprouvettes se fait également à vitesse contrôlée afin d'éviter de fragiliser leurs structures

suite à un démoulage trop brutal. Le processus de démoulage et les deux types d'éprouvettes ( $\text{Ø}5\text{h}10$  ou  $\text{Ø}5\text{h}5$  cm) en triplicat sont illustrés sur la Figure 2-12.



Figure 2-11 : Différentes étapes de confection des éprouvettes



Figure 2-12 : Processus de démoulage d'éprouvette à la presse et triplicat des 2 types d'éprouvettes

Une fois les éprouvettes confectionnées, elles sont référencées suivant : le matériau, le traitement (liant + dosage) l'essai mécanique (compression, compression-immersion ou traction et module) ainsi que l'échéance (planification pour les écrasements) et leur numéro (car elles sont réalisées en triplicat) avant d'être placées dans des étuis étanches comme sur la Figure 2-13 pour avoir des conditions de conservation optimale (en limitant ainsi, la dessiccation de l'éprouvette).



Figure 2-13 : Étuis étanches empêchant la dessiccation des éprouvettes (respectivement pour les éprouvettes Ø5h10 et Ø5h5 cm)

#### 4.1.2 Protocoles de conservation des éprouvettes

A noter que pour chaque essai et pour chacune des échéances, les éprouvettes sont confectionnées en triplicat (comme sur la Figure 2-12) ce qui représente un volume de matériaux et une quantité d'éprouvettes de 30 unités pour chaque traitement expérimenté, sans prendre en compte l'attente des échéances à long terme qui pourrait s'avérer être inutile si le traitement expérimenté n'est pas efficace.

C'est pour éviter cette perte éventuelle de temps et de matériau que deux protocoles distincts de conservation des éprouvettes ont été pratiqués pour la détermination des performances mécaniques :

- En premier lieu, une conservation en étuis étanches pendant 7 jours à 40 °C en étuve (protocole interne EIFFAGE) nommé le protocole « accéléré ».
- Puis une conservation « normalisée » en étuis étanches à 20 °C et 90 % d'hygrométrie (HR) jusqu'à l'échéance d'écrasement.

Le mode de conservation accéléré (7 jours à 40 °C) permet de statuer rapidement sur la pertinence d'un liant et d'un dosage avant de confectionner l'intégralité des 30 éprouvettes du programme d'essai et qui seront conservées en conditions normalisées (20 °C et 90 % de HR). Ce mode de conservation représente en quelque sorte « un pré-test » du liant qui permet une hydratation accélérée de ce dernier grâce à la température de conservation (40 °C). Dans le cas où un traitement ne passe pas cette étape, sa formulation est modifiée et à nouveau testée. Les conditions permettant de valider le « pré-test » étaient d'avoir, après 7 jours en hydratation accélérée, une résistance à la compression supérieure à 1 MPa et une classification à minima en zone 3 dans l'abaque de la norme NF P 94-102-1. Si les performances sont atteintes lors du pré-test alors, l'ensemble des éprouvettes du programme d'essai peuvent être confectionnées et conservées suivant le mode de conservation « normalisé » (soit 20 °C et 90 % HR).

Concernant les essais de compression en immersion, leur échéance est fixée à 60 jours, cependant, le mode de conservation ne sera pas identique tout au long de cette période. En effet, durant les 28 premiers jours, les éprouvettes suivent le mode de conservation normalisé (20 °C et 90 % de HR) mais après cette période et pendant encore 32 jours, les éprouvettes sont retirées de leurs étuis et placées



en immersion totale dans un volume d'eau à 20 °C de température et seront par la suite écrasées suivant le même protocole que pour la résistance en compression.

#### 4.1.3 Le programme d'essai

Une fois le traitement validé par le test à hydratation accélérée, le programme d'essai peut être lancé et consiste notamment en plusieurs essais mécaniques à différentes échéances et au mode de conservation normalisé, à savoir :

- Pour les essais de compression  $R_c$ , les échéances sont : 7, 14, 28, 60 et 60i jours (« i » désignant les éprouvettes testés en immersion)
- Pour les essais de traction avec détermination du module ( $R_{tb}/E$ ) : 7, 28, 90, 180 et 360 jours.

Ainsi, les protocoles pour les essais de compression simple ( $R_c$ ) sur les éprouvettes Ø5h10 cm à 98,5 % de compacité visée et de traction indirecte avec détermination du module ( $R_{tb}/E$ ) sur des éprouvettes Ø5h5 cm à 96 % de compacité visée sont réalisées systématiquement en triplicat suivent les normes :

- **NF EN 13286-41 de juillet 2003** : Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques. Partie 41 : Méthode d'essai pour la détermination de la résistance à la compression.
- **NF EN 13286-42 et -43 (§5) de septembre 2003** : Mélanges traités aux liants hydrauliques. Partie 42 : Détermination de la résistance à la traction indirecte. Partie 43 - §5 : Détermination du module d'élasticité (traction indirecte).

*A noter que ce sont ces protocoles qui ont été également employés pour les essais à hydratation accélérée.*

Pour les essais de compression, le principe consiste à appliquer une force verticale sur l'éprouvette à l'aide d'une presse hydraulique comme illustrée sur la Figure 2-14 jusqu'à la ruine de cette dernière.



Figure 2-14 : Essai de résistance à la compression sur une éprouvette Ø5h10

Quant à la valeur de résistance à la traction, cette dernière a été obtenue par l'essai de traction indirecte. Cet essai consiste à appliquer un effort de compression diamétrale sur les éprouvettes Ø5h5 et qui va permettre d'obtenir la valeur de résistance en traction indirecte (notée  $R_{tb}$ ). Cependant, et afin de pouvoir classer le matériau traité selon l'abaque de la norme NF P 94-102-1, c'est la valeur de résistance en traction directe (notée  $R_t$ ) qui est nécessaire, mais cette dernière peut être obtenue par le calcul :

$$R_t = 0,8 * R_{tb} \quad (3)$$

Durant l'essai de traction indirecte qui permet d'obtenir la valeur  $R_{tb}$ , des capteurs sont également placés en contact diamétral de l'éprouvette, comme illustré sur la Figure 2-15 et permettent ainsi, d'obtenir le module d'élasticité (noté  $E$ ) du matériau traité, qui est également nécessaire dans la classification du matériau selon l'abaque de la norme NF P 94-102-1.

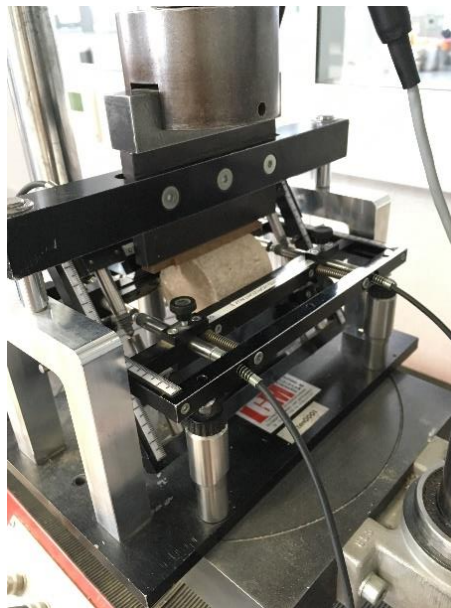


Figure 2-15 : Essai de résistance en traction indirect et détermination du module d'élasticité ( $R_{tb}/E$ )

## 4.2 Essais environnementaux

Outre l'amélioration des performances mécaniques des matériaux, le traitement doit également avoir un effet inertant sur les éléments excédentaires.

Ainsi, des essais de lixiviation font également partie du programme d'essai et sont réalisés à certaines échéances sur les éprouvettes après écrasement ( $R_c$  ou  $R_{tb}/E$  en fonction de l'échéance). Le fait de réaliser des analyses environnementales sur plusieurs échéances permet d'observer les effets d'inertage des différents liants à court et plus long terme. Pour cela, après écrasement aux échéances de 7 jours (à 20 °C mais également à 40 °C après essais accélérés), 28, 90 et 360 jours, les éprouvettes sont concassées à 10 mm puis placées en étuve à 40°C jusqu'à masse constante, dans le but de stopper toutes réactions d'hydratation. Une fois l'hydratation stoppée, les échantillons peuvent être lixiviés selon la norme NF EN 12457-4 détaillé précédemment dans le paragraphe 3.3.1 du chapitre 2 et avec des analyses semblables à celles réalisées sur matériaux bruts (ICP-AES, chromatographie ionique, etc.).

## 5 Bilan sur les matériaux et la méthodologie

Les matériaux mis à disposition par l'entreprise Eiffage ont été introduit. Ainsi, le premier matériau est la boue d'excavation Btram, qui provient des travaux réalisés en 2014 sur la ligne de tramway T6 (en région parisienne). Le sédiment marin GPMD provient, comme son nom l'indique, du Grand Port Maritime de Dunkerque. Ces deux matériaux ont déjà fait l'objet d'études préliminaires par l'entreprise Eiffage contrairement au troisième et dernier matériau investigué dans ces travaux : le sédiment VNF. En effet, ce sédiment fluvial provient de l'écluse de la Denain et a été livré directement après son dragage pour cette étude.

L'objectif de ces travaux de thèse consiste à valoriser ces matériaux pour qu'ils soient utilisés dans la réalisation de couches de forme de chaussée. Pour ce faire, ces travaux ont suivi une méthodologie qui peut se diviser en trois axes :

- Premièrement, une caractérisation sur le plan géotechnique, physico-chimique et environnemental a été réalisée sur chacun des matériaux. L'objectif étant d'évaluer le potentiel de valorisation des matériaux en techniques routières et également de s'assurer que leurs utilisations ne soit pas préjudiciable pour l'environnement.
- En fonction de ces résultats, des traitements vont être choisis/formulés afin de mener une double action : Apporter aux matériaux les performances mécaniques nécessaires pour un usage en couche de forme et assurer l'innocuité environnementale des matériaux traités en inertant les éléments susceptibles d'être relargués.
- Enfin, une fois les traitements définis, ces derniers sont d'abord prétestés afin de s'assurer l'efficacité du traitement. Si les résultats sont jugés satisfaisant, un programme d'essai est lancé afin de mesurer les performances mécaniques et environnementales sur plusieurs échéances et de déterminer si le matériau traité respecte les critères pour être valorisé en couche de forme.

Ainsi, dans le chapitre 3 seront présentés les résultats des essais de caractérisation réalisés sur les matériaux bruts. Enfin, dans le chapitre 4 seront détaillés les traitements appliqués sur les matériaux bruts ainsi que leurs influences sur les comportements mécanique et environnemental des matériaux traités.



# Chapitre 3 : Caractérisation des matériaux

---

Avant d'envisager une quelconque valorisation des matériaux, il est nécessaire d'avoir au préalable une identification adéquate de ces derniers. Comme évoquée dans le chapitre 2, la caractérisation des matériaux bruts a été réalisée sur plusieurs plans à savoir : géotechnique, physico-chimique et environnemental.

## 1 Caractérisation géotechnique

Dans l'optique d'une valorisation en technique routière des matériaux et donc de déterminer leur potentiel de valorisation, des essais de caractérisation géotechnique ont été menés selon le guide de terrassement routier (GTR 2000). Pour cela, il était nécessaire de connaître au moins la granulométrie et la capacité d'adsorption de bleu de méthylène.

### 1.1 Analyses granulométriques

#### 1.1.1 Tamisage à sec

Des analyses granulométriques ont donc été effectuées sur les trois matériaux par tamisage à sec après lavage (selon la norme NF P 94-056 de mars 1996) pour des diamètres de granulats allant de 31,5 mm jusqu'à 80  $\mu\text{m}$ , puis une analyse par granulométrie laser est faite pour la fraction inférieure à 80  $\mu\text{m}$  jusqu'à 0,04  $\mu\text{m}$ .

#### 1.1.2 Granulométrie de Btram

Le résultat des différentes analyses granulométriques effectuées sur Btram est répertorié sur la Figure 3-1. Après le retrait de certains gros éléments présents dans le matériau, celui-ci est passé dans une colonne de tamis dont la courbe granulométrique (de 31,5 mm à 80  $\mu\text{m}$ ) est illustrée en rouge dans la Figure 3-1. Quant à la fraction fine ( $\varnothing < 80 \mu\text{m}$ ) ainsi quantifiée à 46 %, elle fut mesurée via une granulométrie laser et est représentée en vert sur la figure. Ces deux courbes mises bout à bout donnent une allure linéaire correspondant à un squelette granulaire complet comme il est notamment démontré par la courbe différentielle.

En effet, la courbe différentielle de la granulométrie de Btram (en bleu) permet d'observer l'homogénéité du squelette granulaire ou, au contraire si une dimension de grain est plus représentée que les autres dans le matériau. Concernant Btram, l'absence de pic prononcé dans la courbe différentielle traduit cette homogénéité ce qui, dans l'objectif d'une valorisation en couche de forme est une base positive.

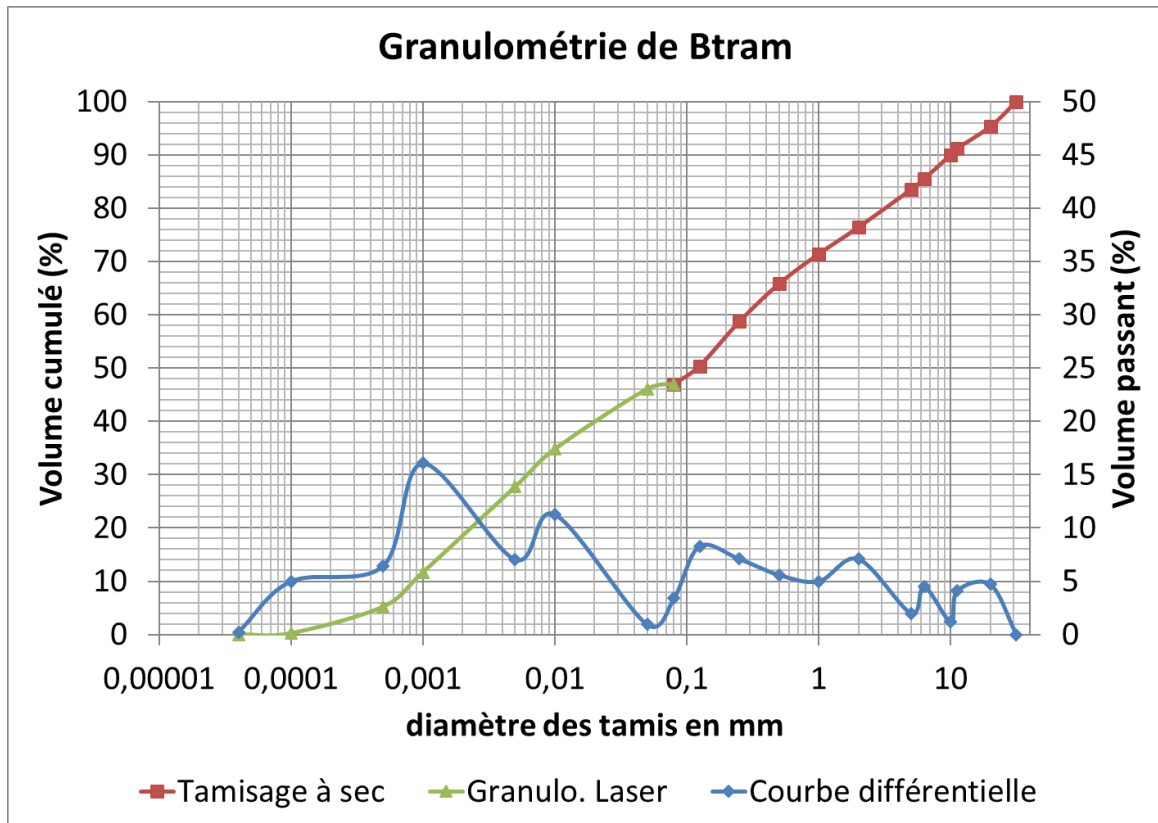


Figure 3-1 : Résultats des analyses granulométriques de Btram

### 1.1.3 La granulométrie de GPMD

Les résultats des analyses pour le sédiment marin GPMD seront représentés de la même façon que pour Btram à la différence que le sédiment présente une granulométrie plus fine que le MATEX. En effet, comme représentée dans la Figure 3-2, la courbe granulométrique pour les granulats de diamètres supérieurs à 80  $\mu\text{m}$  est bien plus « tassée » traduisant l'absence de gros éléments dans le squelette granulaire du matériau. Cependant, une rupture de pente apparaît pour le tamis de 125  $\mu\text{m}$  et qui est également illustrée par la courbe différentielle avec un pic pour ce diamètre de 42 %. Concernant la fraction fine, elle semble plutôt homogène sans trop de disparité entre 80 et 1  $\mu\text{m}$ .

En vue de la rupture de pente assez conséquente et l'absence de granulats de plus grandes dimensions, la granulométrie du matériau ne présente pas des caractéristiques optimales pour une valorisation en techniques routières (absence de squelette granulaire continu).

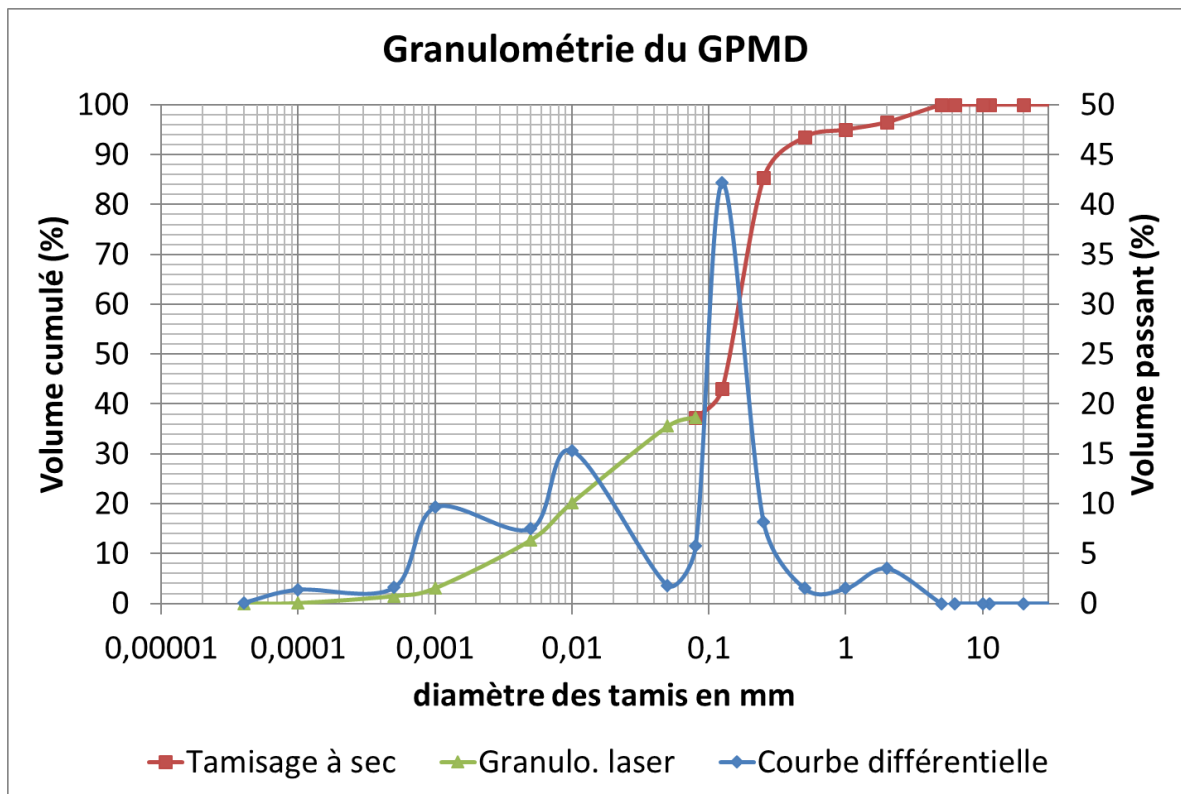


Figure 3-2 : Résultats des analyses granulométriques de GPMD

#### 1.1.4 La granulométrie de VNF

Concernant le sédiment fluvial, ce dernier, comme illustré sur la Figure 3-3 est encore plus fin que les matériaux précédents. Il possède une fraction fine représentant près de 82 % du squelette granulaire et une absence de granulat de diamètre supérieur ou égal à 5 mm. Ainsi, plus de 45 % du matériau est composé de granulats de dimensions entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Ainsi, le squelette granulaire du sédiment est essentiellement composé d'éléments fins et notamment d'une fraction granulaire assez restreinte ce qui risque de s'avérer problématique pour une valorisation en technique routière.

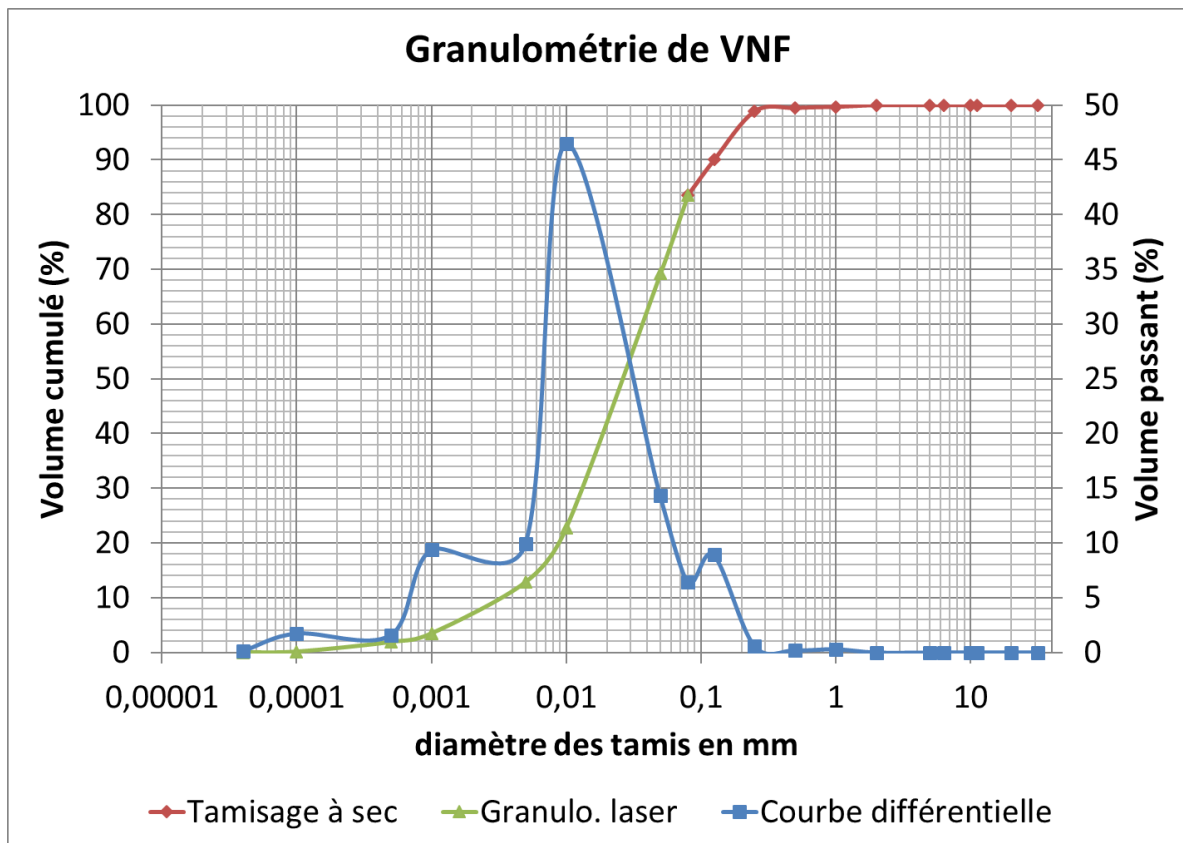


Figure 3-3 : Résultats des analyses granulométriques de VNF

### 1.1.5 Bilan des proportions du squelette granulaire

Afin de pouvoir juger la granulométrie des matériaux, un bilan des proportions (représenté dans le Tableau 3-1) a été réalisé pour la fraction fine obtenue via la granulométrie laser et sur la fraction supérieure obtenue par tamisage à sec.

Tableau 3-1 : Bilan des fractions granulométriques des matériaux

Fractions	Normes	Unité	Btram	GPMD	VNF
$\phi < 1 \mu\text{m}$	NF 13320-1	%	11,7	3,1	3,5
$1 \mu\text{m} < \phi < 80 \mu\text{m}$	NF 13320-1	%	35,3	34,2	80,1
$\phi < 80 \mu\text{m}$	NF 13320-1	%	47	37,3	83,6
$\phi > 80 \mu\text{m}$	NF P94-056	%	53	62,7	16,4
$\phi < 2 \text{ mm}$	NF P94-056	%	76,4	96,5	100
$\phi < 50 \text{ mm}$	NF P94-056	%	100	100	100
$D_{\text{max}}$	NF P94-056	mm	20	2	1

Comme représenté sur le Tableau 3-1, le sédiment VNF a une forte proportion fine avec une fraction «  $1 \mu\text{m} < \phi < 80 \mu\text{m}$  » de plus de 80 % alors qu'elle est seulement à 35,3 et 34,2 % pour respectivement, la boue Btram et le sédiment GPMD.

En revanche, concernant les particules les plus fines ( $\phi < 1 \mu\text{m}$ ) c'est la boue d'excavation la plus riche avec près de 11,7 % de son squelette granulaire alors que pour les deux sédiments, cette proportion n'excède pas les 3,5 %. Globalement, concernant la fraction fine ( $\phi < 80 \mu\text{m}$ ) c'est le

sédiment VNF le plus riche avec plus de 83 % suivi par Btram avec 47 % et le sédiment GPMD avec 37,6 %. A noter que selon la norme NF P1-300 du 1<sup>er</sup> septembre 1992, au-delà de 35 % de tamisât à 80 µm le comportement du matériau peut être assimilé à celui de sa fraction fine ce qui est le cas pour ces trois matériaux.

Cependant, la fraction inférieure à 2 mm est bien supérieure pour les deux sédiments avec 96,5 et 100 % pour GPMD et VNF alors que pour Btram elle atteint 76,4 % ce qui traduit bien la présence de gros éléments dans le squelette granulaire du MATEX et qui font défaut dans celui des sédiments. La norme NF P11-300 qualifie les matériaux avec plus de 70 % de passant à 2 mm de sol sableux (sols graveleux dans le cas contraire) ce qui est le cas pour ces matériaux.

En conclusion, le squelette granulaire de Btram semble être le plus adapté pour une valorisation en l'état quand ceux des sédiments risquent d'être plus problématiques et notamment pour le VNF avec son importante proportion de fines (supérieure à 80 %).

## 1.2 Capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Les résultats de l'essai VBS pour les trois matériaux sont référencés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Résultats des analyses VBS des matériaux

Fractions	Normes	Unité	Btram	GPMD	VNF
VBS	NF P 94-068	g/100g	0,5	1,2	1,9

Dans un premier temps, il est nécessaire de rappeler que cet essai est réalisé sur une fraction 0/2 mm du matériau ce qui, en vue de la finesse de leurs granulométries, ne devrait pas poser de souci de représentativité (notamment pour les sédiments).

Btram est donc le matériau avec la VBS la plus faible à savoir : 0,5 g/100g suivie par GPMD avec 1,2 g/100g et enfin VNF et ses 1,9 g/100g. En se référant à la norme NF P11-300, cela signifie que la boue d'excavation et le sédiment marin sont au-dessus du seuil fixé à 0,2 par la norme et qui désigne une sensibilité des matériaux à l'eau (sensibilité qui devrait être plus élevée pour GPMD que pour Btram, au vu de l'écart entre leurs VBS). Quant au sédiment VNF avec ces 1,86 g/100g, il dépasse le seuil des 1,5 étant la démarcation entre les sols sablo-limoneux et les sols sablo-argileux.

## 1.3 Classification GTR

Ainsi, à l'aide des précédents résultats de granulométrie et VBS des trois matériaux, il a été possible de les classer selon l'abaque du guide GTR (illustré précédemment dans la Figure 2-6) également présent dans la norme NF P11-300 et dont le résultat est présenté dans la Figure 3-4.

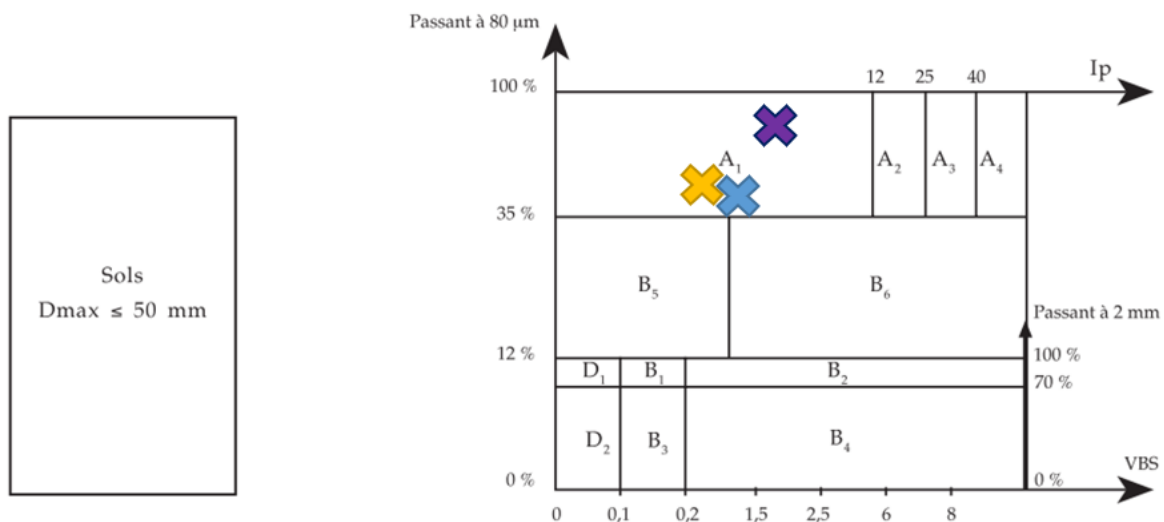


Figure 3-4 : Classification des matériaux selon l'abaque du guide GTR et de la norme NF P11-300

Premièrement, les trois matériaux ayant un  $D_{max}$  (dimension maximale des plus gros éléments présents dans les matériaux) inférieur à 50 mm, ils ont été classifiés dans le même abaque.

Ensuite, étant donné qu'ils ont tous les trois plus de 35 % de leurs granulométries inférieures à 80  $\mu\text{m}$ , ils sont donc de la classe A ce qui correspond à des sols fins selon la norme NF P11-300.

Afin de déterminer dans quelle sous-classe ils appartiennent en fonction de leur nature, le choix entre deux paramètres était possible, à savoir : l'indice de plasticité (IP) ou la VBS et c'est cette dernière qui a été choisie, comme le permet la classification. Ainsi, et étant donné que la VBS des trois matériaux n'excédait pas les 6 g/100g, ils ont été classifiés en  $A_1$  : désignant donc un sol fin, plus précisément des limons peu plastiques et peu argileux.

#### 1.4 La teneur en eau

Les résultats de la détermination de la teneur en eau pour les trois matériaux mis à disposition par Eiffage obtenus par étuvage et selon la norme NF EN 1097-5 sont présentés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Teneur en eau des matériaux

Analyses	Normes	Unité	Btram	GPMD	VNF
Teneur en eau	NF EN 1097-5	%	21,6	30,1	83,3

La teneur en eau du sédiment VNF est élevée étant donné que ce matériau a été prélevé récemment (contrairement aux autres matériaux) pour être immédiatement conditionné dans des seaux hermétiquement fermés conservant ainsi, les valeurs de teneur en eau du matériau directement après son dragage. En revanche, Btram étant une boue provenant du chantier de la ligne T6 datant de 2014 cette dernière ne possède pas la même teneur en eau d'un matériau en sortie de tunnelier (ce qui est la principale disparité entre Btram et une boue de tunnelier). Quant au sédiment GPMD, ce dernier a été préalablement placé en bassin de décantation après son dragage avant d'être stocké à terre par la suite expliquant ainsi cette faible teneur en eau comparé à son homologue fluvial.

#### 1.5 Le protocole Proctor

Les essais Proctor ont été réalisés sur les trois matériaux avec 8 % de liants afin d'avoir des valeurs les plus proches de l'optimum pour les différents dosages envisagés (6, 8 et 10 %) comme il a

été détaillé dans le paragraphe 3.1.4 du chapitre 2. Ces valeurs sont indispensables pour la confection des éprouvettes.

### 1.5.1 Optimum de Btram

La courbe de l'analyse Proctor normal sur Btram avec 8 % de Sidmix est présentée dans la Figure 3-5 avec pour résultat une densité sèche optimale de 1,73 Mg/m<sup>3</sup> pour une teneur en eau de 19,2 %. Un essai IPI est également fait à l'optimum avec pour résultat un IPI à 11,66 %.

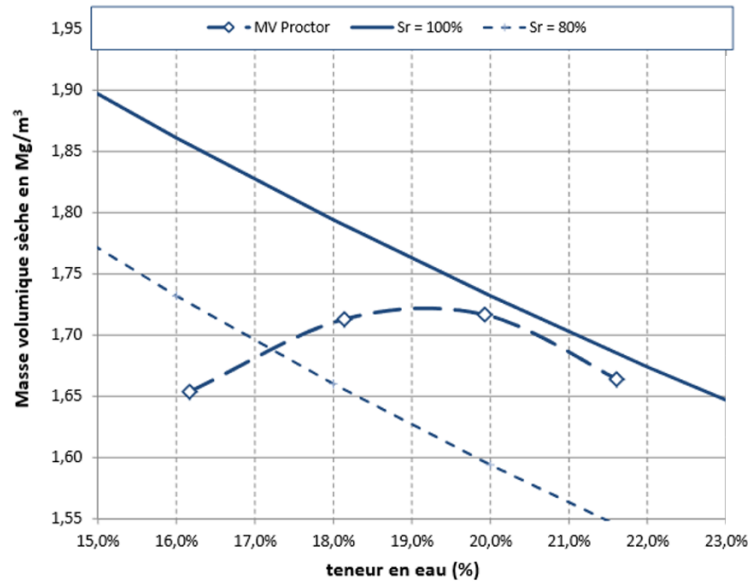


Figure 3-5 : Courbe Proctor normal de Btram + 8 % Sidmix

### 1.5.2 Optimum de GPMD

Les résultats à l'optimum Proctor de GPMD sont une densité sèche de 1,66 Mg/m<sup>3</sup> pour une teneur en eau de 18,5 % et un IPI de 6,51 %. La courbe de l'essai est illustrée dans la Figure 3-6. Pour des raisons pratiques interne au laboratoire, l'optimum Proctor du sédiment GPMD a été réalisé avec le liant CBR88 (contrairement au Sidmix® pour les autres matériaux) mais comme évoqué dans le paragraphe 3.1.4 du chapitre 2, cela n'a pas d'impact sur le résultat étant donné le faible écart de densité entre les liants.

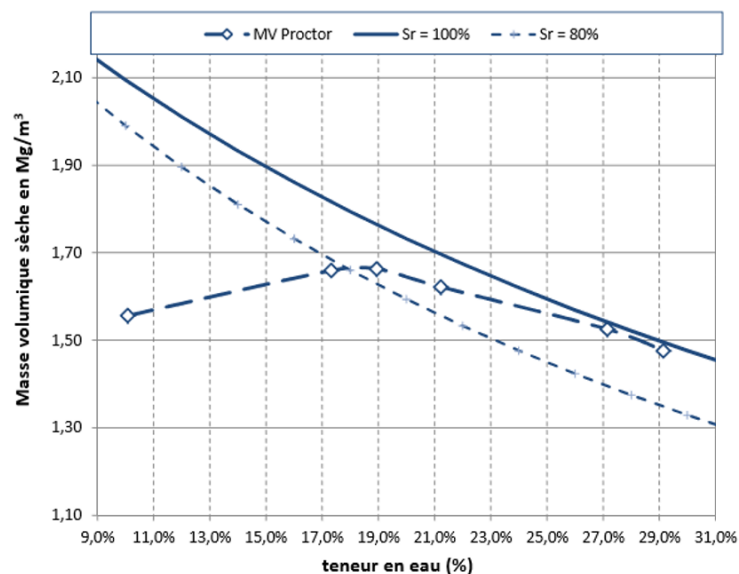


Figure 3-6 : Courbe Proctor normal de GPMD + 8 % CBR88



### 1.5.3 Optimum de VNF

La courbe de l'essai Proctor de VNF est représentée dans la Figure 3-7. La densité sèche optimale est la plus faible des trois matériaux avec  $1,47 \text{ Mg/m}^3$  pour une teneur en eau de 26 % et un IPI de 14,39 %.

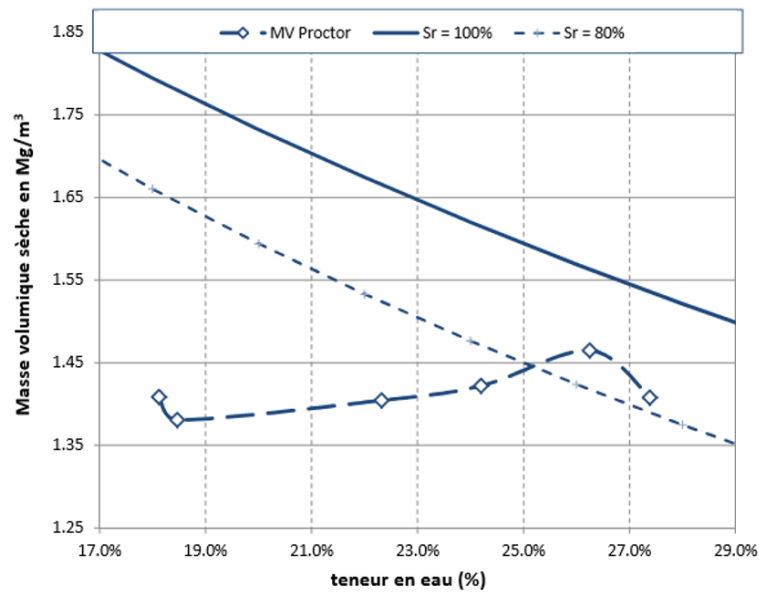


Figure 3-7 : Courbe Proctor normal du sédiment VNF + 8 % Sidmix

## 2 Caractérisation physico-chimique

Une fois le volet géotechnique terminé, c'est une caractérisation sur le plan physico-chimique qui a été menée afin de pouvoir quantifier les éléments constituant des trois matériaux ainsi qu'identifier leurs minéralogies. Les éléments traces métalliques et les composés organiques présents dans leurs matrices ont été également quantifiés.

### 2.1 Composition et minéralogie des matériaux

La caractérisation physico-chimique a donc commencé par des analyses par fluorescence X afin de pouvoir identifier et quantifier les éléments des matériaux.

**Tableau 3-3 : Pourcentage des éléments constitutifs des matériaux**

<b>Formule du composé</b>	<b>Btram</b>	<b>GPMD</b>	<b>VNF</b>
C*	10,2	2,9	1,3
O	50,0	49,9	52,1
Na	0,1	1,8	0,6
Mg	2,4	1,0	0,5
Al	0,7	3,8	5,2
Si	3,2	20,1	29,4
P	-	0,1	0,5
S	0,2	1,3	0,3
Cl	Traces	1,8	Traces
K	0,2	1,2	1,6
Ca	32,0	11,9	5,3
Ti	Traces	0,2	0,4
Cr	-	Traces	Traces
Mn	Traces	Traces	Traces
Fe	0,7	3,8	2,5
Cu	-	Traces	-
Zn	-	Traces	Traces
Br	-	Traces	-
Sr	0,1	Traces	Traces
Zr	-	Traces	0,1
Ba	-	Traces	Traces
Pb	-	Traces	Traces

Unité : %

\* valeur ATG

Traces <0,1%

Bouclage forcé à 100%

Les résultats de cette analyse pour les trois matériaux sont détaillés dans le Tableau 3-3. Les éléments majeurs constitutifs de Btram sont : le calcium (Ca), le silicium (Si) et le magnésium (Mn). Cependant, la présence de molybdène n'a pu être détectée. Pour les sédiments GPMD et VNF, les mêmes éléments majeurs sont identifiés mais, à des proportions différentes et propres à chaque sédiment : le silicium (Si), le calcium (Ca), l'aluminium (Al) et le fer (Fe). De plus, de nombreux éléments sont identifiés dans les sédiments traduisant une hétérogénéité de leur composition.

Le calcium est l'élément principal dans Btram avec 32 %, ce qui reflète bien sa nature de matériau calcaire, confirmé par les analyses DRX faites sur le matériau et dont le résultat est illustré sur la Figure 3-8.

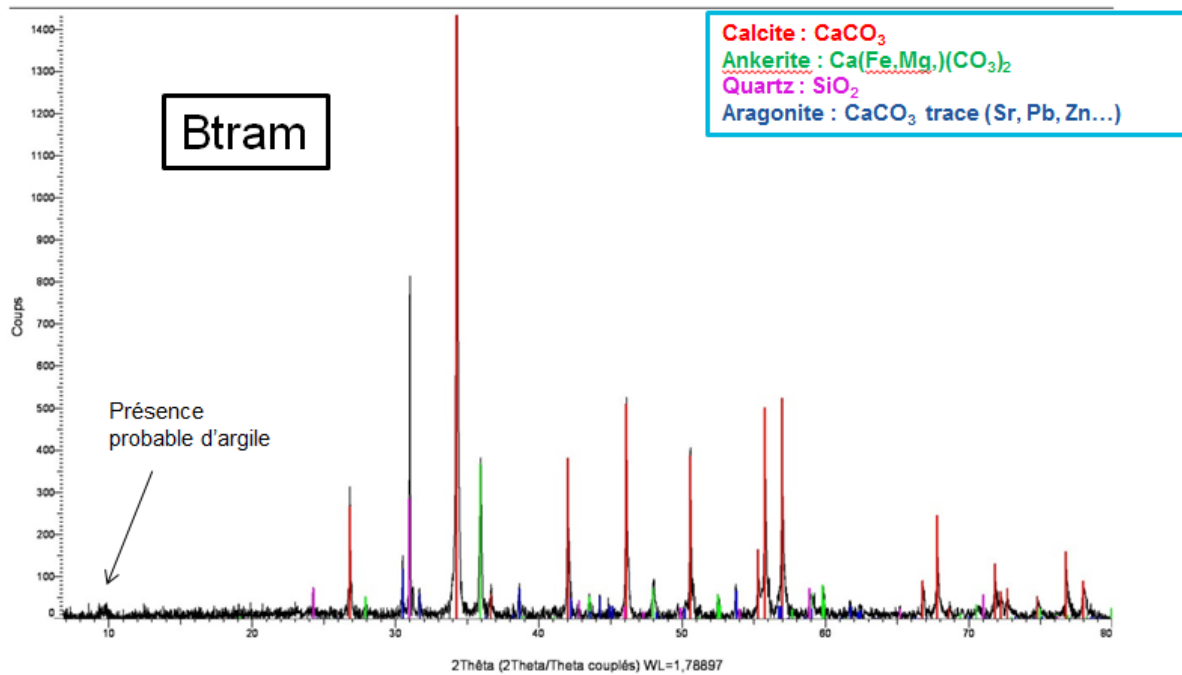


Figure 3-8 : Diffractogramme de Btram

Ainsi, Btram est un matériau essentiellement composé de calcite et de phases qui en sont des dérivés tels que l'ankérite et l'aragonite. Un pic de quartz a également été identifié ainsi qu'un large pic de très faible intensité qui doit correspondre à de l'argile, mais il reste minoritaire vis-à-vis des phases calcaires.

Le diffractogramme du sédiment GPMD est également représentée dans la Figure 3-9 et permet l'identification de phases principales (quartz et calcite) et les pics de plus faibles intensités correspondent à des phases mineures telles que la brushite, le microcline, l'albite, l'hématite, l'halite, la muscovite ou encore, l'akermanite traduisant un matériau à la composition hétérogène en lien avec sa composition chimique.

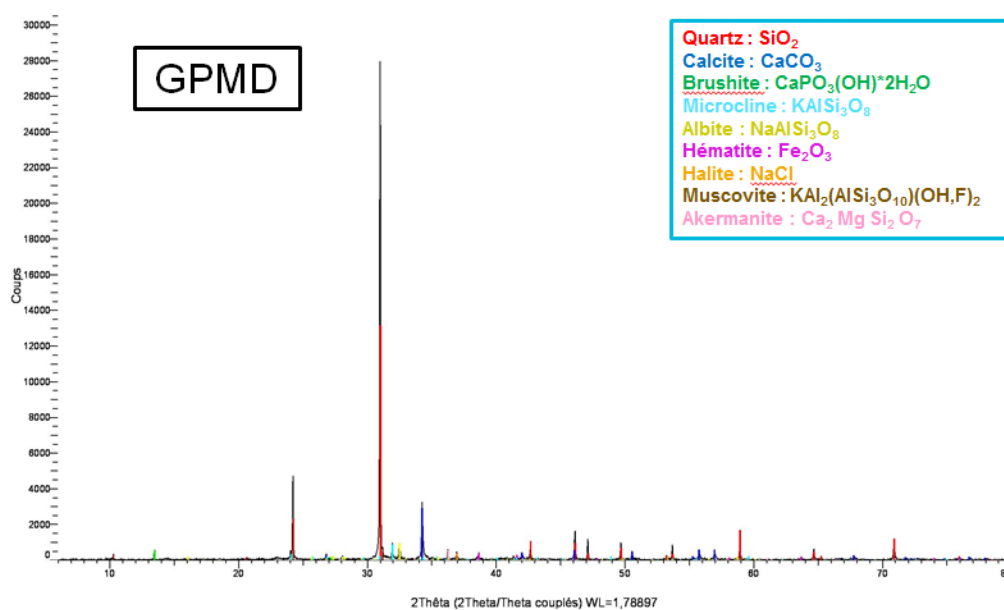


Figure 3-9 : Diffractogramme du sédiment GPMD

Pour le sédiment VNF, dont le diffractogramme est illustrée sur la Figure 3-10, les phases cristallisées majoritaires du sédiment VNF semblent être le quartz et la calcite avec d'autres phases minoritaires telles que le microcline et l'albite ainsi que la présence d'argile via la détection d'illite.

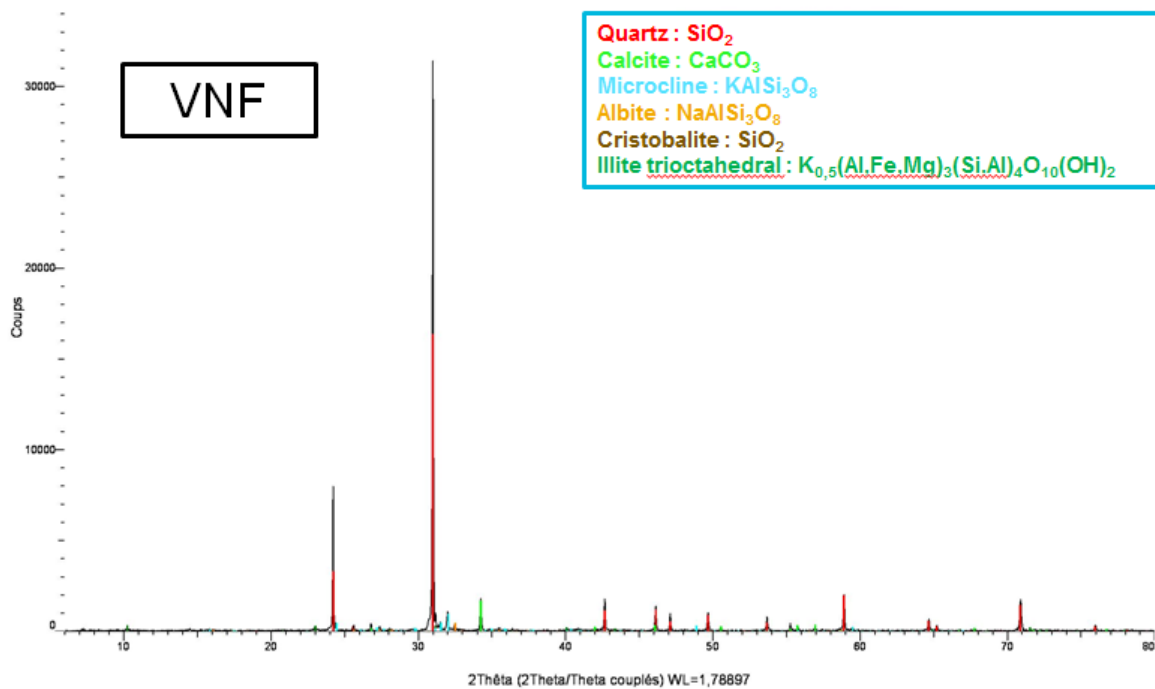


Figure 3-10 : Diffractogramme du sédiment VNF

Afin de pouvoir quantifier une partie de la minéralogie des matériaux, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées. Pour Btram, et comme illustré sur la Figure 3-11 aucune perte de masse significative n'est observée avant 600 °C. A partir de cette température et jusqu'à 800 °C a lieu une forte perte de masse qui correspond à un dégagement de CO<sub>2</sub> caractéristique de la décarbonation de la calcite (CaCO<sub>3</sub>). Cette perte massive de CO<sub>2</sub> (37 %) permet de calculer la proportion de calcite présente dans Btram à savoir : 84 %, ce qui va dans le sens des analyses précédentes et que le matériau est essentiellement composé de phases calcaires.

De légères pertes de masses sont constatées dans le sédiment GPMD de 150 à 500 °C sur la Figure 3-12. Elles correspondent à l'évaporation d'eau qui pourrait être liée à de la matière organique et éventuellement des traces d'argiles. En revanche, le pic qui correspond à la décarbonation de la calcite est de plus faible proportion (10,5 %) ce qui correspond à une teneur en calcite calculée d'environ 24 %.

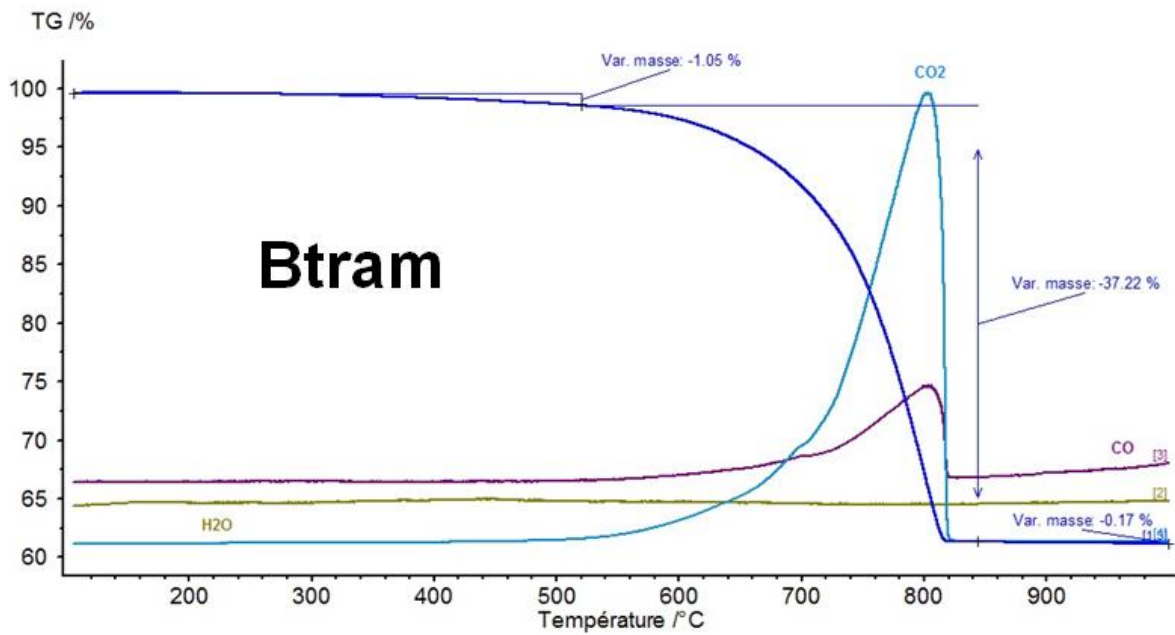


Figure 3-11 : Courbe ATG du Btram

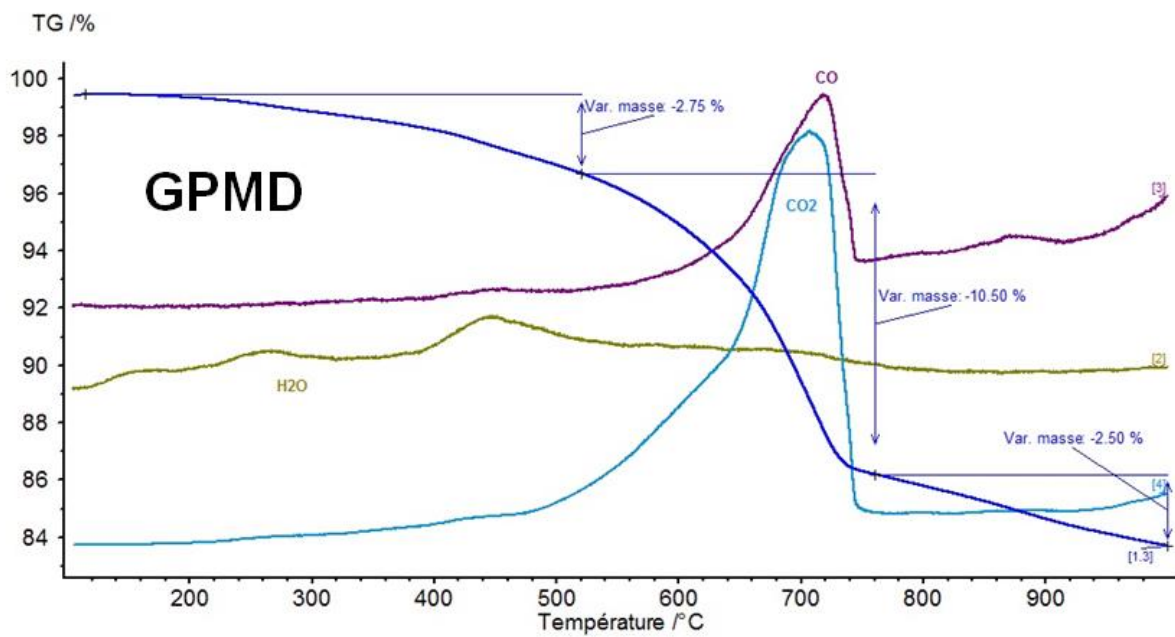


Figure 3-12 : Courbe ATG de GPMD

Pour le VNF, les pertes de masse constatées avant 600 °C sont encore plus importantes ce qui pourrait signifier une plus grande proportion de matières organiques dans le sédiment fluvial, quand la proportion de calcite est toujours plus basse (autour des 11 %) comme le montre la Figure 3-13.

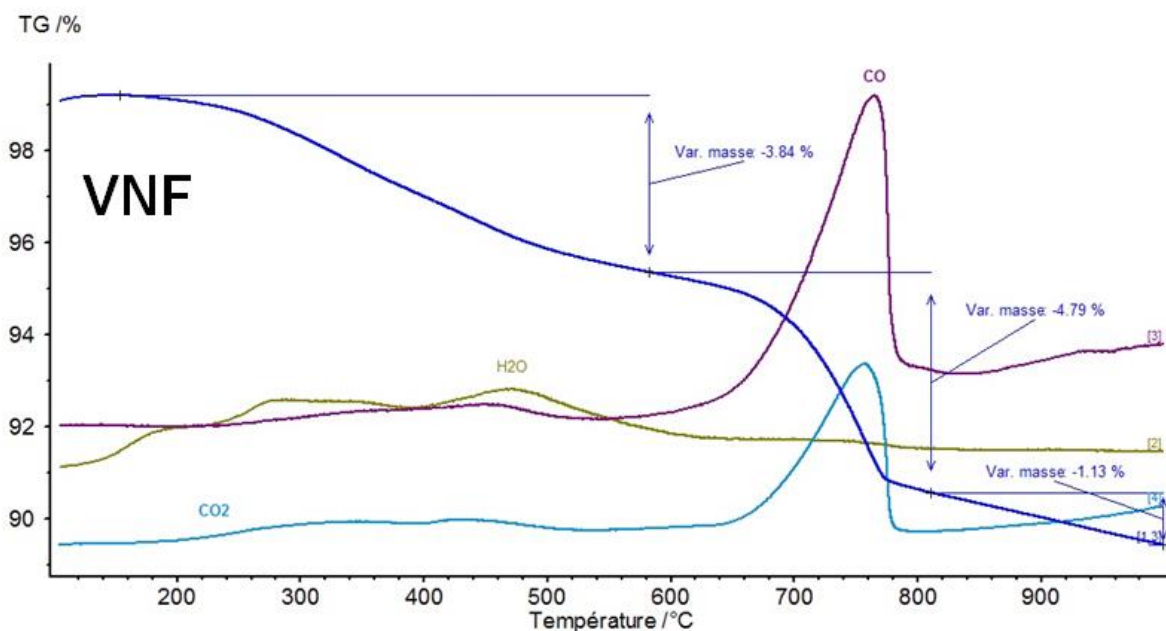


Figure 3-13 : Courbe ATG du VNF

Une fois la structure minéralogique des matériaux identifiée, une détermination des métaux totaux présent dans leur matrice a été effectuée via une digestion à l'eau régale par micro-ondes et une analyse via ICP-AES et dont les résultats sont transmis dans le Tableau 3-4. Cette analyse permet d'évaluer le potentiel polluant des matériaux en observant leur teneur en éléments traces métalliques. Cependant, la présence d'une forte concentration pour un élément ne signifie pas automatiquement que ce dernier représentera un risque. En effet, seules des analyses de lixiviation (détaillées plus tard) permettent d'évaluer la mobilité de ces éléments et ainsi de s'assurer s'ils sont problématiques ou non.

Tableau 3-4 : Teneurs en métaux totaux des matériaux

Eléments	Méthode	Unité	Teneurs dans Btram	Teneurs dans GPMD	Teneurs dans VNF
Arsenic (As)	Digestion acide + micro-ondes	mg/kg	5,9	14	6,1
Baryum (Ba)			108	111	592
Cadmium (Cd)			1	2	1,6
Chrome (Cr)			18,5	41	38
Cuivre (Cu)			2,9	29	21
Mercure (Hg)			<3,7	<3,7	<3,7
Molybdène (Mo)			3,2	2	<1,2
Nickel (Ni)			3,7	9	14,9
Plomb (Pb)			4,7	195	51
Antimoine (Sb)			<7,7	<7,7	<7,7
Sélénium (Se)			<9	<9	<9
Zinc (Zn)			62,8	299	291

Par exemple, le baryum est présent en forte quantité dans les trois matériaux, si l'intégralité de l'élément était labile, les dépassements de seuil seraient plus de 5 fois supérieurs (près de 30 fois pour le VNF) à la limite fixée par l'arrêté du 12 décembre 2014 et du guide (SETRA 2011). Ainsi, la teneur

en métaux totaux ne peut être utilisée comme moyen d'identification du comportement environnemental d'un matériau (mis à part si la teneur totale d'un élément est inférieure au seuil de l'inerte).

Concernant Btram, la teneur en molybdène est effectivement plus élevée qu'elle ne devrait l'être d'après les valeurs du RQMS qui fixait la teneur maximale du bassin parisien à 1,5 mg/kg. La teneur de Btram est de 3,2 mg/kg confirmant ainsi l'étude préliminaire d'Eiffage et le rapport de (Autorité environnementale 2018) qui notifiaient des dépassements de seuil pour le molybdène en lixiviation (de 1,7 mg/kg) traduisant ainsi une teneur supérieure aux mesure du RQMS comme détaillé dans le paragraphe 2.2.3 du chapitre 1.

D'un point de vue général, les sédiments semblent être chargés en éléments traces métalliques ce qui fait sens vu leurs plus grandes expositions aux sources de pollutions. Notamment le plomb qui est en forte teneur dans le sédiment GPMD (195 mg/kg) qui provient d'un port à fort trafic maritime et en plus faible teneur notamment pour le sédiment VNF (51 mg/kg) qui provient d'une écluse. A l'inverse, le zinc qui est présent dans les mêmes proportions pour les deux sédiments.

La teneur en éléments organiques a également fait l'objet d'analyses pour les matériaux afin de clôturer leurs caractérisations physico-chimiques. Les résultats de ces analyses sont référencés dans le Tableau 3-5.

**Tableau 3-5 : Teneurs en éléments organiques**

Analyses	Normes	Unité	Btram	GPMD	VNF
Matière organique à 475°C	XP P 94-047	%	2	5,4	8,2
Pertes au feu à 950°C	NF EN 1744-1+A1	%	38,11	23,64	9,62
Matière humique	NF EN 1744-1+A1	-	Non détectée	Non détectée	Détectée
Acides fulviques	NF EN 1744-1+A1	-	-	-	Non détectés

La teneur en matières organiques de Btram est faible avec une teneur de 2 % et la présence de matière humique n'a pu être détectée, l'impact de cette matière organique devrait être limité. Quant à la valeur de pertes au feu, cette dernière représente principalement (pourcentage de matière organique minoritaire) la perte de CO<sub>2</sub> associé à la décarbonatation de la calcite du matériau qui coïncide avec la valeur déterminée par ATG (pour rappel la perte de CO<sub>2</sub> était de 37 %).

Le teneur en matières organiques du sédiment GPMD s'élève à 5,4 % ce qui est dans le même ordre de grandeur que les valeurs obtenues dans des études précédentes comme par exemple 8 % (Hamouche and Zentar 2018) et 6,27 % (Wang 2011). Cependant, cette valeur dépend grandement de l'année et du lieu de prélèvement. A titre d'exemple, (Miraoui 2010) obtient des teneurs en matières organiques de 10 et 5 % pour des sédiments prélevés dans des sites relativement proches et avec un intervalle de 2 ans. Le sédiment GPMD est donc plutôt faiblement chargé en matière organique, d'autant plus que la présence de matière humique n'a pas été détectée dans sa matrice.

En général, la teneur en matière organique d'un sédiment fluvial oscille entre 2 et 10 % et près de 60 % de cette dernière est composée de matière humique (Nguyen 2008). Le sédiment VNF est effectivement composé de 8,2 % de matière organique et la présence de matière humique a également été détectée en son sein, mais pas l'acide fulvique. D'ailleurs la valeur des pertes au feu (9,62 %) correspond essentiellement aux composés organiques.



### 3 Caractérisation environnementale

La teneur en éléments traces métalliques et en matières organiques a été déterminé pour les trois matériaux cependant, la confirmation de la mobilité de ces éléments doit être assuré par des essais de lixiviation et la comparaison avec les seuils réglementaires fixés par l'arrêté du 12 décembre 2014 et du guide (SETRA 2011) et détaillé dans le paragraphe 1.3.2 du chapitre 1.

#### 3.1 Détermination du pH des matériaux bruts

La détermination du pH naturel des matériaux bruts a été réalisée et les résultats sont représentés dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Valeurs pH des matériaux bruts

Analyse	Norme	Unité	Btram	GPMD	VNF
pH	NF ISO 10390	-	8,7	8,6	8,3

La valeur pH de Btram correspond à la valeur obtenue par Eiffage lors de leur étude préliminaire (8,5). Quant aux sédiments, leurs valeurs oscillent également dans les mêmes ordres de grandeurs que les valeurs rencontrées dans la littérature. Ainsi (Miraoui 2010; Wang 2011; Dia 2013) avaient un pH de, respectivement, 8,4 ; 8,7 et 8 pour leurs sédiments de Dunkerque. Pour le sédiment VNF son pH correspond à la valeur moyenne (8) de ce qui se trouve dans la littérature (Ammami 2013; Kasmi 2014; Khezami 2014; Tran 2009) pour des sédiments fluviaux d'origines différentes.

#### 3.2 Essai de lixiviation à pH naturel

Les essais de lixiviation selon la norme NF EN 12457-2 ont été réalisés sur les matériaux bruts et les valeurs sont présentées dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Analyses des lixiviats des matériaux bruts et comparaison avec les seuils réglementaires

Paramètres	Méthodes	Unité	Btram	GPMD	VNF	Inerte
Arsenic (As)	NF EN ISO 17294-2	mg/kg	< 0,03	0,1	0,18	0,5
Baryum (Ba)			< 0,7	< 0,3	0,42	20
Cadmium (Cd)			< 0,015	< 0,015	< 0,015	0,04
Chrome (Cr)			< 0,05	< 0,05	0,13	0,5
Cuivre (Cu)			< 0,05	0,49	0,38	2
Mercure (Hg)			< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
Molybdène (Mo)			0,46	0,33	0,14	0,5
Nickel (Ni)			< 0,1	< 0,1	0,23	0,4
Plomb (Pb)			< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5
Antimoine (Sb)			< 0,05	0,08	0,06	0,06
Sélénium (Se)			< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Zinc (Zn)			< 0,5	< 0,5	0,67	4
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	< 100	5500	< 100
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	1500	10000		490	1000	
Fluorures (F)	< 10	< 10		< 26	10	
Fraction soluble	Calculs d'après résidus secs		2500	29000	4800	4000
COT	NF EN 1484		53	200	1400	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	<0,1	0,27	1

Pour Btram, le seul dépassement de seuil observé est pour les sulfates avec 1500 mg/kg relargués pour une limite fixée à 1000 mg/kg. Ce dépassement des sulfates fait sens avec les analyses précédemment menées par Eiffage et les études menées sur le grand Paris par l’(Autorité environnementale 2018). Cependant, et contrairement aux attentes, il n’y a pas eu de dépassement de seuil pour le molybdène mais avec une valeur relarguée de 0,46 mg/kg pour une limite fixée à 0,5 mg/kg, l’élément reste proche du seuil ce qui le rend, potentiellement problématique, dans le cas notamment d’autres matériaux excavés qui présenteront des teneurs lixiviées en molybdène plus élevées. En effet, la concentration en molybdène dans le sous-sol parisien présente sans doute des pics ponctuels expliquant ainsi les disparités d’une étude à l’autre. Ainsi, l’étude spécifique de l’élément a été maintenue de même que l’objectif de son inertage afin de s’assurer qu’il n’y ait pas de dépassements ponctuels par la suite. Cependant, au vu du seul dépassement de seuil des sulfates et du respect de celui de la fraction soluble, l’arrêté du 12 décembre 2014 permet de classer Btram en tant que déchet inerte.

Pour le sédiment GPMD, ce dernier présente effectivement un dépassement de seuil pour les sels à savoir les chlorures et sulfates avec respectivement 5 500 et 10 000 mg/kg pour des seuils à 800 et 1 000 mg/kg ainsi que la fraction soluble à 29 000 mg/kg pour un seuil fixé à 4 000 (Cependant, ces valeurs lixiviées ne dépassent pas les seuils de classification en « non dangereux » du Tableau 1-7). De plus, le dépassement de seuil de l’antimoine relevé par Eiffage et également constaté par (Achour 2013) est relevé également avec une valeur de 0,08 mg/kg pour un seuil à 0,06 mg/kg. Cet essai de lixiviation permet ainsi de classer le sédiment GPMD comme un « déchet non inerte, non dangereux »

Quant au sédiment VNF, ce dernier ne présente aucun dépassement de seuil pour les éléments traces métalliques (à noter toutefois que l’antimoine semble égaler le seuil de l’inerte). En revanche, des dépassements de seuil sont observés pour la fraction soluble (4800 mg/kg pour une limite à 4000) et les COT avec une valeur presque trois fois supérieure au seuil réglementaire. Le sédiment étant chargé en matière organique à hauteur de 8 %, il n’est pas surprenant de constater un dépassement de seuil pour le COT. Le sédiment fluvial obtient donc la classification de « déchet non inerte non dangereux ».

Tableau 3-8 : Analyses des contaminants organiques sur matières sèches

Analyses sur matières sèches						
Paramètres	Méthodes	Unité	Btram	GPMD	VNF	Inerte
COT	NF ISO 10694		< 3700	27000	27000	30000
Indice hydrocarbure C10-C40	NF EN ISO 16703	mg/kg	41	620	120	500
CAV - BTEX	NF EN ISO 22 155		ND	ND	ND	6
HAP	NF ISO 18287		ND	2	5,9	50
PCB	NF ISO 10382		ND	0,012	0,01	1

ND : non détecté

En parallèle des essais de lixiviation, des analyses sur matière sèche ont également été menées sur les échantillons comme représenté dans le Tableau 3-8. Ainsi, la boue d’excavation Btram et le sédiment VNF ne présentent aucun dépassement de seuil contrairement aux indices hydrocarbures du sédiment GPMD (620 mg/kg pour une limite fixée à 500). Cependant, la teneur en COT des sédiments GPMD et VNF sont identiques avec 27 000 mg/kg (pour un seuil à 30 000) mais seul le sédiment VNF voit son COT lixivié dépasser le seuil illustrant parfaitement les disparités entre les polluants et leurs mobilités en fonction de la nature et l’origine du matériau.

### 3.3 Lixiviation à pH fixé

Les lixiviations effectuées pour déterminer le comportement environnemental des matériaux bruts sont faites à pH naturel. Afin d'identifier le comportement des éléments en fonction du pH, des lixiviations selon la norme NF EN 14429 ont été effectuées sur chaque matériau. Tout d'abord, la branche acide et basique ont été étudiées pour Btram puis, étant donné que les traitements aux liants hydrauliques envisagés ont tendance à augmenter le pH, il a donc été décidé par la suite de n'observer que la branche basique pour les sédiments marins et fluviaux.

#### 3.3.1 Comportement de Btram en fonction du pH

Ainsi, les résultats de l'influence du pH sur les éléments traces métalliques (ETM) de Btram sont répertoriés dans le Tableau 3-9

Tableau 3-9 : Influence du pH sur la lixiviation des ETM de Btram

Eléments	Teneurs dans Btram	Valeurs lixiviées (NF EN 12457-2)	Valeurs lixiviées en fonction du pH (NF EN 14429)										Inertes	
			4,9	6,5	7,0	7,5	N(9,1)	10,0	11,1	12,0	13,0	13,2		
As	5,9	<0,03	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,9	1,2	0,5
Ba	108	<0,7	45	6,7	3,4	2,2	1,6	1,4	0,6	0,4	0,7	2,9	20	
Cd	1	<0,02	<0,02	<0,04	<0,04	<0,04	<0,02	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,04	
Cr	19	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,5	
Cu	2,9	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,3	2	
Mo	3,2	0,46	0,19	0,40	0,45	0,47	0,51	0,504	0,51	0,501	0,63	0,53	0,5	
Ni	3,7	<0,1	0,41	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	
Pb	4,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,5	
Sb	<7,7	<0,05	0,10	<0,06	<0,06	<0,06	<0,2	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,06	
Se	<9	<0,1	0,17	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1	0,16	0,37	0,64	0,52	0,1	
Zn	63	<0,5	1,72	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,19	1,29	4	

N = pH naturel

Unité : mg/kg

La colonne « valeurs lixiviées » reprend les résultats de la lixiviation à pH naturel de Btram afin de pouvoir comparer avec les valeurs à pH déterminé.

La première observation pour la lixiviation sans addition d'acide ou base (notée N dans le tableau avec un pH de 9,1) est que la valeur du molybdène dépasse (légèrement) le seuil de classification inerte alors que ce n'était pas le cas pour la lixiviation suivant la norme NF EN 12 457-2. Cela s'explique par le fait que ce type de lixiviation se déroule sur une période de 48 heures, ce qui laisse plus de temps au molybdène pour passer en solution. De plus, la libération du molybdène augmente avec le pH, mais ces valeurs restent - globalement - autour de 0,5 mg/kg tandis que dans la branche acide la valeur reste dans la plage de 0,4 mg/kg à pH 6,5 avant de passer à 0,19 pour un pH proche de 5. Ce phénomène est reflété dans la littérature, où la fixation du molybdène est favorisée à faible pH, en particulier avec un pic d'adsorption du Mo pour les oxydes ferriques et d'aluminium dans la gamme de pH 4 à 5 ou dans les minéraux argileux à pH 3 (Xu et al. 2013; Goldberg et al. 1996; Das et al. 2007).

Certains changements de comportement sont également observés pour quelques métaux lourds à des valeurs de pH élevées ou faibles, de sorte que lorsque le pH des lixiviats est d'environ 5, il y a un dépassement de seuil pour le baryum, le nickel, l'antimoine et le sélénium. Cependant, étant donné que les traitements envisagés ont tendance à augmenter le pH, ce sont les éléments dans le domaine basique qui sont à surveiller en priorité. Ainsi, en plus du molybdène, des dépassements de seuils sont observables pour l'arsenic (à partir du pH 13) mais également le sélénium qui présente une sensibilité élevée au pH basiques avec un dépassement de seuil à pH 11,1. Le relargage de cet élément progresse à mesure que le pH augmente jusqu'à même avoir un dépassement du seuil « non dangereux » à partir

d'un pH 13 (valeur limite fixée à 0,5 mg/kg comme détaillé dans le Tableau 1-7) le classant donc en « dangereux » dans ce cas.

**Tableau 3-10 : Influence du pH sur la lixiviation des anions de Btram**

pH	7,5	N	10,0	11,1	12,0	13,0	13,2	Inerte
Fluorures	5	7	7,3	13,6	15,3	<50	<100	10
Chlorures	25	21,5	20,0	33,8	20,9	21,0	21,1	800
Sulfates	1550	1595	1660	1660	1680	1760	2210	1000
N = pH naturel							Unité : mg/kg	

*N.B. : Pour des raisons analytiques, il a été impossible de mesurer le comportement des anions dans la branche acide.*

Les résultats pour les anions observés par chromatographie ionique sont présentés dans le Tableau 3-10. Le comportement des sulfates dans la branche basique est relativement stable mais toujours avec un dépassement du seuil de l'inerte, avant de commencer un accroissement du relargage à des pH élevés (à partir de 12). En outre, il y a également une augmentation de la quantité de fluorures passés en solution pour des valeurs de pH assez modérées (autour de 11) dépassant le seuil inerte.

Compte tenu de la sensibilité au pH basique des anions et de certains métaux, il sera important de contrôler ces relargages lors des traitements du matériau à valoriser, car les liants hydrauliques ont tendance à augmenter la valeur pH du matériau.

### 3.3.2 Comportement de GPMD en fonction du pH

Les résultats de l'influence du pH sur les ETM de GPMD sont répertoriés dans le Tableau 3-11. A pH naturel, le dépassement de seuil pour l'antimoine est toujours présent cependant, la valeur relarguée tend à diminuer à mesure que le pH augmente pour respecter les seuils à partir d'une valeur pH de 11. En revanche, le sélénium semble également présenter un dépassement de seuil à pH naturel, ce qui n'avait pas été observé lors de la lixiviation suivant la norme NF 12457-2, mais ce dépassement de seuil augmente cette fois avec le pH. D'autres éléments présents dans le GPMD présentent des dépassements de seuil non identifié au préalable à un pH élevé de 14, à savoir : l'arsenic, le cuivre et le plomb.

**Tableau 3-11 : Influence du pH sur la lixiviation des ETM de GPMD**

Eléments	Teneurs dans GPMD	Valeurs lixiviées (NF EN 12457-2)	Valeurs lixiviées en fonction du pH (NF EN 14429)							Inertes
			N(8,2)	8,9	10,1	11,1	11,9	12,9	14,0	
As	13,8	0,1	< 0,1	0,14	0,35	0,27	0,13	0,15	1,58	0,5
Ba	111	<0,3	0,73	0,57	0,17	0,18	0,27	0,28	0,14	20
Cd	2,0	<0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04
Cr	41	<0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,05	0,13	0,5
Cu	29	0,49	0,25	0,34	0,48	0,65	0,87	1,06	3,53	2
Hg	< 3,7	<0,001	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,01
Mo	2	0,33	0,30	0,30	0,31	0,30	0,32	0,32	0,27	0,5
Ni	9	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	0,4
Pb	195	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	2,41	0,5
Sb	< 7,7	0,08	0,09	0,10	0,07	0,05	< 0,03	< 0,03	0,05	0,06
Se	< 9	<0,1	0,15	0,17	0,26	0,29	0,31	0,32	0,42	0,1
Zn	299	<0,5	0,12	0,09	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,07	1,29	4

N = pH naturel

Unité : mg/kg

**Tableau 3-12 : Influence du pH sur la lixiviation des anions de GPMD**

pH	N(8,2)	8,9	10,1	11,1	11,9	12,9	14,0	Inerte
Fluorures	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	10
Chlorures	7610	7535	7540	7640	7690	7435	7560	800
Sulfates	14065	14095	13910	13740	13535	13885	14255	1000

N = pH naturel

Unité : mg/kg

Les résultats pour le comportement des anions dans GPMD sont présentés dans le Tableau 3-12 où le comportement des sulfates et chlorures, préalablement identifiés comme dépassant le seuil de l'inerte, ne semble pas être influencé par les variations de pH. Quant aux fluorures, pour des raisons de détection de seuil, ces derniers n'ont pu être identifiés dans des valeurs inférieures au seuil de l'inerte.

### 3.3.3 Comportement de VNF en fonction du pH

Pour le sédiment VNF, les résultats sont présentés dans le Tableau 3-13 pour les ETM et le

Tableau 3-14 pour les anions. Ce matériau ne présentait aucun dépassement de seuil lors de la précédente lixiviation, mais des dépassements de seuils sont observés à pH naturel pour le cadmium et le mercure. Ce premier présente des dépassements de seuils pour des valeurs de pH 7 alors que le mercure présente des dépassements dans toute la branche basique.

D'autres éléments présentent des dépassements de seuil avec l'augmentation du pH tels que l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, l'antimoine, le sélénium (qui dépasse même le seuil de classification de déchet « non-dangereux » fixé à 0,5 pour la valeur pH de 12,9) et le zinc.

**Tableau 3-13 : Influence du pH sur la lixiviation des ETM de VNF**

Eléments	Teneurs dans VNF	Valeurs lixiviées (NF EN 12457-2)	Valeurs lixiviées en fonction du pH (NF EN 14429)							Inertes
			6,8 (N)	8,0	9,0	10,0	10,9	11,9	12,9	
As	6,1	0,18	0,05	0,35	0,69	1,01	1,36	1,65	1,92	0,5
Ba	592	0,42	0,60	0,24	0,18	0,22	0,17	0,47	1,38	20
Cd	1,6	<0,02	0,05	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	<0,04	0,04
Cr	38	0,13	0,02	0,09	0,13	0,23	0,37	0,71	1,37	0,5
Cu	21	0,38	0,22	0,71	1,24	1,99	3,01	5,22	8,01	2
Hg	<3,7	<0,001	0,09	0,12	0,08	0,08	0,11	0,08	0,09	0,01
Mo	<1,2	0,14	0,17	0,21	0,20	0,20	0,20	0,19	0,14	0,5
Ni	15	0,23	0,08	0,14	0,17	0,24	0,34	0,60	1,16	0,4
Pb	51	<0,1	<0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,15	0,75	0,5
Sb	<9	0,06	0,03	0,05	0,06	0,06	0,05	0,08	0,10	0,06
Se	291	<0,1	<0,1	0,11	0,19	0,26	0,36	0,44	0,60	0,1
Zn	299	0,67	0,50	0,67	0,81	0,93	0,68	1,51	7,34	4

N = pH naturel

Unité : mg/kg

N.B. : La valeur "N" du pH naturel est inférieure à la valeur réel suite à une eau déminéralisée légèrement acide

Concernant les anions, à l'instar du sédiment GPMD, les chlorures et sulfates ne semblent pas être influencés par le pH et reste donc en dessous du seuil de l'inerte. Cependant, une augmentation des relargages pour les fluorures est identifiée dès le pH 8.

**Tableau 3-14 : Influence du pH sur la lixiviation des anions de VNF**

pH	6,8 (N)	8,0	9,0	10,0	10,9	11,9	12,9	Inerte
Fluorures	5,5	10	12	14,5	< 25	< 25	< 25	10
Chlorures	83	66	78	78,5	< 100	< 100	< 100	800
Sulfates	440	420	580	605	275	410	505	1000

N = pH naturel

Unité : mg/kg

Il semble ainsi indispensable qu'au moment des traitements des matériaux, un suivi du comportement environnemental devra être appliqué étant donné la tendance de relargage des éléments dans la branche basique (et ce, pour les trois matériaux).

## 4 Caractérisation du molybdène de Btram

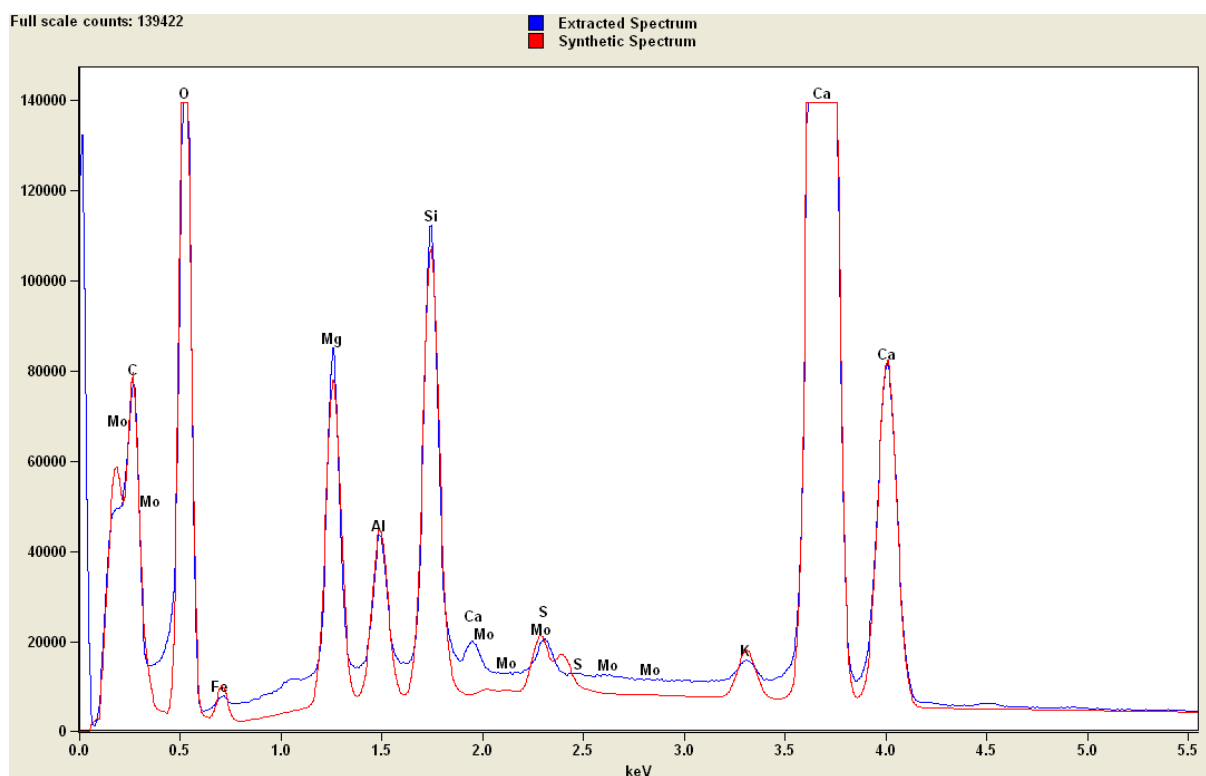
Afin de pouvoir identifier le molybdène présent dans Btram, ce dernier a nécessité une concentration dans l'échantillon afin de faciliter sa caractérisation. En effet, malgré des dépassements de seuil, l'élément est présent en faible quantité dans le matériau (3,2 mg/kg) et n'a pu être observé par fluorescence X ni même par observation via MEB/EDS.

Ainsi, 55 pointés à la sonde EDS ont été réalisés sur un échantillon de Btram et dont les résultats sont présentés dans le Tableau 3-15. Le molybdène n'a pu être observé dans aucun des pointés ni même dans la cartographie globale de l'échantillon comme illustrée dans la Figure 3-14.

**Tableau 3-15 : Résultats des pointés MEB/EDS réalisés sur Btram**

Pointés	Nombre
Fe	8
Fe, Mn, Cr, Zn	8
BaSO <sub>4</sub>	4
FeO	10
CaCO <sub>3</sub>	7
SiO <sub>2</sub>	3
CaSO <sub>4</sub>	2
FeS <sub>2</sub>	11
MgO ou MgCO <sub>3</sub>	1
Fe, Si	1

La courbe bleue de la Figure 3-14 représente le spectre de l'échantillon analysé quand la courbe en rouge représente ce qui devrait être obtenue en cas de détection de molybdène. Ainsi, entre 2 et 2,5 keV un épaulement du pic de soufre devrait être observé en cas de détection du molybdène et qui est ici absent.



**Figure 3-14 : Cartographie globale de Btram via MEB/EDS**

#### 4.1 Concentration du molybdène

Il a donc été nécessaire de concentrer les échantillons de Btram en molybdène et pour ce faire, plusieurs types de concentrations ont été expérimentés.



#### 4.1.1 Le fractionnement granulaire

Le premier type de concentration expérimenté fut une concentration par fractionnement granulaire. Pour se faire, une coupe granulométrique à 100 µm a été effectuée par tamisage à sec sur Btram.

Une fois cette fraction obtenue, une digestion à l'acide/micro-ondes et une lixiviation selon la norme NF EN 12457-2 sont effectuées sur cette dernière afin d'observer s'il y a bien une concentration en éléments traces métalliques dans l'échantillon et s'ils sont également relargués en plus grandes proportions que le matériau brut. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3-16.

Ainsi, en comparant la teneur totale en élément entre le matériau brut (seconde colonne) et sa fraction fine (4<sup>e</sup> colonne) et mis à part quelques disparités, les mêmes ordres de grandeurs sont retrouvés. Le molybdène n'est pas plus concentré et c'est même l'inverse qui se produit avec une diminution de la teneur, passant de 3,2 à 2,8 mg/kg. En revanche, pour le baryum notamment une légère augmentation est observée (en passant de 108 à 146 mg/kg) même si la quantité passant en solution après lixiviation ne se trouve pas réellement impactée.

En revanche, en observant les lixiviations, la mobilité du molybdène semble plus importante avec 0,57 mg/kg de molybdène relargué contre 0,46 mg/kg pour le matériau brut. De même, les sulfates passent d'un relargage de 1500 à 2393 mg/kg. L'hypothèse émise est que la finesse de la fraction a rendu la lixiviation plus efficace due à l'accroissement du ratio liquide sur solide sans pour autant traduire de disparité dans la distribution du molybdène au sein de la matrice de l'échantillon brut. Ainsi, la concentration du matériau par fractionnement granulaire n'a pu être retenue.

Tableau 3-16 : Comparaison des quantités de métaux lourds entre le matériau brut et sa fraction fine

Paramètres	Teneurs dans le matériau Brut	Valeurs relarguées du matériau brut après lixiviation	Teneur dans la fraction fine du matériau	Valeurs relarguées de la fraction fine après lixiviation	Inerte
As	5,9	< 0,03	5,1	<0,1	0,5
Ba	108	< 0,7	146	1,74	20
Cd	1	< 0,015	0,3	<0,08	0,04
Cr	18,5	< 0,05	19	0,02	0,5
Cu	2,9	< 0,05	6,0	<0,05	2
Mo	3,2	0,46	2,8	0,57	0,5
Ni	3,7	< 0,1	6,0	<0,1	0,4
Pb	4,7	< 0,1	4,7	<0,1	0,5
Sb	<7,7	< 0,05	<4,4	<0,1	0,06
Se	<9	< 0,1	<5	<0,2	0,1
Zn	63	< 0,5	38	<0,1	4
Chlorures (Cl)	-	< 100	-	17	800
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	-	1500	-	2393	1000
Fluorures (F)	-	< 10	-	7	10

Unité : mg/kg

#### 4.1.2 Le traitement thermique

Une concentration des polluants a été expérimentée par calcination de l'échantillon à 1000 °C. En effet, Btram étant essentiellement calcaire, la décarbonatation du matériau entraînera par conséquent une concentration de l'échantillon.

Ainsi, une perte de masse de 40 % est observée entre 600 et 800 °C due au CO<sub>2</sub> provenant de la décarbonatation de la calcite sur Btram brut et qui n'est plus observée quand Btram est calciné comme

il peut être observée sur les analyses par thermogravimétrie illustrées dans la courbe comparative de la Figure 3-15.

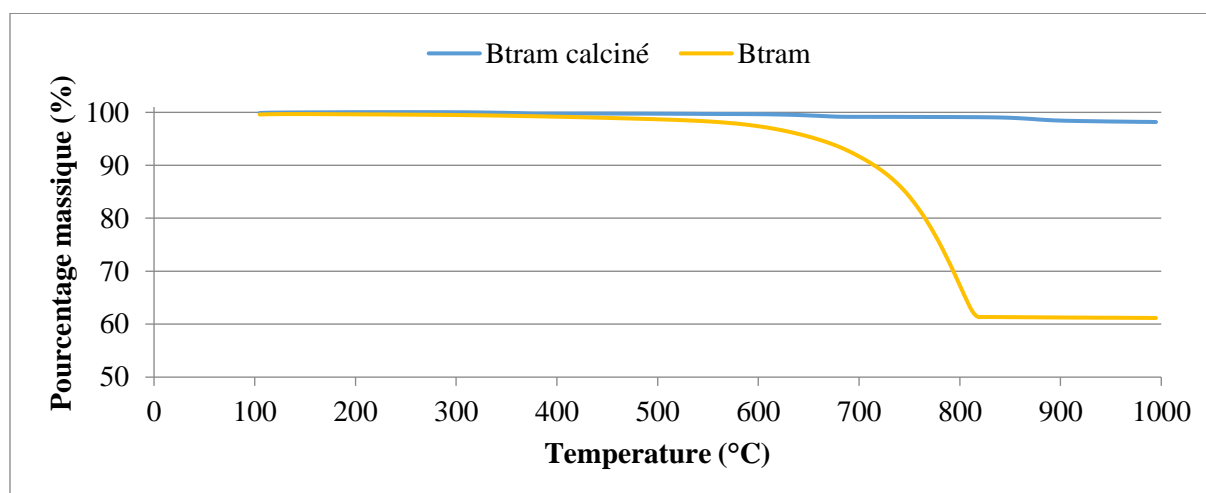


Figure 3-15 : Comparatif des courbes ATG entre l'échantillon brut et calciné

Une fois cette décarbonatation effectuée, les mêmes analyses pour déterminer les teneurs dans le solide et après lixiviation sont réalisées. Les valeurs sont représentées dans le Tableau 3-17.

Tableau 3-17 : Comparaison des quantités de métaux lourds entre le matériau brut et l'échantillon

Paramètres	Teneurs dans le matériau Brut	Valeurs relarguées du matériau brut après lixiviation	Teneur dans le matériau calciné	Valeurs relarguées du matériau calciné après lixiviation	Inerte
As	5,9	< 0,03	7,2	<0,07	0,5
Ba	108	< 0,7	160	46	20
Cd	1	< 0,015	0,19	<0,008	0,04
Cr	18,5	< 0,05	27	0,28	0,5
Cu	2,9	< 0,05	5,9	<0,005	2
Mo	3,2	0,46	4,4	0,25	0,5
Ni	3,7	< 0,1	6,5	<0,02	0,4
Pb	4,7	< 0,1	<1	<0,03	0,5
Sb	<7,7	< 0,05	<4,4	<0,1	0,06
Se	<9	< 0,1	<5	<0,2	0,1
Zn	63	< 0,5	30	<0,01	4
Chlorures (Cl)	-	< 100	-	45	800
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	-	1500	-	122	1000
Fluorures (F)	-	< 10	-	<2,5	10

Unité : mg/kg

Pour ce type de traitement et concernant le molybdène, une concentration a eu lieu. En effet, la concentration du molybdène passe de 3,2 à 4,4 mg/kg ce qui représente plus d'un tiers de la valeur initiale.

Cependant, alors que le molybdène relargué est proche de la limite imposée par la législation à l'état brut, après calcination le phénomène inverse se produit avec une plus faible valeur relarguée après lixiviation (0,25 mg/kg). Le même phénomène est observé pour les sulfates, qui montrent également une valeur extrêmement faible de 122 mg/kg ce qui est 10 fois moins que pour l'échantillon brut.

Ce changement de comportement des éléments est sans doute dû à une modification de la matrice structurale du matériau. En effet, la calcination à 1000 °C a dû provoquer un changement de

phase provoquant le piégeage du molybdène et la décomposition des sulfates diminuant ainsi leurs mobilités tandis que l'inverse s'est produit pour le baryum qui est en excès après la calcination du matériau. De ce fait, il devient inutile de poursuivre l'étude avec ce traitement puisque le matériau a été dénaturé par la calcination ce qui revient à étudier un autre matériau.

#### 4.1.3 L'extraction séquentielle

Comme les concentrations granulométriques et thermiques n'ont pas apportés satisfaction, la voie chimique a été expérimentée avec les extractions séquentielles. Plusieurs protocoles d'extractions séquentielles ont été expérimentés tels que : Tessier et al. en 1979, le protocole BCR revisité par Rauret et al, et le protocole d'Alvarez et al. développé pour les sols calcaires en 2005. Seule(s) la (les) première(s) étape(s) d'extractions séquentielles ont été effectuées afin de cibler les carbonates de Btram et de préserver les autres phases du matériau.

Afin de pouvoir vérifier si la concentration de l'échantillon a fonctionnée, une analyse ATG est effectuée sur les échantillons après extraction séquentielle afin de vérifier si l'intégralité des carbonates a bien été dissoute et dont les résultats sont représentés dans la Figure 3-16.

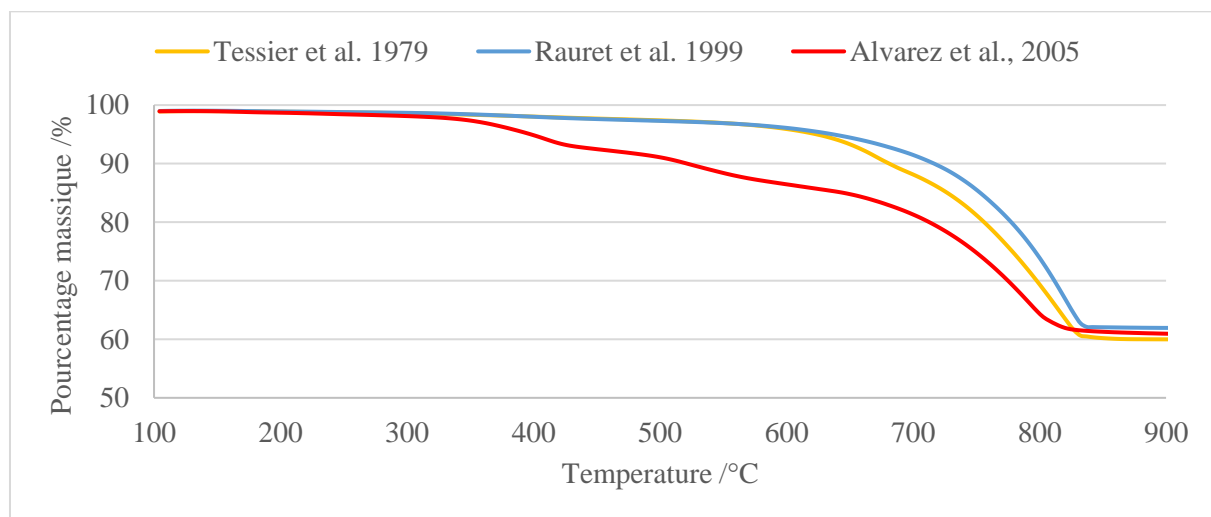


Figure 3-16 : Comparaison des courbes TG obtenues sur Btram après extraction séquentielle

Cependant et sans réelle surprise, ces protocoles d'extraction n'étaient pas assez agressifs par rapport à la quantité de carbonates présente dans Btram (84 %). Et ce, même pour la procédure d'Alvarez spécialement développée pour les sols contenant du carbonate de calcium où une légère diminution de la teneur en carbonate peut être observée via ATG avec l'évolution des pertes de masse entre 600 et 800 °C. Ainsi, la concentration de molybdène est maintenue dans le solide restant autour de 3 mg/kg (4,1 mg/kg pour le protocole d'Alvarez et al., mais cela reste insuffisant).

#### 4.1.4 L'extraction à l'acide nitrique

Afin de résoudre les problèmes de concentration rencontrés précédemment, il a été décidé de développer un autre type d'extraction unique avec pour objectif principal de dissoudre toute la fraction carbonatée du Btram. L'extraction a été un succès avec la dissolution complète du calcaire sur l'échantillon après extraction comme l'illustre l'ATG sur l'échantillon Btram concentré de la Figure 3-17. En effet, après extraction de l'acide nitrique, la perte de masse entre 600 et 800 °C caractéristique de la décarbonatation du carbonate de calcium a disparu pour Btram concentré. De plus, une « concentration » de matière a également été observée à l'échelle de l'échantillon avec une diminution de masse : de 5 g de l'échantillon initial, seulement 0,8 g environ, ont été prélevés après filtration, ce qui correspond à l'élimination des 84 % de calcite que contient le Btram brut.

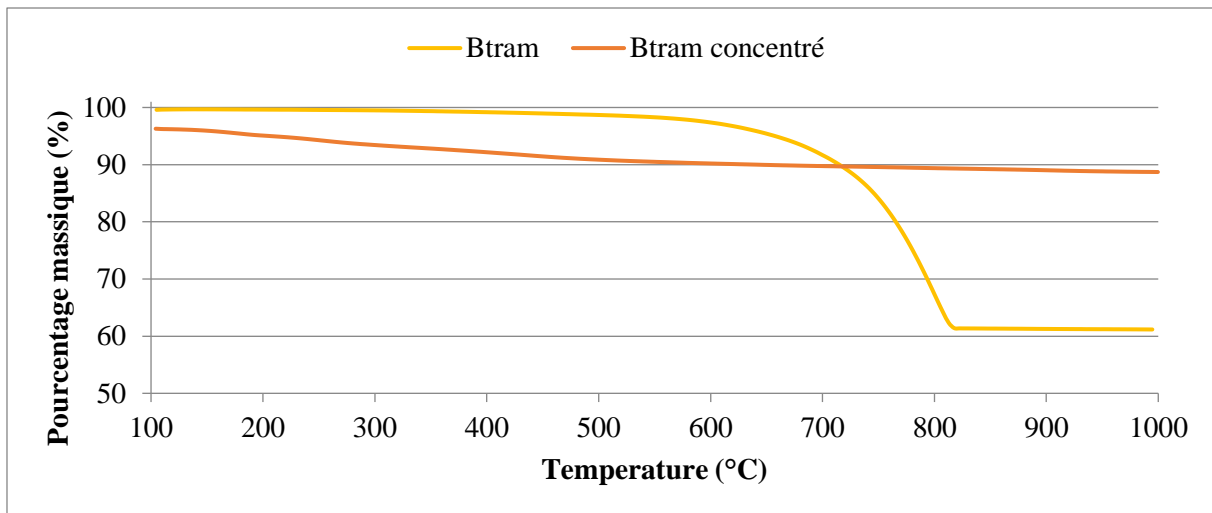


Figure 3-17 : ATG comparative sur Btram brut et concentré (après extraction à l'acide nitrique)

De plus, une comparaison entre la teneur en métaux totaux de Btram brut et de Btram après concentration en acide nitrique (illustré dans le Tableau 3-18) montre une concentration de la plupart des éléments traces métalliques, en particulier pour le molybdène : passant de 3,2 mg/kg à 21 mg/kg ce qui implique une concentration de plus de 6 fois. Afin de s'assurer que des éléments et notamment le molybdène n'ont pas été lixiviés par la solution d'acide nitrique, une analyse ICP-AES a été effectuée sur celle-ci. Les concentrations mesurées sont relativement modérées à l'exception du baryum et du zinc. Le molybdène est très faible puisque la concentration est sous le seuil de détection à 1,2 mg/kg. Un bilan matière de l'extraction a été réalisé (dernière colonne du Tableau 3-18) afin de s'assurer de la bonne répartition des éléments entre la solution acide qui a détruit les 84 % de carbonates et le solide restant à hauteur de 16 %.

L'équation globale pour ce bilan matière est la suivante :

$$84 \% * [\text{concentration de } X \text{ dans l'acide nitrique}] + 16 \% * [\text{concentration de } X \text{ dans le résidu}] = \text{Teneur total de } X \text{ dans Btram brut} \quad (4)$$

Avec  $X$  : l'élément observé dans le bilan matière

84% correspondant à la quantité de carbonate de calcium de Btram détruit par l'attaque à l'acide nitrique qui libérerait l'élément  $X$  que cette phase contiendrait.

Et 16 % pour les autres phases du Btram présent dans le solide résiduel qui garderait l'élément  $X$  en son sein (faisant ainsi l'hypothèse que l'élément  $X$  contenu dans le résidu ne se lixivie pas).

En prenant l'exemple de l'arsenic cela donne :

$$84 \% * 2,0 \text{ mg/kg de lixiviat dans le réactif} + 16 \% * 27 \text{ mg/kg de contenu résiduel} = 6,0 \text{ mg/kg de contenu total} \quad (5)$$

Ces 6,0 mg/kg de teneur totale doivent être comparés à la teneur initiale en matière première qui était de 5,9 mg/kg. De ce fait, les valeurs correspondent et cela implique que le bilan matière de l'extraction permet d'évaluer la distribution des éléments entre la solution et la phase solide résiduelle après extraction acide.

La même équation est intéressante pour le molybdène. En effet, en raison d'une limite de détection trop élevée, le lixiviat de molybdène n'a pu être mesuré avec précision (< 1,2 mg/kg) mais en appliquant la même équation pour le reste de l'extraction sans tenir compte de cette valeur, l'équation donne :

$$16 \% * 21 \text{ mg/kg de teneur résiduelle} = 3,3 \text{ mg/kg de teneur totale} \quad (6)$$

Ces 3,3 mg/kg de teneur totale de la phase résiduelle sont proches des 3,2 mg/kg initiaux détectés dans le matériau brut, ce qui signifie que l'intégralité du molybdène est contenue dans la phase résiduelle après extraction et n'est donc pas lié aux carbonates. Ce qui est confirmé par d'autres études (Adriano 2001; Reddy and Gloss 1993) indiquant que le CaCO<sub>3</sub> n'est pas un sorbant significatif pour le Mo dans les sols.

Globalement, le bilan matière de l'extraction correspond aux teneurs dans l'échantillon de Btram brut, mais il y a quelques exceptions comme le cadmium (Cd) et le plomb (Pb) où un écart avec la teneur en matières premières est constaté, probablement dû à des problèmes analytiques. Mais dans le contexte de l'étude de la spéciation du molybdène, ce n'est pas préjudiciable pour la suite.

**Tableau 3-18 : Comparaison entre Btram brut et concentré de leur teneur en éléments et les valeurs lixiviées**

Eléments	Teneur dans Btram brut	Valeurs relarguées après lixiviation	Extraction à l'acide nitrique	Teneur résiduelle après extraction	Bilan matière de l'extraction
As	5,9	< 0,03	2	27	6.0
Ba	108	< 0,7	88	222	109
Cd	1	< 0,015	2,6	<0,2	2.2
Cr	19	< 0,05	3,9	120	22
Cu	2,9	< 0,05	3,1	12	5
Hg	< 3,7	< 0,001	-	<1,2	-
Mo	3,2	0,46	< 1,2	21	3.3
Ni	3,7	< 0,1	2,3	23	5.6
Pb	4,7	< 0,1	7,7	12	8.3
Sb	< 7,7	< 0,05	< 1,1	7,5	1.2
Se	< 9	< 0,1	< 0,8	2,6	0.4
Zn	63	< 0,5	33	106	45

Unité : mg/kg

## 4.2 Analyse au synchrotron

Après l'extraction à l'acide nitrique, des échantillons de Btram concentré ont suivi le même programme analytique (FX, DRX, ATG et MEB/EDS) que pour le matériau brut dans le but de pouvoir identifier le molybdène : sans succès. En effet, malgré la concentration en molybdène de l'échantillon, la teneur reste relativement faible pour ne pas dépasser les seuils de détection de ces moyens analytiques. Afin de pallier ce problème, une analyse par synchrotron a été effectuée par l'équipe de SOLEIL à Saint Aubin (91).

Tout d'abord, le spectre MCA de Btram – représenté sur la Figure 3-18 – illustre la présence de plusieurs éléments, dont une concentration importante de strontium (Sr) mais également une quantité importante de fer (Fe) et de cuivre (Cu). Cette fois, le molybdène est détecté pour la première fois malgré un pic correspondant à l'émission K alpha du molybdène très faible représentant la difficulté à caractériser l'élément.

Deuxièmement, une quarantaine de spectres XANES ont été mesurés sur l'échantillon concentré au seuil K du molybdène, puis la moyenne a été calculée. Elle est présentée sur la Figure 3-19 avec les spectres XANES normalisés de Mo(IV) et Mo(VI) précédemment recueillis sur la ligne SAMBA. Une étude précédente (Ressler et al. 2002) a démontré que le degré d'oxydation du Mo peut être déterminé à partir de la seconde oscillation observée à l'absorption maximale du spectre XANES au seuil K du molybdène. Cette oscillation diffère d'environ 9,3 eV entre Mo(IV) (20035,7 eV) et Mo(VI) (20045 eV). La deuxième oscillation du spectre Btram concentré est à environ 20038,6 eV et, comparée aux spectres des étalons Mo(IV) et Mo(VI), elle donne une distribution pour le Btram concentré d'environ 70 % de Mo(IV) et 30 % de Mo(VI) environ.

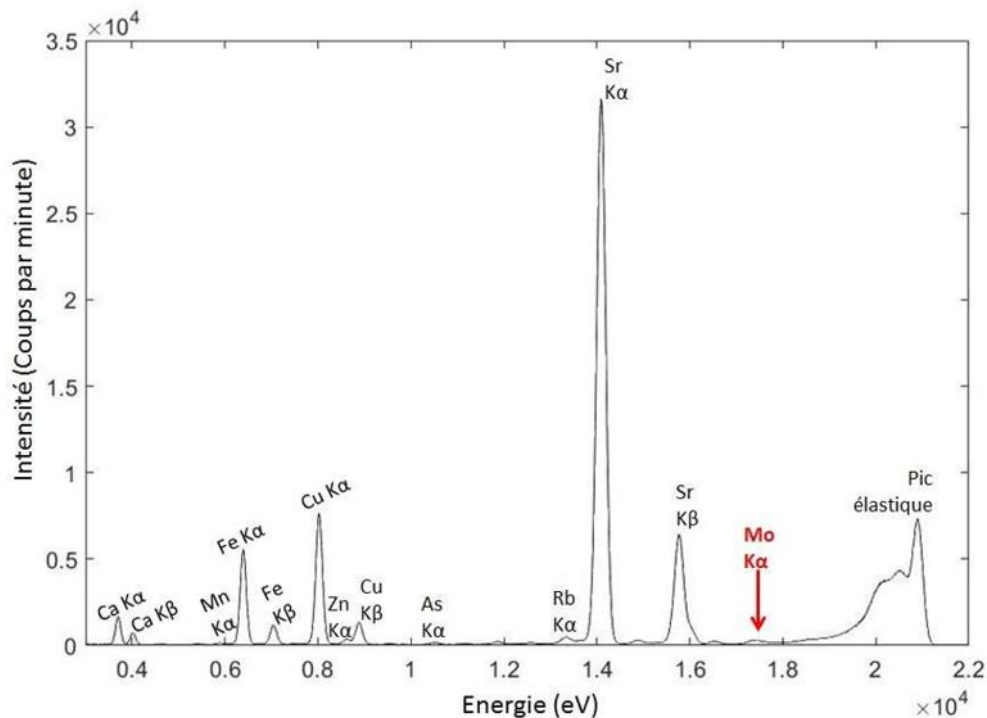


Figure 3-18 : Spectre MCA de Btram

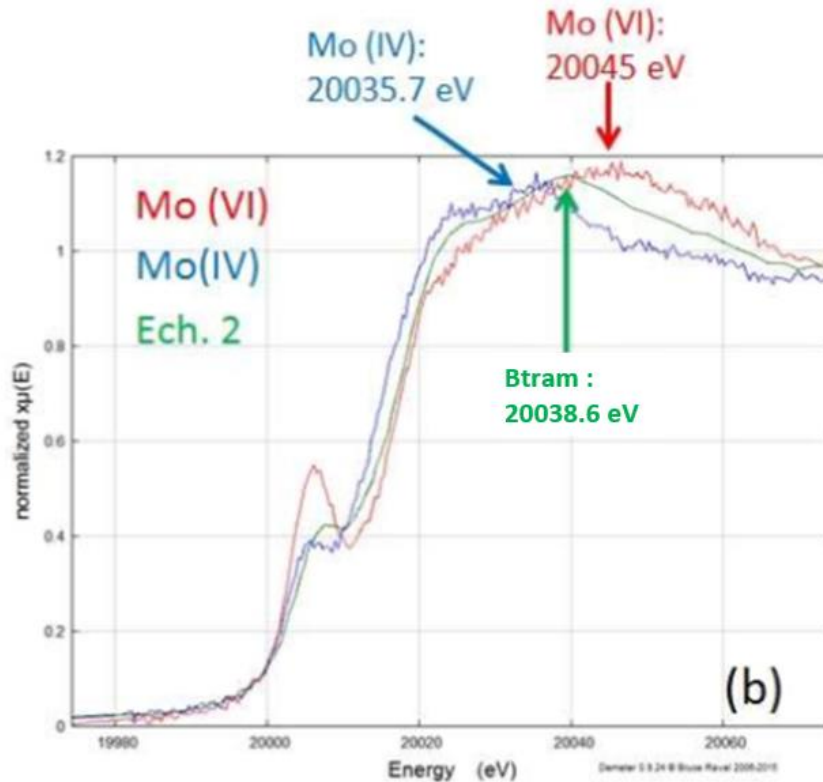
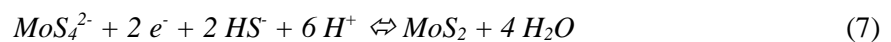


Figure 3-19 : Spectre XANES de Btram concentré

L'hypothèse concernant la phase porteuse des 70 % de Mo(IV) serait la molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) qui est la principale source de molybdène dans le sol (Adriano 2001) et qui a un état d'oxydation de (IV) (Breillat 2015). De plus, le molybdène se trouve à cet état d'oxydation principalement dans des conditions anoxiques (Brookins 1989). Ainsi, d'après (Amrhein et al. 1993) le sulfure de molybdène se serait formé au moment où le bassin parisien était submergé et l'élément était donc dans des conditions anoxiques par une réaction de réduction détaillée dans l'équation :



Cependant, l'identification de la phase porteuse à 30 % de Mo(VI) est plus difficile. Dans des conditions oxiques et suboxiques avec un pH compris entre 4 et 8, le Mo(VI) est l'état d'oxydation du molybdène le plus stable en solution et est principalement représenté dans la nature sous forme anionique de molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$  (Xu et al. 2006; Kendall et al. 2017) et d'autres phases en fonction du pH et Eh. Par exemple, les espèces de Mo en solution, lorsque le pH est inférieur à 4,2 sont des "acides molybdiques" tels que  $\text{HMoO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  comme représenté sur la Figure 3-20. Comme le pH du Btram est supérieur à 6, le  $\text{MoO}_4^{2-}$  doit être l'ion prédominant, et ainsi les espèces pourraient être dominées dans le lixiviat par  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{MgMoO}_4$  d'après (Reddy and Gloss 1993).



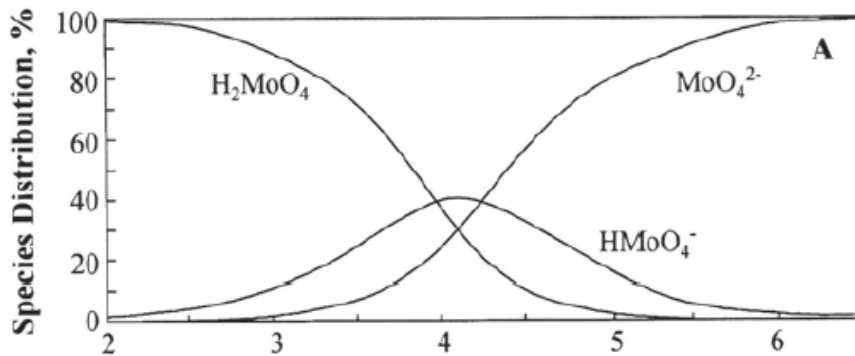


Figure 3-20 : Spéciation du molybdène en fonction du pH (Adriano 2001)

Mais (Adriano 2001) énumère des ions tels que Na, K, Mg et Ca, où le molybdate ne forme pas de complexes forts, donc la supposition que le molybdène du Btram n'est pas lié à un de ces éléments peut être faite. D'autre part, la sorption du molybdate est très forte avec les oxydes ferriques et d'aluminium tels que la goethite, la gibbsite et les minéraux argileux (Adriano 2001; Goldberg et al. 1996) avec une adsorption maximale à faible pH (entre 4 et 5) et une autre adsorption mineure se produit au-dessus du pH 8 pour les oxydes de Fe et Al (Xu et al. 2006). Ainsi, les 30 % de Mo(VI) pourraient être liés à ces minéraux, mais jusqu'à leur observation par moyens analytiques, cela ne peut être confirmé.

## 5 Conclusion de la caractérisation

La caractérisation aux niveaux géotechnique, physico-chimique et environnemental permet de déterminer le potentiel de valorisation des matériaux alternatifs dans la construction routière. Ainsi, Btram, GPMD et VNF ont été classifiés selon (GTR 2000) dont le comportement est sensible aux variations de teneur en eau, ce qui nécessite un traitement aux liants hydrauliques afin de les stabiliser/solidifier. Ce traitement sera d'autant plus utile pour les sédiments au vu de leurs granulométries fines et afin de leur conférer une bonne cohésion du squelette granulaire.

La caractérisation physico-chimique de Btram a permis de statuer sur sa composition à 84 % de calcite (et/ou de dérivées comme l'ankertite et l'aragonite) avec également la présence de quartz. Des essais de lixiviation ont également permis d'identifier le comportement environnemental du MATEX. Ainsi, seul un dépassement du seuil de l'inerte des sulfates après lixiviation est observé ce qui permet, malgré une valeur pour le molybdène à limite du seuil réglementaire, de classifier Btram en « inerte ». En effet, selon l'arrêté du 12 décembre 2014, une classification en déchet inerte peut avoir lieu avec un seul dépassement de seuil en sulfates (sans dépasser le seuil de classification « non dangereux ») à condition que la valeur de la fraction soluble ne dépasse pas le seuil également, ce qui est le cas pour ce matériau. Cependant, grâce aux lixiviations à pH fixé de la norme NF EN 14429, certains éléments ont pu être identifiés comme sensibles aux pH basiques avec des valeurs lixiviées excédentaires du seuil de l'inerte tels que : le molybdène, le baryum et le sélénium (avec même un dépassement du seuil de classification « non dangereux » pour ce dernier à partir d'un pH 13). De plus, les fluorures, identifiés comme excédentaires dans le rapport de l'Autorité environnementale 2018), présentent également un dépassement de seuil à partir d'un pH à 11,1. Ainsi, ces paramètres seront à surveiller lors du traitement de Btram puisque les liants hydrauliques ont tendance à augmenter le pH.

Enfin, le molybdène est un élément qui pourrait être problématique pour la valorisation de Btram (puisque à la limite du seuil inerte) et la décision de le caractériser a été prise. Afin de pouvoir identifier sa spéciation, il a été nécessaire de concentrer l'élément dans l'échantillon afin de pouvoir

faciliter sa détection. A cet effet, de nombreux tests ont été expérimentés mais seule l'extraction de l'acide nitrique développée spécifiquement a donné satisfaction. Ainsi, une concentration en molybdène plus de 6 fois supérieure à celle du matériau brut a été obtenue en éliminant les phases de carbonates de calcium prédominantes (84 %) impliquant que le molybdène n'est pas lié à la calcite.

Cependant, la concentration du molybdène et la dissolution du carbonate de calcium n'ont pas suffi pour faciliter la détection de l'élément par MEB-EDS ou DRX. Seuls les spectres XANES par analyse synchrotron a permis d'obtenir l'état d'oxydation du molybdène dans Btram à savoir que : 70 % du molybdène est sous forme de Mo(IV) (probablement sous forme de molybdénite) et que les 30 % restant sont de Mo(VI). D'après la littérature, l'élément pourrait être lié à des oxydes de fer et/ou d'aluminium, mais cela doit être confirmé par observation et nécessiterait donc une étude plus approfondie.

Le sédiment GPMD est un matériau à la granulométrie fine et à la composition hétérogène avec des phases principales de quartz et calcite, mais également la présence de nombreuses autres phases minoritaires avec même la détection de phase argileuse (via l'identification de muscovite) et la présence de matières organiques à hauteur de 5,4 %. D'un point de vue environnemental, plusieurs paramètres présentent des dépassements de seuil. Ainsi après lixiviation, ont été identifiés comme excédentaires : l'antimoine, les chlorures, les sulfates et la fraction soluble. Quant aux éléments analysés sur matière sèche l'indice hydrocarbure C10-C40 présente également un dépassement de seuil classant le sédiment en « non inerte non dangereux ». Les lixiviations à pH fixé ont mis en lumière : l'arsenic, le cuivre, le plomb et le sélénium comme élément à surveiller lors des traitements qui induirait des augmentations de pH.

Enfin, le sédiment fluvial VNF est également un matériau à la composition hétérogène avec le quartz et la calcite comme phases majoritaires, mais également la présence d'autres phases minoritaires notamment d'argiles comme l'illite. Le sédiment VNF se démarque principalement par sa teneur en matières organiques élevée (8,2 %) et la présence de matière humique dans sa composition. Cela se répercute d'ailleurs dans son comportement environnemental « non inerte non dangereux » avec comme dépassement de seuil après lixiviation des COT (en plus de la fraction soluble et l'antimoine qui égalise la valeur limite). Cependant, le sédiment fluvial est relativement sensible aux variations de pH avec un grand nombre d'éléments qui deviennent excédentaires dès lors, que le pH augmente comme : l'As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se et Zn en plus des fluorures.

Il sera donc nécessaire de veiller à ce que l'augmentation du pH causée par le traitement à base de liant hydraulique ne facilite pas la libération de ces éléments, mais plutôt leurs immobilisations au travers des hydrates formés. Ainsi, les traitements expérimentés dans le chapitre 4 devront avoir la double action d'apporter les performances mécaniques nécessaires à la valorisation en couche de forme mais également d'assurer l'innocuité environnementale de ces matériaux traités.

# Chapitre 4 : Traitements des matériaux

Après caractérisation des différents matériaux mettant en évidence leurs points de vigilance sur les plans géotechniques et environnementaux, la démarche a été de traiter ces matériaux bruts afin de déterminer s'ils peuvent être valorisés en couche de forme de chaussée.

Ainsi, comme évoqué dans le chapitre 1, les matériaux traités devront avoir des performances mécaniques suffisantes pour répondre au cahier des charges d'une utilisation en couche de forme mais devront également assurer une innocuité environnementale. Les traitements devront donc avoir une double action : aussi bien sûr le plan mécanique qu'environnemental.

Cette partie « investigation des traitements » est détaillée dans ce chapitre où les travaux de recherche ont été réalisés à l'aide du support de deux laboratoires :

- L'aspect caractérisation des matériaux et formulation des liants « à la carte » pour le traitement ont été étudiés à l'IMT Lille Douai
- La réalisation de ces traitements, l'analyse des performances mécaniques obtenues et le suivi de leur comportement environnemental, ont eu lieu au laboratoire central d'EIFFAGE à Ciry-Salsogne.

Ce chapitre présente les essais de validation de traitement qui ont été réalisés lors de deux campagnes expérimentales. La première a permis de tester des liants manufacturés pouvant être trouvés dans le commerce et la seconde a permis d'expérimenter des liants « à la carte » formulés pour répondre aux besoins des matériaux. Les résultats de ces différents traitements vont donc être présentés en fonction de ces campagnes.

## 1 Première campagne expérimentale avec liants commerciaux

### 1.1 Formulations et prétests par hydratation accélérée des traitements au liants

Afin de pouvoir valider un traitement avant de lancer le programme d'essai, il est nécessaire de pré-tester le traitement (dosage et liant) afin de s'assurer de la prise de ce dernier. Pour cela, des essais en hydratation accélérée (7 jours de cure en étuve à 40 °C et en étui fermé) ont été menés afin de déterminer les résistances en compression et traction indirecte avec détermination du module.

Pour commencer, deux liants ont été testés à trois dosages différents (6, 8 et 10 %) pour chaque matériau et dont le détail est présenté dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Dosages en liants pour les essais accélérés des trois matériaux

	CEM III/A			CBR88			Sidmix®		
Btram	6%	8%	10%	-	-	-	6%	8%	10%
GPMD	-	-	-	6%	8%	10%	6%	8%	10%
VNF	-	-	-	6%	8%	10%	6%	8%	10%

#### 1.1.1 Hydratation accélérée de Btram

La boue d'excavation a été traitée avec deux liants (le Sidmix® et le CEM III/A) à différentes teneurs (6, 8, et 10 %). Les éprouvettes ont été écrasées en Rc et en Rtb/E après 7 jours de cure en étuis

étanche à 40 °C afin de statuer rapidement de l'efficacité de ces traitements. Les résultats obtenus en Rc sont présentés dans la Figure 4-1.

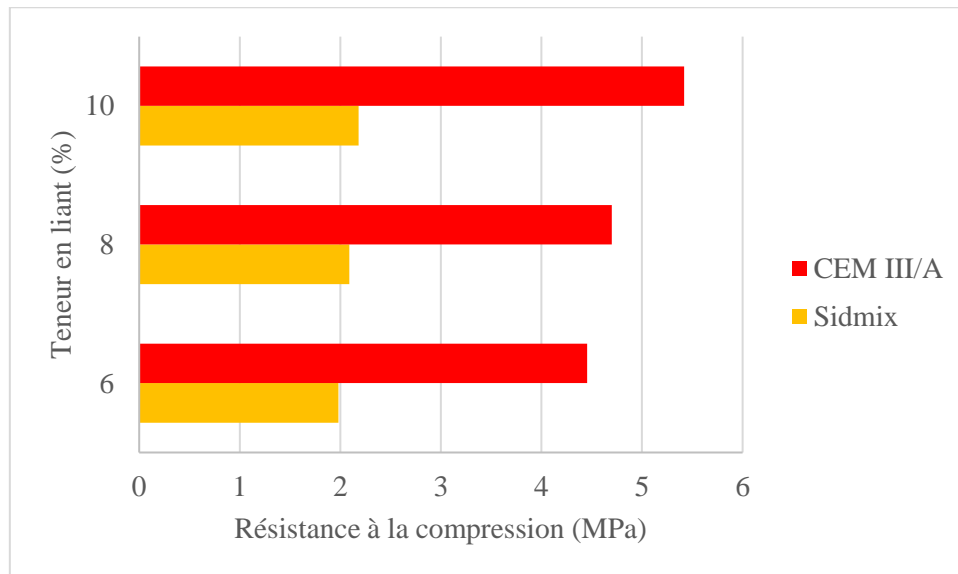


Figure 4-1 : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des traitements de Btram (hydratation accélérée)

Avec des performances autour des 2 MPa pour les traitements au Sidmix® et avoisinant les 5 MPa pour ceux au CEM III/A, Btram est un matériau sensible aux traitements et obtient même des performances intéressantes au vu des classifications obtenues selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1 illustrées sur la Figure 4-2.

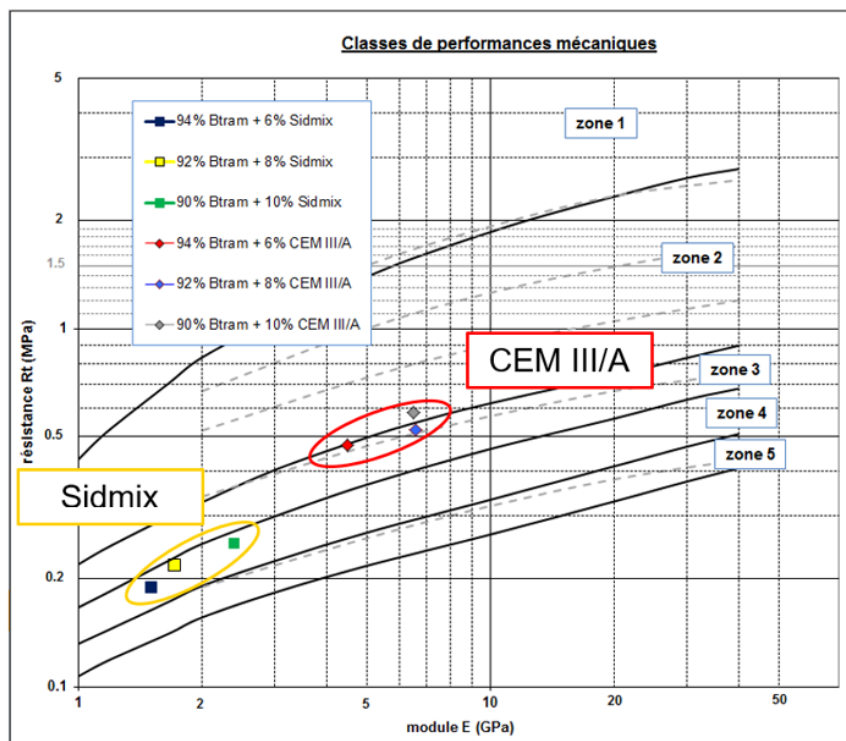


Figure 4-2 : Classification des traitements accélérés de Btram selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1

D'après l'emplacement des points dans le graphique en fonction des valeurs obtenues aux essais (et après conversion de la valeur Rtb en Rt), les performances avec un traitement au CEM III/A sont très

intéressantes (zone mécanique 3 à 2 en fonction des dosages). Celles obtenues avec le Sidmix® le sont également (zone mécanique 4) bien qu'elles soient inférieures.

Le module d'élasticité (pour les deux liants) est inférieur à 10 GPa ce qui est suffisant, car une couche de forme trop rigide supporte moins les contraintes mécaniques liées au trafic engendrant ainsi des dégradations dans le temps (fissuration). De plus, un placement en zone 3 ou 2 est satisfaisant sur le plan mécanique pour une valorisation en couche de forme. Dans le cas précis où le traitement des matériaux sur chantier se ferait en place cela implique un déclassement d'une catégorie par rapport aux résultats obtenus en laboratoire, c'est-à-dire par exemple l'obtention d'une zone mécanique 4 sur chantier pour un zone mécanique 3 obtenue en laboratoire.

Vu son classement en zone mécanique 4, le liant Sidmix® est un peu en retrait sur le plan mécanique comparé au CEM III/A ce qui peut être expliqué par la composition des deux liants. Le CEM III/A est un ciment comportant 46 % de clinker et 51 % de laitier, tandis que le Sidmix® est un liant composé à 95 % de laitiers. Une telle composition pour ce dernier, lui confère une cinétique de prise relativement longue et la conservation à 40 °C pendant 7 jours n'a peut-être pas été suffisante pour accélérer l'hydratation et être représentative des performances à plus long terme.

Cependant, les résultats pour ces deux liants sont concluants et les dosages ont donc été validés pour le programme d'essai de Btram.

De plus, des essais de lixiviation suivant la norme NF EN 12457-4 ont été réalisés sur ces échantillons afin de pouvoir évaluer le potentiel d'inertage des traitements et dont les résultats sont présentés dans le Tableau 4-2.

**Tableau 4-2 : Essais de lixiviation sur les traitements de Btram en hydratation accélérée**

Paramètres	Méthodes	Unité	Btram (brut) NF EN 12457-2	Btram + 6 % Sidmix	Btram + 8 % Sidmix	Btram+10 % Sidmix	Btram + 6 % CEM III/A	Btram + 8 % CEM III/A	Btram + 10 % CEM III/A	Inerte	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	0,06	0,09	0,15	0,23	0,28	0,28	0,5	
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			<0,05	0,06	0,12	<0,05	<0,05	0,06	0,09	2	
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4	
Arsenic (As)			<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,5	
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04	
Baryum (Ba)			<0,7	0,89	1,1	0,93	0,73	0,77	0,87	20	
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	
Molybdène (Mo)			0,46	0,49	0,62	0,48	0,52	0,51	0,54	0,5	
Antimoine (Sb)			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercuré (Hg)			<0,001	<0,005	0,002	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	<100	<100	<100	<100	<100	150	800
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	1500	1700		1900	2000	1700	1500	1800	1000		
Fluorures (F)	<10	<10		<10	<10	<10	<10	10	10		
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		2500	4300	4800	4700	4300	4400	5400	4000	
COT	NF EN 1484		53	54	55	<46,0	<46,0	<46,0	66	500	
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	<0,1	0,12	0,12	0,13	0,17	0,18	1	

Ainsi, il apparaît que les traitements au Sidmix® comme au CEM III/A à 6, 8 et 10 % sont inefficaces dans l'inertage des polluants de Btram. En effet, des dépassements de seuil pour le molybdène sont détectés de même pour les sulfates qui relarguent jusqu'à 2 000 mg/kg. De plus, suite à l'emploi des liants, des dépassements de seuils pour la fraction soluble ont été détectés

systématiquement. Ces dépassements de seuils peuvent sans doute être expliqués par les hypothèses suivantes :

- Les relargages en molybdène peuvent être dus à des pics ponctuels de concentration dans le matériau étant donné que la valeur relarguée est constamment proche de la limite.
- Les relargages en sulfates peuvent résulter de la présence de sulfate de calcium dans les liants, (5 % de gypse dans la composition du Sidmix® et 4 % dans celle du ciment CEM III/A).
- Les teneurs en fraction soluble observées peuvent résulter d'une certaine proportion de liant non hydraté et donc soluble dans l'eau.

Ainsi, les différents traitements ne contribuent pas à l'inertage des polluants comme les sulfates ou bien à l'abaissement de la valeur du molybdène lixivié et ce sont même d'autres paramètres qui deviennent excédentaires comme la fraction soluble. Il est à noter que ces résultats ont été réalisés sur des éprouvettes à hydratation accélérée et ces dernières ne représentent pas forcément le comportement « réel » du matériau traité. De plus, une évolution du comportement dans le temps est tout de même nécessaire afin de s'assurer que d'autres éléments ne soient pas relargués sur le long terme.

### 1.1.2 Hydratation accélérée de GPMD

Pour le sédiment du GPMD, deux liants ont également été testés (Sidmix® et CBR88) aux mêmes proportions que pour le MATEX à savoir 6, 8 et 10 %.

Cependant, et comme indiqué dans Figure 4-3 les performances mécaniques en compression n'ont pas été suffisantes après une hydratation accélérée durant 7 jours à 40 °C. En effet, l'un des critères d'admissibilité pour le programme d'essai est d'obtenir une résistance à la compression supérieure à 1 MPa, ce qui est la condition nécessaire pour que le matériau soit traficable pour les engins de chantier.

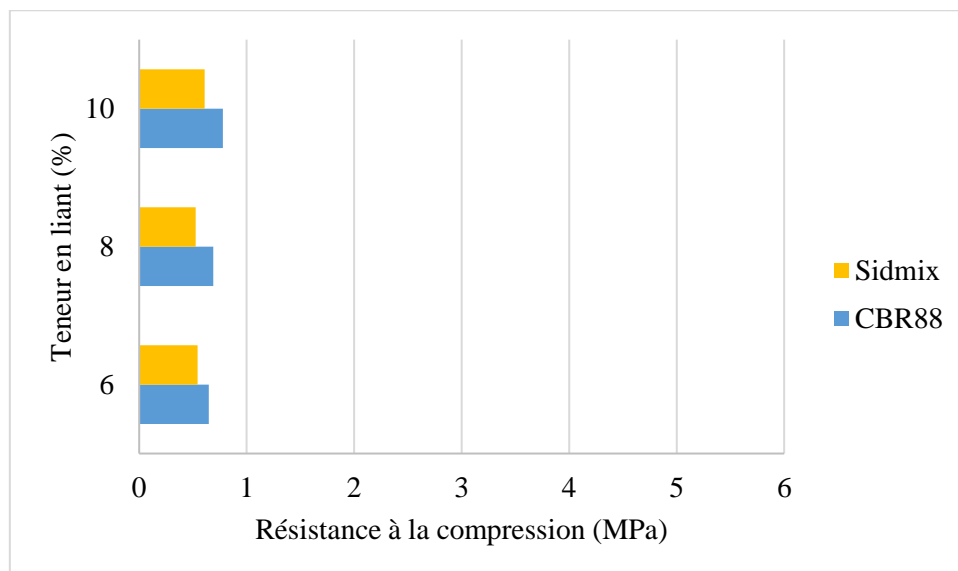


Figure 4-3 : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des 1<sup>ers</sup> tests de traitements de GPMD (hydratation accélérée)

Ainsi, les performances obtenues sont toutes inférieures à 1 MPa que ce soit pour le liant CBR88 ou le Sidmix®. Ce manque de performance est probablement lié à la granulométrie du matériau essentiellement composé de particules fines, mais également à sa teneur en matières organiques (5,4 %) connue pour être un inhibiteur de prise.

Par conséquent, la décision a été prise d'augmenter les proportions en liants (en passant à 14 %) mais également d'expérimenter une formulation avec 10 % de CEM III/A, plus riche en clinker que le CBR88 (46 % de clinker pour le CEM III/A contre 12 % pour le CBR88). L'objectif étant d'observer une prise, l'aspect économique n'est ici pas pris en compte et les résultats de ces tests en compression sont détaillés dans la Figure 4-4.

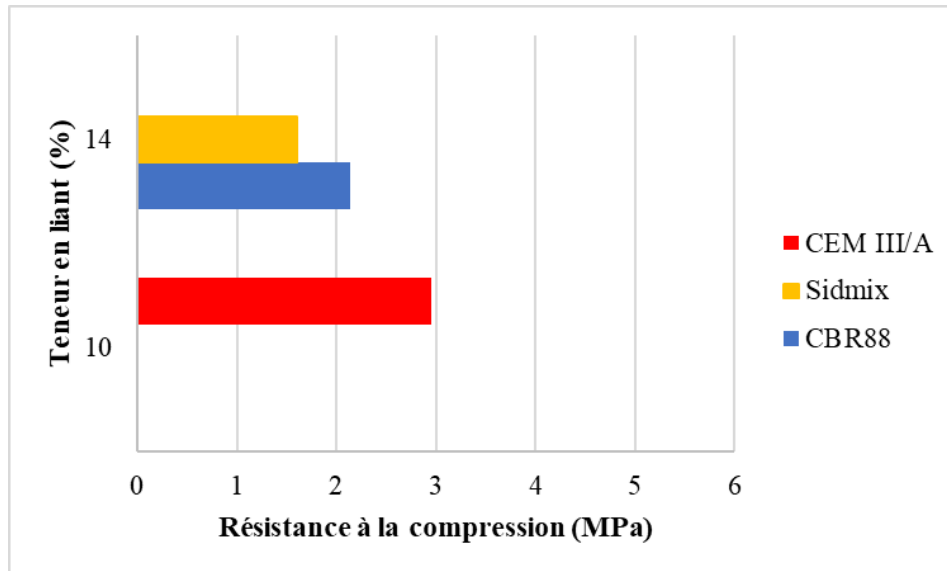


Figure 4-4 : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des 2<sup>ds</sup> tests de traitements de GPMD (hydratation accélérée)

Suite à ce second test, les performances obtenues sont plus intéressantes avec des résultats encourageants. En effet, une croissance significative des résistances à la compression est constatée entre les premiers dosages en liant (6, 8 et 10 %) et celui de 14 % aussi bien pour le Sidmix® que pour le CBR88 (avec des  $R_c > 1$  MPa). Les meilleures performances obtenues sont pour le traitement avec 10 % de CEM III/A, plus riche en clinker et à la cinétique d'hydratation plus rapide (les liants à base laitier nécessitent sans doute plus de 7 jours de cure et ce, même en hydratation accélérée).

Concernant l'abaque de classification détaillé dans la Figure 4-5, les 2 liants contenant du clinker classent le sédiment : en zone 4 (14 % de CBR88) et en bas de zone 3 (10 % de CEM III/A) alors que le Sidmix® à 14 % apporte une classification en bas de zone 5 (les premières formulations à 6, 8 et 10 % étaient hors-zone). Comme cité précédemment pour la boue d'excavation, le Sidmix® ne comporte pas de clinker dans sa composition et son hydratation n'est sans doute pas terminée dans ces conditions de pré-test, ce qui ne reflète pas fidèlement les performances qui pourraient être obtenues à plus long terme. Ainsi, ces trois dernières formulations ont été validées pour le programme d'essai de GPMD.



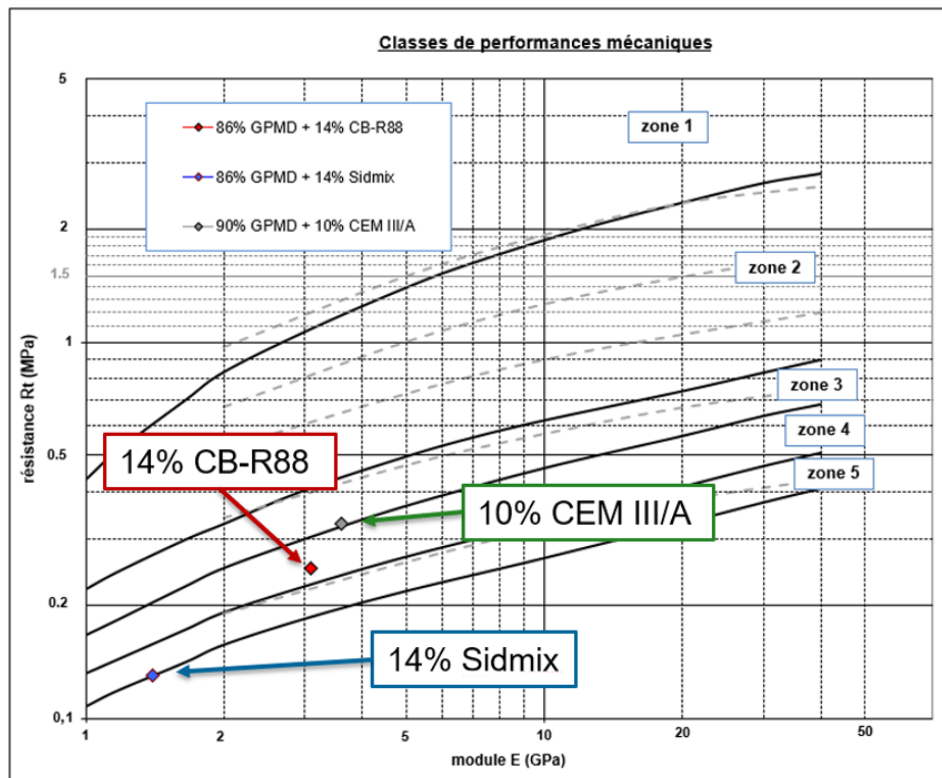


Figure 4-5 : Classification des traitements accélérés de GPMD selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1

Du point de vue comportement environnemental, les résultats des essais de lixiviation sur ces trois formulations sont détaillés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Essais de lixiviation sur les traitements de GPMD en hydratation accélérée

Paramètres	Méthodes	Unité	GPMD (brut) NF EN 12457-2	GPMD + 14% Sidmix	GPMD + 14% CBR88	GPMD + 10% CEM III/A	Inerte
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	0,18	0,06	0,33	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	0,14	0,11	0,21	0,4
Cuivre (Cu)			0,49	1,6	1,7	2,2	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,1	0,07	0,07	<0,1	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,3	0,87	0,72	0,66	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,33	0,42	0,32	0,53	0,5
Antimoine (Sb)			0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1		5500	5200	5200
Sulfates (SO4)	10000	9000			9200	7000	1000
Fluorures (F)	<10	<12			<12	<15	10
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		29000	26000	25000	23000	4000
COT	NF EN 1484		200	370	360	400	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	0,16	0,15	0,16	1

Il semble que l'antimoine ait bien été piégé par les traitements au travers des hydrates et ce, quel que soient le liant et son dosage. Cela est possiblement dû également à l'augmentation du pH du matériau, qui est passée à 11 suite à l'emploi de liant, pH à partir duquel, la valeur de l'antimoine lixivié

passé en dessous du seuil de l'inerte comme il avait été observé lors des lixiviations à pH fixé dont les valeurs ont été présentées dans le Tableau 3-11.

En revanche, le liant CEM III/A présente des performances défavorables puisqu'il provoque des dépassements de seuil pour le cuivre (élément qui est relargué à mesure que le pH augmente) et le molybdène. Une augmentation de la valeur en chrome lixivié est également observée pour le CEM III/A probablement lié à la présence de ce métal dans le clinker. Un relargage en chrome plus élevé avec le Sidmix® qu'avec le CBR88 est également observé. Il peut être expliqué par le fait que le Sidmix® est composé à  $40 \pm 4$  % de laitier d'aciérie plus riche en chrome que le laitier LHF du CBR88. Enfin, concernant les anions et la fraction soluble, aucun effet significatif n'est constaté pour les différents liants aux dosages pratiqués.

### 1.1.3 Hydratation accélérée de VNF

Le sédiment VNF, à l'instar du sédiment GPMD, n'a pas été sensible à la première série de traitements à 6, 8 et 10 % de CBR88 et de Sidmix®. Par conséquent, et de manière analogue au sédiment GPMD, une seconde série de traitements a été effectuée (14 % de CBR88 et de Sidmix® ; 10 % de CEM III/A) mais cette fois-ci, sans résultats probants comme cela est reporté dans la Figure 4-6. Seul le traitement à 10 % de CEM III/A semble agir, mais sans être suffisant.

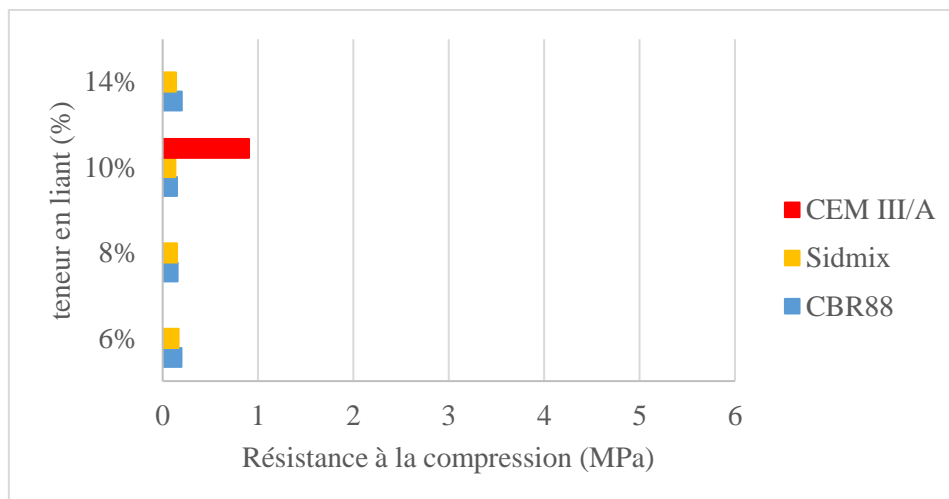


Figure 4-6 : Résistances à la compression à 7 jours et 40 °C des 1<sup>ers</sup> et 2<sup>ds</sup> tests de traitements de VNF (hydratation accélérée)

Ce manque de performances mécaniques est probablement dû, en plus d'une granulométrie très fine, à la forte teneur en matières organiques (8,5 %) et la présence de matières humiques dans ce sédiment qui sont connus pour être des inhibiteurs de prise (Clare and Sherwood 1954, 1957). Afin de résoudre ce problème, les mêmes formulations ont été reprises mais cette fois, avec un prétraitement à la chaux vive (2 %) avec pour objectif (en plus d'une éventuelle calci-structuration), de dégrader la matière organique afin d'obtenir une meilleure prise hydraulique. Les résultats de ces formulations avec pré-traitements sont détaillés dans la Figure 4-7.

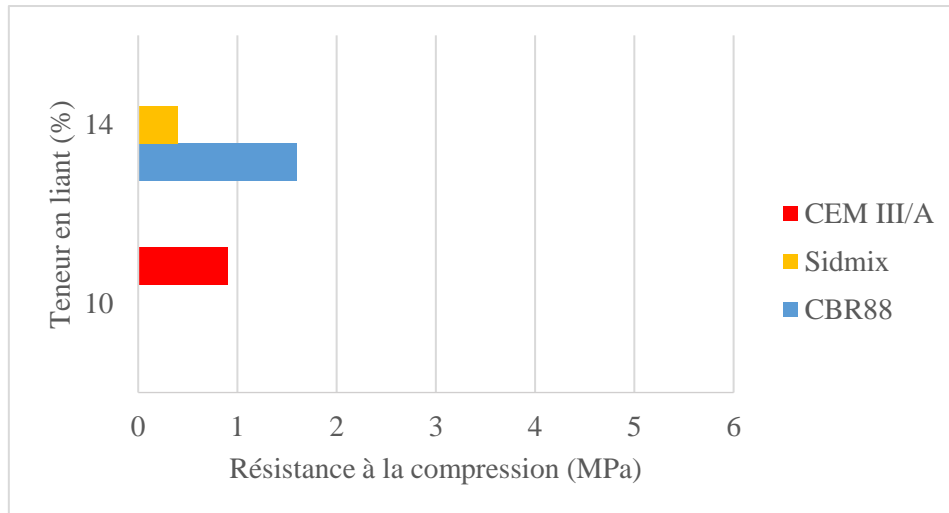


Figure 4-7 : Résistances à la compression à 69 jours et 40 °C des tests de traitements de VNF avec prétraitements à 2 % de chaux (hydratation accélérée)

Cependant, malgré le prétraitement à la chaux vive et une période de cure en hydratation accélérée multipliée par 10 (avec 69 jours), les traitements présentent une efficacité limitée voire nulle. En effet, les traitements au Sidmix® et au ciment CEM III/A n'atteignent pas le 1 MPa à 7 jours nécessaire pour la traficabilité des matériaux. Cependant, le traitement au CEM III/A obtient tout de même une classification en zone 5 quand le traitement au Sidmix® ne peut être représenté dans l'abaque de la Figure 4-8 au vu des faibles valeurs. Seul le liant CBR88 semble montrer une réaction d'hydratation avec une  $R_c > 1$  MPa et une classification en zone 3 de l'abaque comme illustré dans la Figure 4-8. Mais au vu des conditions de dosages en liant élevés et du temps passé en hydratation accélérée, il n'a pas été jugé intéressant de maintenir cette formulation et donc, aucune formulation n'a été validée pour le sédiment VNF lors de cette première campagne expérimentale.

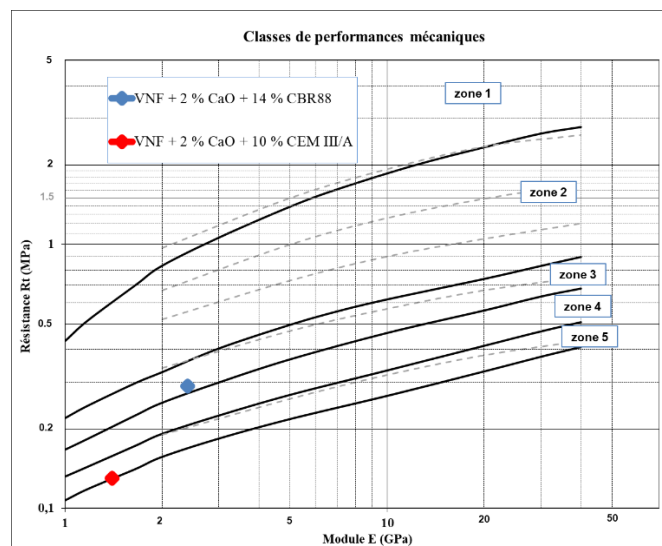


Figure 4-8 : Classification des traitements accélérés de VNF selon l'abaque de la norme NF EN 94-102-1

Quant au comportement environnemental des matériaux après traitement, seuls les résultats des derniers tests sont présentés dans le Tableau 4-4, à savoir les dosages prétraités à la chaux et laissés en cure pendant 69 jours.

Tableau 4-4 : Essais de lixiviation sur les traitements de VNF (prétraités à la chaux) en hydratation accélérée

Paramètres	Méthodes	Unité	VNF brut	VNF + 10% CEM III/A	VNF +14% CBR88	VNF + 14% Sidmix	Inerte
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	0,13	0,95	0,4	0,58	0,5
Nickel (Ni)			0,23	1	0,52	0,6	0,4
Cuivre (Cu)			0,38	5,2	2,3	4,1	2
Zinc (Zn)			0,67	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,18	0,09	0,08	0,08	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	0,11	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			0,42	0,59	0,5	0,32	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,14	0,42	0,33	0,23	0,5
Antimoine (Sb)			0,06	0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	2800*	3000*	2500*
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	490	6800		10000	6500	1000	
Fluorures (F)	<26	41		40	<10	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		4800	22000	25000	21000	4000
COT	NF EN 1484		1400	1600	1400	1600	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		0,27	0,34	0,41	0,45	1

\* : Valeurs non justifiables

L'antimoine dans le sédiment VNF semble avoir été inerté. Cependant, cela ne peut être dû à l'augmentation de pH comme pour le GPMD car dans le sédiment fluvial, l'essai de lixiviation à pH fixé (détaillé dans le Tableau 3-13) a montré une tendance à augmenter le relargage de l'élément à mesure que le pH augmente. Cette diminution des relargages est probablement due aux hydrates formés (même limités vu les faibles performances mécaniques obtenues).

D'autres métaux semblent être plus mobiles suite à l'utilisation de liant ainsi, le cuivre et le nickel présentent des dépassements de seuils. Étonnamment, les anions chlorures et sulfates sont également lixiviés après traitement alors qu'ils ne dépassaient pas les seuils sur l'échantillon brut. Pour les sulfates, ces dépassements sont sans doute liés au gypse présent dans les liants qui, en l'absence d'hydratation de ces derniers, est resté anhydre et donc lixiviable. Cependant, les valeurs de chlorures lixiviés paraissent étonnamment excessives et non justifiées au vu du matériau. Quant à la fraction soluble et le carbone organique total, un dépassement de seuil est toujours présent.

#### 1.1.4 Conclusion du prétest en hydratation accélérée

Cette étape de prétest a permis de mettre en lumière, parmi les traitements envisagés, ceux qui présentaient un bon potentiel de traitement et d'écarter les mauvaises pistes afin de ne lancer le programme d'essai que sur des traitements efficaces.

Ainsi, au vu des performances mécaniques obtenues, ce sont six traitements qui ont été retenus pour Btram et cela a permis de faire un ajustement des traitements pour le sédiment GPMD avant de lancer le programme d'essai sur les formulations initiales qui se seraient sans doute montrées insuffisantes. Enfin, pour le sédiment fluvial VNF, étant donné les faibles performances mécaniques obtenues, lancer le programme d'essai avec les traitements initiaux sur ce matériau auraient été inutiles.

Concernant le comportement environnemental des matériaux traités, ils proviennent d'essais à hydratation accélérée et ne peuvent traduire fidèlement le comportement des éléments sur le long terme,

notamment avec la présence d'un liant à cinétique de prise lente comme le Sidmix®. Dans le but d'observer, dans des conditions plus représentatives de la réalité, le comportement environnemental des matériaux dans le temps, des essais de lixiviation ont également été réalisés, dans le cadre du programme d'essai, sur des éprouvettes conservées à 20 °C et 90 % d'HR à certaines échéances comme détaillé dans le paragraphe 4.2 du chapitre 2.

## 1.2 Résultats du programme d'essai sur Btram traité

Une fois les formulations validées (liants et dosage) par le « pré-test » en hydratation accélérée, le programme d'essai a pu être lancé et la première étape consiste à observer les résistances à la compression des matériaux traités à plusieurs échéances : 7, 14, 28, 60 jours tout en observant également le comportement à l'immersion. Cependant, comme aucun traitement n'a été validé pour le sédiment VNF, aucune éprouvette n'a été confectionnée dans le cadre du programme d'essai justifiant ainsi l'absence de résultat pour ce matériau.

### 1.2.1 Performances mécaniques de Btram traité

#### 1.2.1.1 Résistances à la compression de Btram traité

Les résultats des résistances à la compression pour les traitements de Btram sont détaillés dans la Figure 4-9 pour les traitements au CEM III/A et dans la Figure 4-10 pour le Sidmix®.

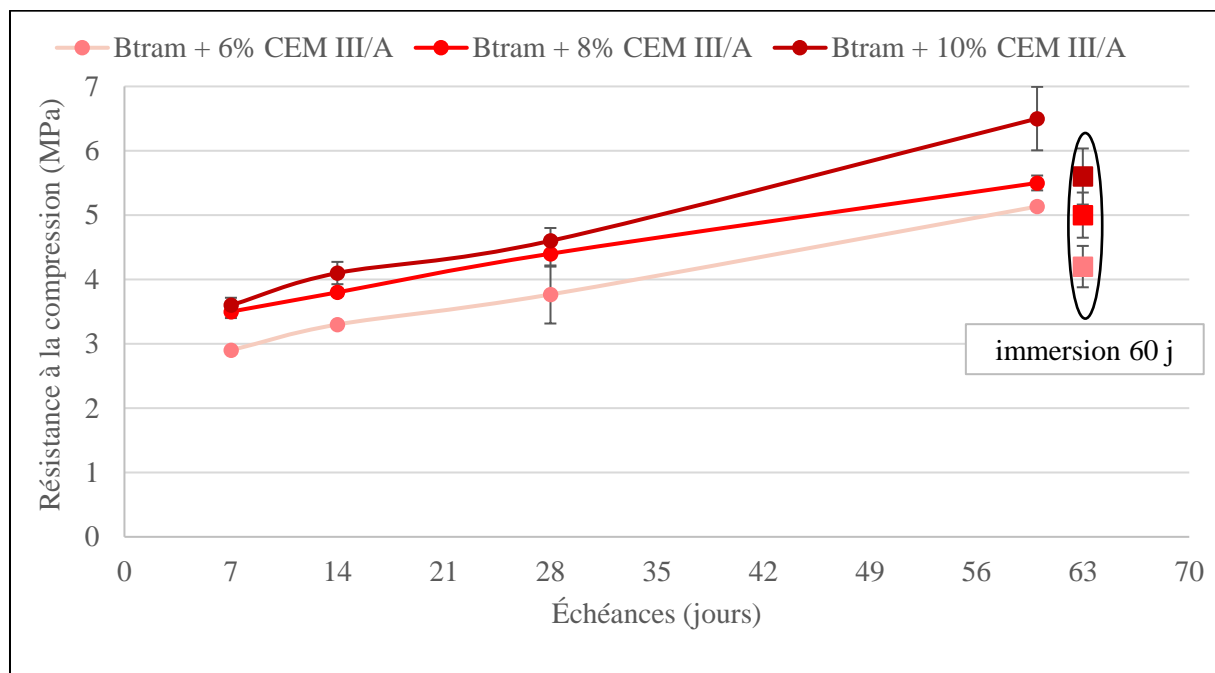


Figure 4-9 : Résistance à la compression des traitements de Btram au CEM III/A en fonction des échéances et des dosages

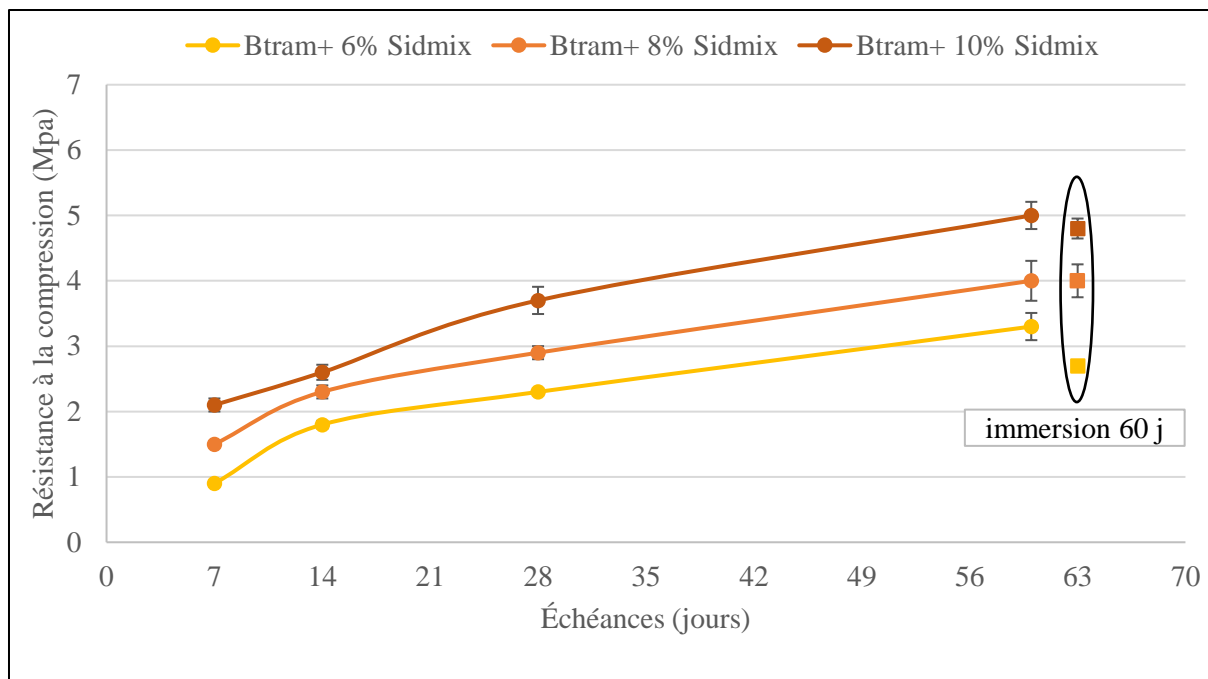


Figure 4-10 : Résistance à la compression des traitements de Btram au Sidmix® en fonction des échéances et des dosages

Le traitement avec les deux liants est efficace, notamment avec des résistances supérieures à 1 MPa dès 7 jours, permettant au matériau d'être circulé par des engins de chantier sauf dans le cas du traitement à 6 % de Sidmix. Les résultats avec le CEM III/A sont logiquement supérieurs à court terme, puisque c'est un ciment composé à 46 % de clinker lui conférant une montée en résistance plus rapide. Cependant, cet écart est rattrapé rapidement à des échéances plus longues avec une augmentation des performances de 173 % en moyenne entre 7 et 60 jours pour le Sidmix contre environ 70 % pour le CEM III/A car les laitiers du Sidmix ont une cinétique de prise plus lente.

À 60 jours, les performances mécaniques obtenues sont très satisfaisantes avec des résistances à la compression comprise entre 5 et 6,5 MPa pour les formulations au CEM III/A et entre 3 et 5 MPa pour celles au Sidmix®. Dans ces conditions d'essais, le CEM III/A permet d'obtenir plus rapidement des résistances mécaniques à dosage moindre : les performances obtenues avec 6 % de CEM III/A sont en effet similaires à celles obtenues avec 10 % de Sidmix®.

En revanche, le traitement au Sidmix® semble conférer au matériau traité un meilleur comportement à l'essai d'immersion. Cet essai consiste à immerger les éprouvettes dans l'eau à 20 °C après 28 jours de cure « normalisée » et elles sont ensuite testées en compression à 60 jours (soit après 32 jours d'immersion). Ainsi, après comparaison des valeurs à 60 jours avec et sans immersion, une diminution de performance des éprouvettes immergées de seulement 6,6 % en moyenne est constatée pour les matériaux traités au liant Sidmix® contre 13 % pour le CEM III/A.

La norme NF P 94-102-1 permet de vérifier la résistance à l'immersion à l'aide d'une classification donnée par le calcul du rapport  $R_{ci60}/R_{c60}$ , avec respectivement,  $R_{ci60}$  la résistance à la compression à 60 jours de l'échantillon immergé et  $R_{c60}$  celle de l'échantillon en cure normalisée. Ainsi, le matériau est classé selon le Tableau 4-5 donné par la norme NF P 94-102-1.

Tableau 4-5 : Classement des sols traités aux liants hydrauliques en fonction de leur résistance à l'immersion (NF P 94-102-1)

Argilosité du sol naturel	Classe $R_{im} 1$	Classe $R_{im} 2$	Classe $R_{im} 3$
VBS $\leq 0,5$	$R_{Ci}/R_{C60} > 0,9$	$0,9 \geq R_{Ci}/R_{C60} \geq 0,8$	$0,8 > R_{Ci}/R_{C60} \geq 0,7$
VBS $> 0,5$	$R_{Ci}/R_{C60} > 0,8$	$0,8 \geq R_{Ci}/R_{C60} \geq 0,6$	$0,6 > R_{Ci}/R_{C60} \geq 0,5$

Ainsi, avec une VBS de Btram brut à 0,5 le rapport  $R_{ci60}/R_{c60}$  pour les formulations 6, 8 et 10 % de Sidmix® sont respectivement de 0,82 ; 1 et 0,96 contre 0,84 ; 0,91 et 0,85 pour 6, 8 et 10 % de CEM III/A. Pour le Sidmix®, les formulations à 8 et 10 % obtiennent donc la meilleure classe à savoir la classe 1 (classe 2 pour le dosage à 6 %) alors que le CEM III/A ne l'obtient que pour son dosage à 8 % (classe 2 pour 6 et 10 %).

#### 1.2.1.2 Résultats $R_t/E$ de Btram traité

En parallèle des essais de résistance à la compression, des essais de traction indirecte avec détermination du module élastique ont été réalisés aux échéances 7, 28, 90, 180 et 360 jours.

Le principal intérêt des essais  $R_{tb}/E$  est la classification selon la norme NF P 94-102-1 du matériau traité dans l'abaque permettant de définir si les performances mécaniques sont suffisantes pour être valorisable en couche de forme. dans ce but, la résistance en traction indirecte ( $R_{tb}$ ) obtenue grâce à l'essai est préalablement convertie en résistance en traction directe ( $R_t$ ) en utilisant l'équation (3) détaillée dans le paragraphe 4.1.3 du chapitre 2.

Selon la norme, la classification doit être faite au moins, après 90 jours de cure et se placer au moins en zone 3 ou 2. Cependant, il a tout de même été décidé de mesurer les valeurs à 7 et 28 jours de cure, car elles donnent un indice sur l'efficacité du traitement notamment à court terme. Les valeurs à 180 et 360 jours sont également données afin d'observer l'évolution des performances sur le long terme.

Les résultats obtenus pour les deux liants et les différents dosages (6, 8 et 10 %) sont exposés sur les Figure 4-11 et Figure 4-12 respectivement pour les liants CEM III/A et Sidmix®.



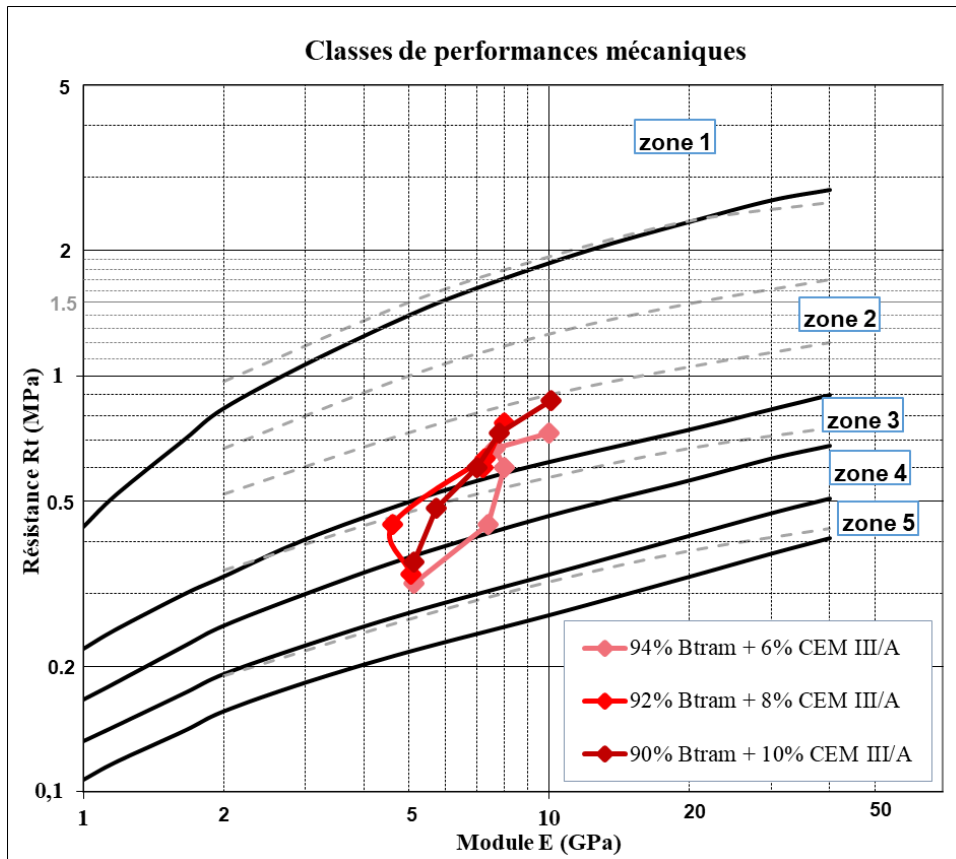


Figure 4-11 : Classification en couche de forme pour les traitements de Btram au CEM III/A

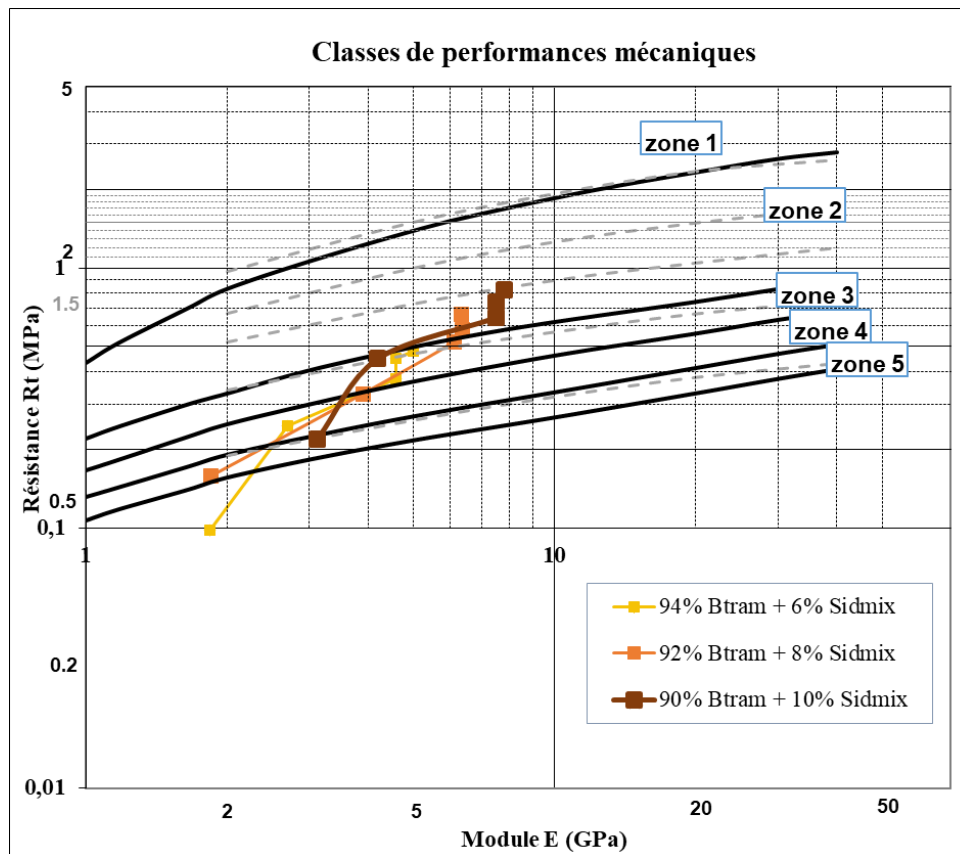


Figure 4-12 : Classification en couche de forme pour les traitements de Btram au Sidmix®

A 7 jours de cure, les valeurs obtenues permettent déjà une classification selon l'abaque : zone 4 pour un traitement au CEM III/A aux trois dosages et zone 5 pour le Sidmix® (sauf le dosage à 6 %). Si dans l'état, ces classifications ne permettent pas une valorisation en couche de forme, elles sont prometteuses pour le long terme, car les performances vont progresser au fur et à mesure que l'hydratation va se poursuivre.

A 28 jours les performances sont plus intéressantes pour les deux liants : zone mécanique 3 pour les traitements au CEM III/A et à 10 % de Sidmix® (Zone 4 pour les dosages à 6 et 8) avec un module d'élasticité inférieur à 10 GPa pour les deux liants.

Sur le long terme, soit 90 jours, les traitements au CEM III/A se placent en zones 2 quels que soient les dosages et le Sidmix® semblent également rattraper son retard avec le dosage de 10 % également en zone 2 quand ceux de 6 et 8 % en sont proches. L'échéance de 90 jours est l'échéance minimale selon la norme, pour une classification du matériau traité, et au vu des performances obtenues par ces traitements, ces derniers remplissent les conditions d'acceptabilité pour une utilisation en couche de forme.

Au-delà de 90 jours, pour les échéances à 180 et 360 jours, les traitements restent en zone 2 confirmant ainsi leurs performances sur le long terme, de même pour le traitement à 10 % de Sidmix®. Concernant le traitement à 8 % de Sidmix, il obtient la classification en zone 2 à partir de 180 jours de cure et se stabilisera à 360 jours. En revanche, le traitement à 6 % de Sidmix® ne passe pas la classification en zone 2 et ce, même après une année de cure.

#### **1.2.1.3 Bilan des performances mécaniques de Btram traité**

En conclusion, sachant que la classification rétrograde d'une zone lors de l'application sur chantier, les trois traitements au CEM III/A et ceux de 8 et 10 % de Sidmix® remplissent les caractéristiques mécaniques nécessaires pour un usage en couche de forme. En effet, ils se classent en zone 2 après 90 jours de cure (après 180 jours pour le dosage à 8 % de Sidmix®) et ont une résistance à la compression à 7 jours supérieure à 1 MPa. De plus, les dosages à 8 % de CEM III/A et Sidmix® et 10 % de Sidmix® ont les meilleurs comportements à l'immersion (classe 1). Finalement, seul le traitement à 6 % de Sidmix® peut être écarté suite à sa résistance à la compression inférieure à 1 MPa après 7 jours empêchant ainsi sa traficabilité sur chantier. D'autant plus que sa classification plafonne en zone 3 rétrograderait donc en zone 4 dans le cadre d'une utilisation sur chantier éloignant donc davantage la possibilité d'utiliser ce traitement pour la valorisation de Btram.

#### **1.2.2 Comportement environnemental de Btram traité**

Dans l'optique d'une valorisation des matériaux en couche de forme, l'obtention seule de performances mécaniques n'est pas suffisante pour pouvoir envisager leur emploi et le comportement environnemental des matériaux traités doit être identifié.

##### **1.2.2.1 Résultats de lixiviation sur Btram traité**

Bien que les résultats des lixiviations des prétests de traitements fournissent des éléments importants sur le comportement environnemental des matériaux traités, ils proviennent d'un essai à hydratation accélérée et ne peuvent traduire fidèlement le comportement des éléments sur le long terme. Dans le but d'observer, dans des conditions plus représentatives de la réalité, le comportement environnemental des matériaux traités dans le temps, des essais de lixiviation ont également été réalisés sur les éprouvettes conservées à 20 °C et 90 % HR après écrasement aux échéances de : 7, 28, 90 et 360 jours en suivant la norme NF EN 12457-4.

Concernant les traitements de Btram, les essais accélérés ont permis de relever des dépassements de seuil pour le molybdène, les sulfates et la fraction soluble. C'est donc l'évolution de ces éléments qui sera exclusivement représentée ici étant donné que les autres paramètres respectent le seuil de l'inerte (mis à part un dépassement de seuil pour le chrome sur les traitements à 8 et 10 % de CEM III/A à 7 jours qui s'est estompé par la suite).

Les valeurs lixiviées du molybdène pour les traitements de Btram sont présentées dans la Figure 4-13 et la Figure 4-14.

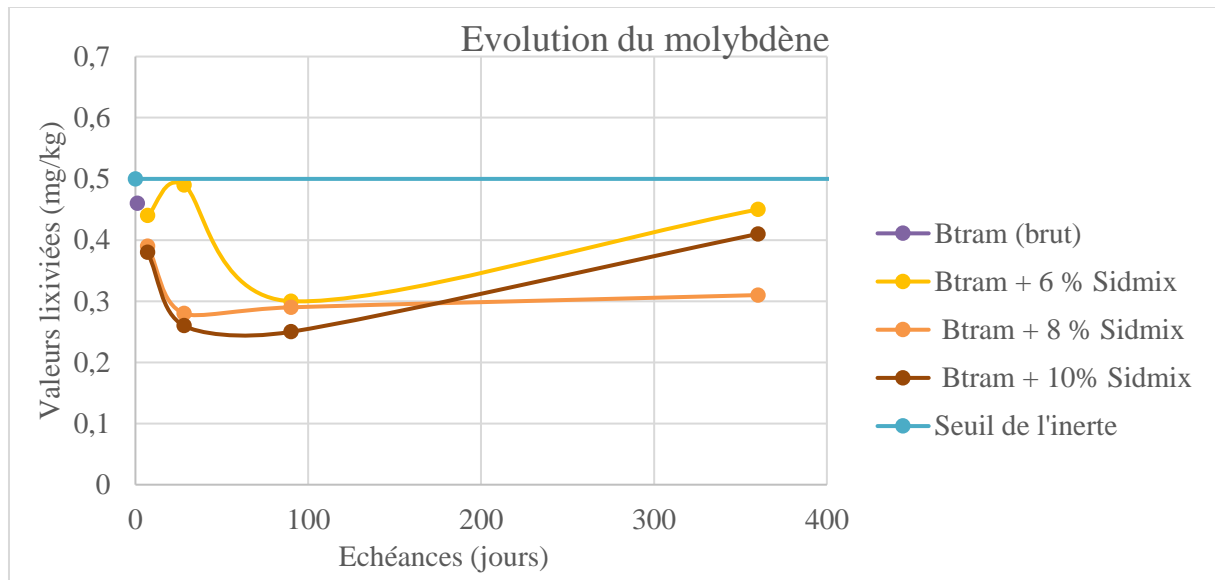


Figure 4-13 : Evolution de la valeur de molybdène lixiviée après traitement au Sidmix en fonction du temps

Le comportement du molybdène dans Btram traité semble suivre une tendance. En effet, à 7 jours, les valeurs lixiviées sont semblables aux lixiviations faites sur matériaux bruts (un léger dépassement de seuil est même observé pour le traitement à 8 % de CEM III/A). Puis, une diminution a lieu à l'échéance de 28 jours (sauf pour le dosage à 6 % de Sidmix®) avant une lente augmentation par la suite sur le long terme. Pour le CEM III/A, cela va même se traduire par des dépassements de seuils à 360 jours.

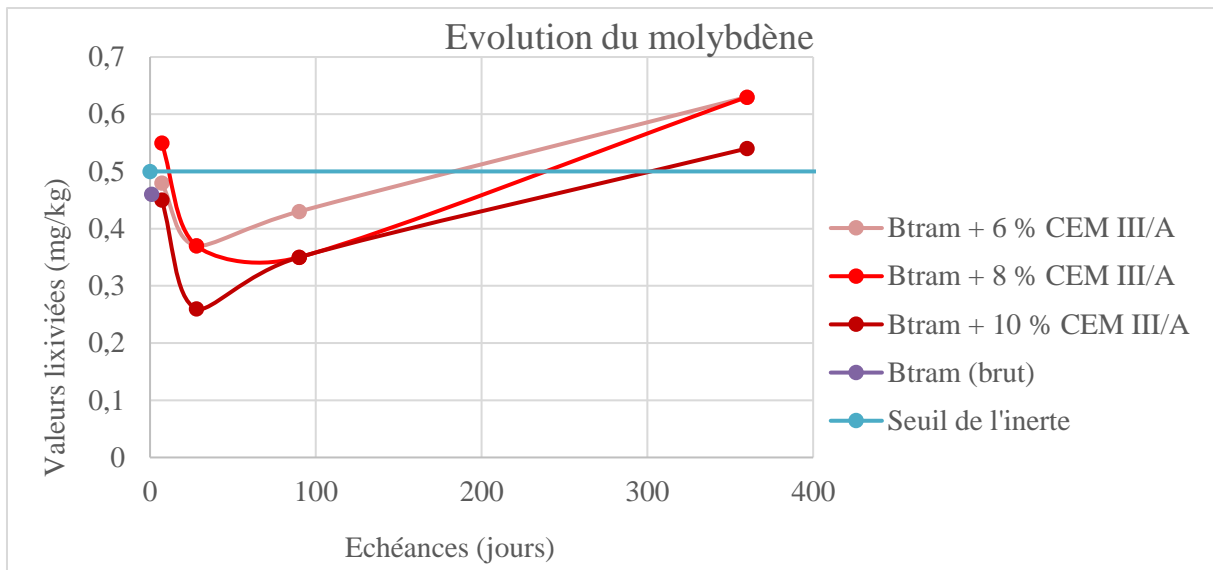


Figure 4-14 : Evolution de la valeur de molybdène lixiviée après traitement au CEM III/A en fonction du temps

Pour le comportement des sulfates, les résultats sont illustrés dans la Figure 4-15. Les traitements de Btram aux Sidmix® ne permettent pas un inertage de ces éléments. Au contraire, une augmentation des sulfates lixiviés est observée jusqu'à 90 jours puis, les valeurs semblent stagner jusqu'à 360 jours. Cette augmentation du relargage est sans doute provoquée par l'apport en sulfates dû à la présence de gypse dans le liant.

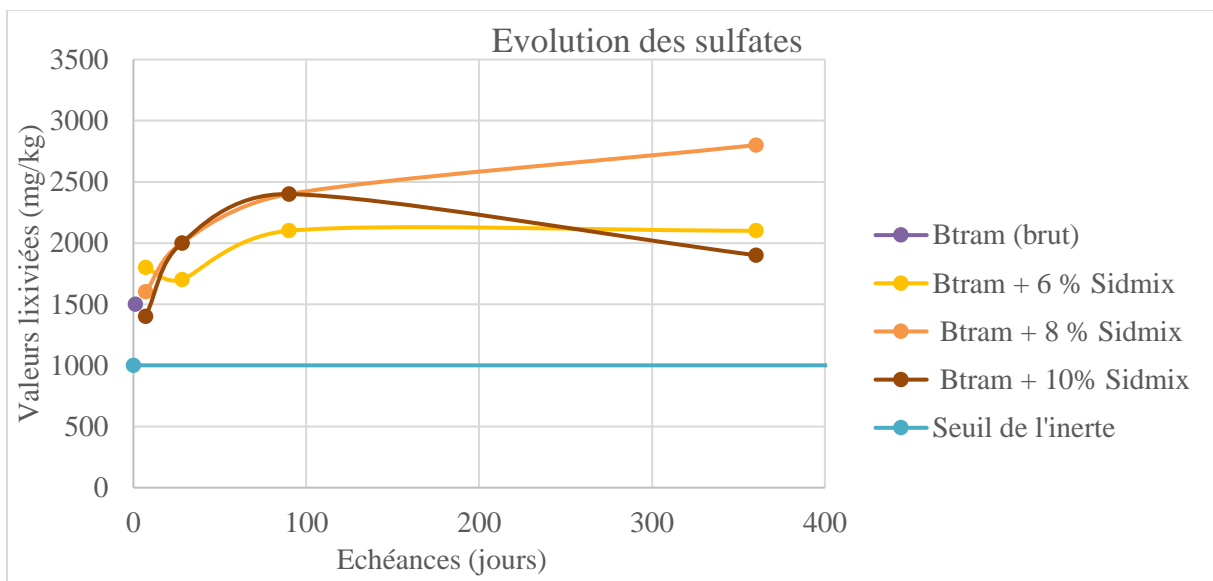


Figure 4-15 : Evolution de la valeur des sulfates lixiviée après traitement au Sidmix en fonction du temps

Une augmentation des sulfates lixiviés est également observée suite à l'emploi de CEM III/A comme il est représenté dans la Figure 4-16. Cependant, après une forte augmentation de 7 à 90 jours, les valeurs lixiviés semblent fortement diminuer de 90 à 360 jours. Cela pourrait être justifié par la transformation des sulfates en des phases d'aluminate de calcium hydraté comme éventuellement des phases d'ettringite secondaire, dû à la présence de clinker. Cependant, malgré la forte diminution de sulfates lixiviés, la valeur reste supérieure au seuil de l'inerte.

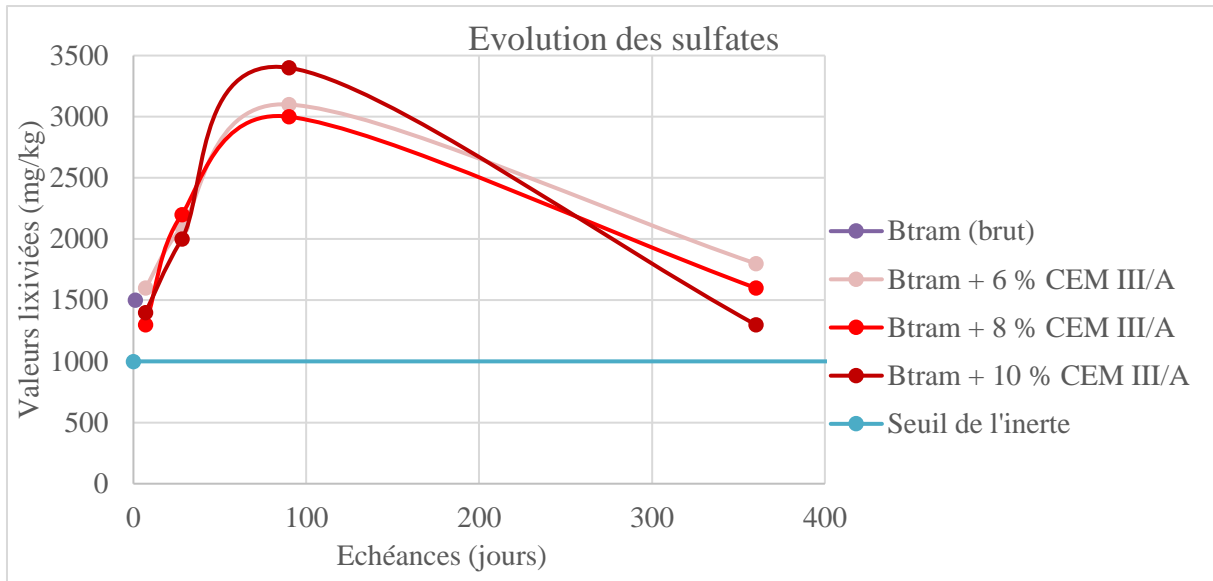


Figure 4-16 : Evolution de la valeur des sulfates lixiviée après traitement au CEM III/A en fonction du temps

Concernant l'évolution de la fraction soluble, dont les résultats sont présentés dans la Figure 4-17 et la Figure 4-18, la tendance pour les deux traitements semble suivre celle des sulfates. Ainsi pour le Sidmix®, la fraction soluble augmente jusqu'à 90 jours avant de diminuer lentement à 360 jours (tout en restant au-dessus du seuil). Pour les traitements au CEM III/A et comme pour les sulfates, le comportement est plus contrasté que pour le Sidmix®. Ainsi, une forte augmentation de la fraction soluble apparaît jusqu'à 90 jours avant de diminuer fortement à 360 jours, passant même sous la valeur seuil. Cela se justifie par le fait que la valeur de la fraction soluble dépend directement de celles des sulfates (les sulfates faisant partie de la fraction soluble) expliquant ainsi le comportement similaire de ces critères.

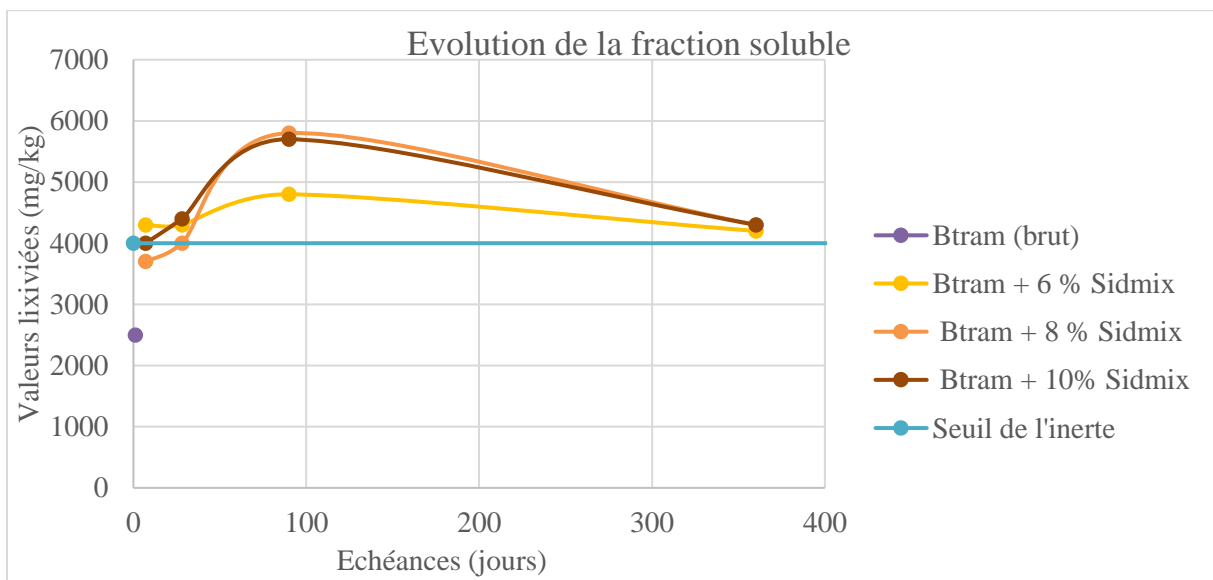


Figure 4-17 : Evolution de la valeur de fraction soluble lixiviée après traitement au Sidmix® en fonction du temps

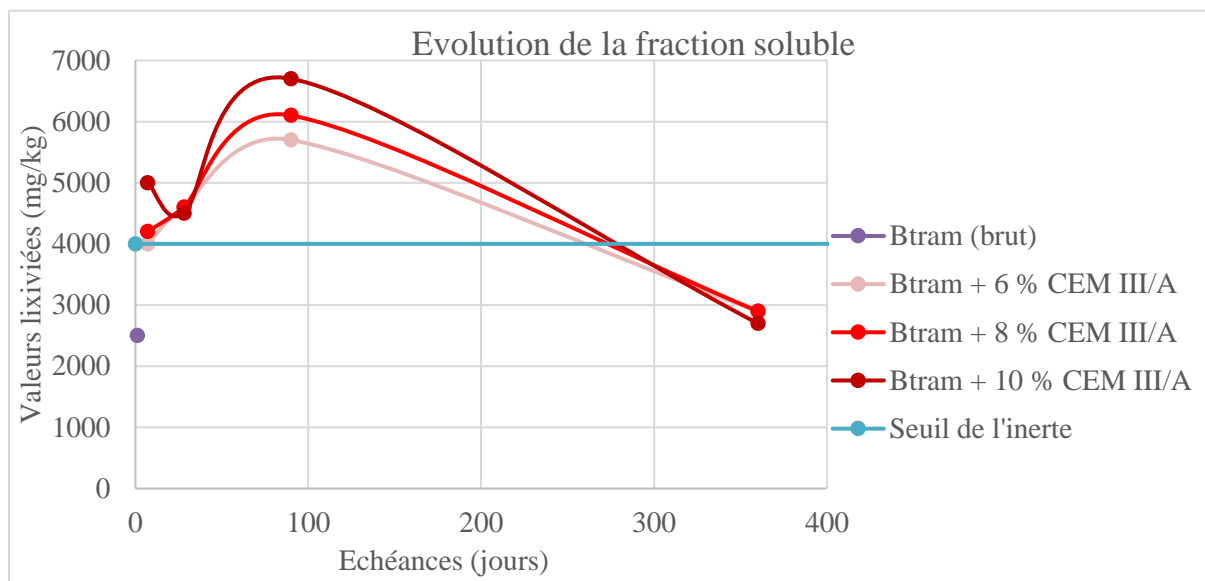


Figure 4-18 : Evolution de la valeur de fraction soluble lixiviée après traitement au CEM III/A en fonction du temps

### 1.2.2.2 Bilan du comportement environnemental de Btram traité

Les liants manufacturés du commerce ainsi testés lors de cette première campagne expérimentale ne sont pas suffisamment efficaces sur le plan environnemental car, quel que soit le traitement, le matériau traité obtient systématiquement une classification « non inerte, non dangereux ».

En effet, pour les traitements au Sidmix®, le molybdène ne présente pas de dépassement de seuil ce qui n'est pas le cas pour les sulfates et la fraction soluble. Ainsi, le traitement n'a pas eu d'impact positif sur les sulfates et à même provoqué le dépassement de la fraction soluble.

Quant au traitement au ciment CEM III/A, (outre le dépassement de seuil à 7 jours du chrome pour les dosages à 8 et 10 % de ciment) ce dernier ne parvient pas non plus à inertiser les sulfates et présente un dépassement de seuil de la fraction soluble de 7 à 90 jours avant de passer sous le seuil à 360 jours. Cependant, alors que la fraction soluble passe sous le seuil de l'inerte après 360 jours, le molybdène passe au-dessus de ce dernier à la même échéance maintenant ainsi la classification du matériau traité en « non inerte, non dangereux » même après 360 jours.

### 1.2.3 Conclusion des traitements de la première campagne sur Btram

Concernant les performances mécaniques de Btram, ce dernier a un bon potentiel de valorisation. En effet, les performances mécaniques se sont avérées concluantes pour l'ensemble des traitements mis à part pour le traitement à 6 % de Sidmix®. Les performances à court terme de ce dernier ne permettent pas sa traficabilité par des engins de chantier, et dans une moindre mesure, c'est le seul traitement qui ne permet pas une classification en zone 2 pour un usage en couche de forme et ce même après 360 jours. Concernant le comportement à l'immersion, les traitements ont un bon comportement avec une classification minimale en classe 2 pour les traitements à 6 % de Sidmix® et 6 et 10 % de CEM III/A sinon, la classe 1 est obtenue.

En revanche, malgré les bonnes performances mécaniques conférées par les traitements, ces derniers ne semblent pas efficaces d'un point de vue environnemental car le matériau se classe en « non inerte, non dangereux » à la suite de son traitement. En effet, pour les traitements au Sidmix®, des dépassements de seuils sont observés pour les sulfates et la fraction soluble. Or, l'arrêté du 12 décembre 2014 ne permet qu'un seul dépassement pour une classification en « déchet inerte ». Pour le traitement

au liant CEM III/A, les sulfates sont excédentaires ainsi que la fraction soluble. Cependant, lorsque cette dernière passe en-dessous du seuil à 360 jours, le molybdène devient excédentaire à la même échéance invalidant ainsi le caractère inerte du matériau traité.

Les traitements expérimentés ne remplissent qu'un seul critère de la double action nécessaire pour la valorisation du matériau : l'accroissement des performances mécaniques et ne permettent pas l'inertage du comportement environnemental de Btram. Ainsi, d'autres traitements vont être investigués dans la seconde campagne d'essais.

### 1.3 Résultats du programme d'essai sur GPMD traité

#### 1.3.1 Performances mécaniques de GPMD traité

Suite aux résultats des pré-tests par hydratation accélérée, les formulations pour le GPMD ont été modifiées pour corriger le manque de performances. Ce sont celles des seconds essais accélérés à 40°C qui ont été conservées pour le programme d'essai, soit : 14 % de Sidmix®, 14 % de CBR88 et 10 % de CEM III/A.

##### 1.3.1.1 Résistance à la compression de GPMD traité

Les résultats des résistances à la compression sont détaillés dans la Figure 4-19. A 7 jours, seul le traitement de GPMD au Sidmix n'atteint pas 1 MPa en résistance à la compression nécessaire à la traficabilité. A l'opposé, le traitement au CEM III/A est celui avec le meilleur démarrage à 7 jours (avec une Rc avoisinant les 1,5 MPa) cependant, les performances semblent plafonnées par la suite avec une résistance à 60 jours autour des 2,5 MPa quand les performances de Sidmix et CBR88 augmentent de manière plus significative. En effet, le traitement au Sidmix débute avec une Rc de 0,6 MPa à 7 jours mais atteint les 3,3 MPa à 60 jours dépassant ainsi les performances obtenues par le traitement au CEM III/A. Le CBR88 est le traitement qui apporte les meilleures performances au sédiment GPMD avec plus de 1 MPa à 7 jours et atteint les 5,3 MPa après 60 jours de cure.

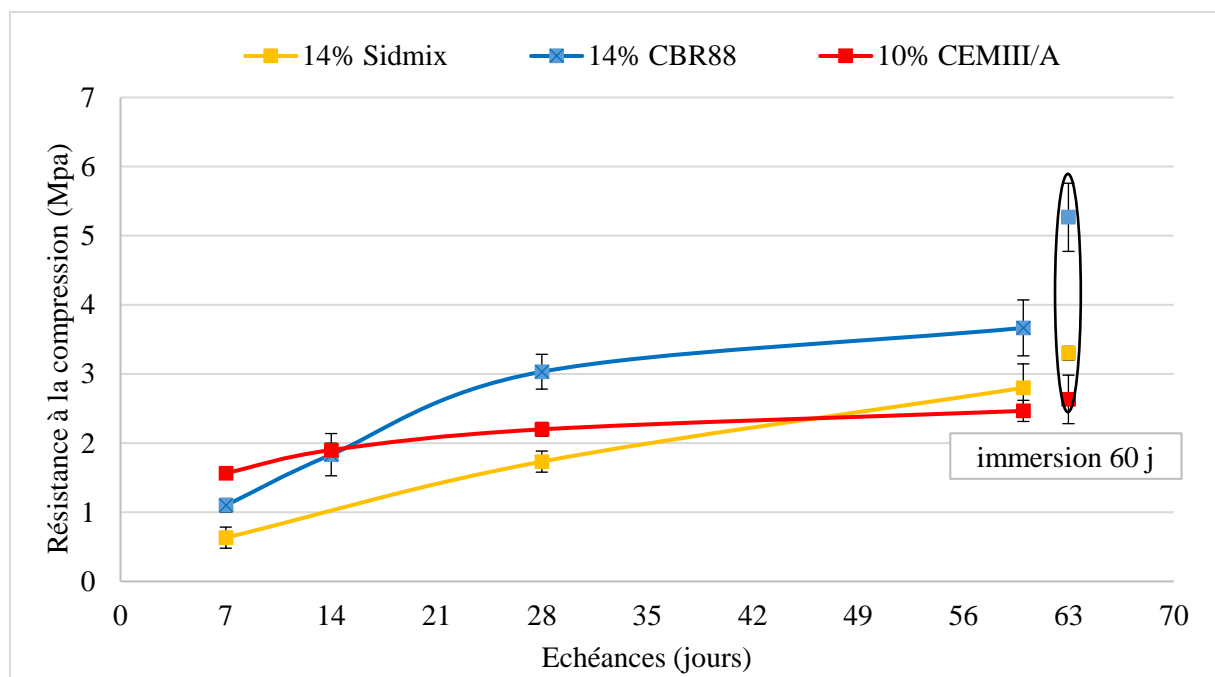


Figure 4-19 : Résistance à la compression des traitements de GPMD en fonction des échéances et des dosages

Cette différence de performances pour les liants CBR88 et Sidmix® vis-à-vis du CEM III/A peut s'expliquer par le fait que ces 2 liants sont plus fortement dosés en laitier et qui ont donc une



cinétique de prise plus lente expliquant ainsi l'augmentation des performances sur le long terme. De plus, il est probable que les sels présents dans le sédiment GPMD aient facilité l'activation et l'hydratation des laitiers (Bellmann and Stark 2009; Sim et al. 2018).

De plus, le comportement à l'immersion des GPMD semble bénéfique pour les traitements. En effet, les résistances à la compression des éprouvettes immergées sont supérieures à leurs homologues conservées de manières normalisées. Ainsi, la classification des matériaux traités selon la norme est de classe 1 quel que soit le liant employé. Ce gain en performance suite à l'immersion est d'autant plus important pour le traitement au CBR88 avec une augmentation de la Rc passant de 3,7 à 5,3 MPa alors que pour les liants Sidmix et CEM III/A l'augmentation est respectivement de 0,5 et 0,2 MPa. Cela peut sans doute s'expliquer par le fait que l'immersion du sédiment dans l'eau a solubilisé les sels présents dans le matériau, facilitant ainsi leurs disponibilités pour l'activation du laitier de hauts fourneaux présent dans les liants. Ainsi, cela pourrait expliquer l'important gain en performance du traitement au CBR88 qui contient la plus forte teneur en LHF (88 %) et l'évolution plus faible du CEM III/A et du Sidmix® (autour des 50 %).

### 1.3.1.2 Résultats Rt/E des traitements de GPMD

Les résultats obtenus suite aux essais de résistance en traction indirecte avec détermination du module d'élasticité pour les trois traitements expérimentés sur GPMD sont présentés dans la Figure 4-20.

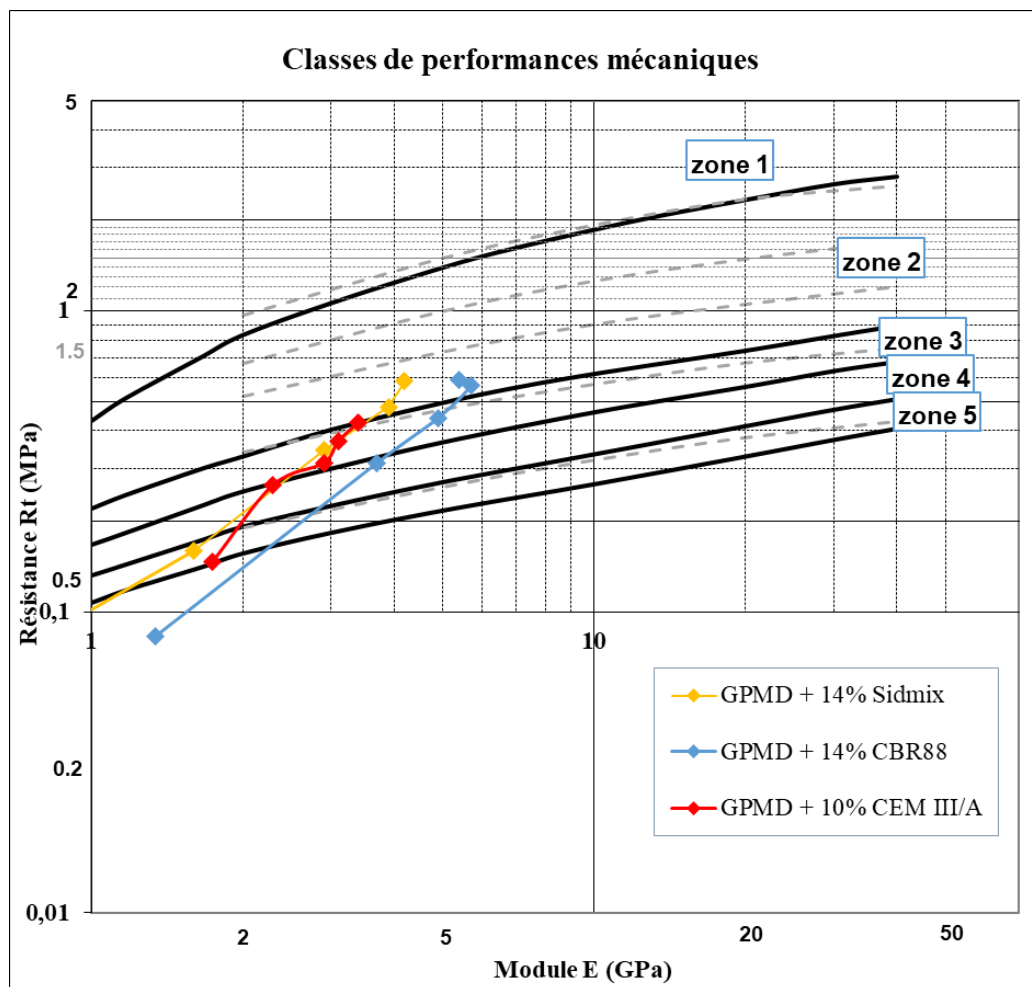


Figure 4-20 : Classification en couche de forme pour les traitements de GPMD

Comme pour la résistance à la compression, les performances des liants fortement dosés en laitiers (Sidmix et CBR88) ont une forte augmentation des performances sur le long terme. En effet, à 7 jours les liants sont hors zone mais sont classifiés en zone 3 dès 90 jours et en zone 2 à partir de 180 jours. Pour le traitement au CEM III/A, la cinétique de prise est plus élevée grâce à sa plus forte teneur en clinker dont la prise est plus rapide que celles des liants à base laitiers, permettant ainsi une classification en zone 5 dès 7 jours, en revanche, après 28 jours l'évolution des performances va ralentir et plafonner en zone 3 même après 360 jours.

#### ***1.3.1.3 Bilan des performances mécaniques de GPMD traité***

En conclusion, d'un point de vue performance mécanique, le liant CBR88 présente les meilleures caractéristiques avec une résistance en compression supérieure à 1 MPa après 7 jours (avec un excellent comportement à l'immersion) et une classification en zone 2 après 180 jours de cure.

Le liant Sidmix présente également une classification en zone 2 après 180 jours, mais il est limité par ces performances à court terme ( $R_c$  de 0,6 MPa à 7 jours de cure). Quant au CEM III/A, ce dernier présente des performances satisfaisantes à court terme avec la meilleure résistance en compression à 7 jours des trois traitements (1,5 MPa), mais les performances évoluent faiblement sur le long terme avec une amélioration limitée de celle-ci (56% d'augmentation de 7 à 60 jours contre une augmentation de 236 et 344 % respectivement pour les traitements au liant CBR88 et Sidmix®), et une classification plafonnant en zone 3 même après 360 jours.

#### **1.3.2 Comportement environnemental de GPMD traité**

##### ***1.3.2.1 Résultats de lixiviation su GPMD traité***

Le comportement environnemental a également été observé sur les traitements de GPMD. Il est à noter que l'échéance à 90 jours de ce matériau n'a pu être mesurée. Les résultats des essais de lixiviation pour le traitement à 10 % de CEM III/A sont présentés dans le Tableau 4-6, ceux au CBR88 dans le Tableau 4-7 et enfin pour le Sidmix®, dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-6 : Evolution du comportement environnemental de GPMD traité à 10 % de CEM III/A

Paramètres	Méthodes	Unité	GPMD brut	GPMD + 10 % CEM III/A			Inerte
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	360 jours	
Chrome (Cr)			<0,05	0,29	0,53	0,21	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	0,11	0,1	0,4
Cuivre (Cu)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	0,49	0,97	1,8	1,2	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,1	0,05	<0,1	0,06	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,3	1	<0,7	0,48	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,33	<0,3	0,54	0,45	0,5
Antimoine (Sb)			0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1		5500	5400	5400
Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	10000	8800		9000	7600	1000	
Fluorures (F)	<10	<10		<10	6	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		29000	27000	27000	21000	4000
COT	NF EN 1484		200	320	370	410	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	<0,1	0,11	0,1	1

Concernant l'antimoine qui avait été mesuré comme excédentaire dans le matériau brut, aucun dépassement de seuil n'est relevé, quel que soit le traitement employé. Quelques dépassements de seuils pour d'autres éléments traces métalliques (ETM) sont en revanche observés alors qu'ils étaient sous le seuil de l'inerte dans le matériau brut. Ces dépassements sont donc a priori la conséquence de l'emploi de liant. Ainsi, à 28 jours, le ciment CEM III/A présente des dépassements de seuil pour le chrome et le molybdène. Ces éléments présentaient déjà des augmentations de leurs valeurs lixiviées (et même des dépassements de seuil) lors des essais accélérés, mais elles n'apparaissent également que de manière ponctuelle. Etant donné que ces éléments ne sont pas particulièrement sensibles aux variations de pH comme décrit dans le Tableau 3-11 lors des essais de lixiviation à pH fixé, leurs origines proviennent donc probablement du liant CEM III/A qui doit intégrer ces éléments dans sa composition.

Le cuivre atteint également le seuil de l'inerte à 360 jours dans le liant Sidmix®. En revanche, contrairement au molybdène et le chrome, cet élément a présenté une sensibilité au pH lors des essais détaillés dans le paragraphe 3.3.2 du chapitre 3. Ainsi, cette augmentation de la valeur lixiviée peut être affiliée à l'augmentation du pH et au fait que les hydrates formés ne l'ont pas immobilisé comme il peut être supposé dans les autres traitements.

Concernant les principaux éléments excédentaires de GPMD à savoir les chlorures, sulfates et la fraction soluble, les traitements semblent malheureusement inefficaces avec des dépassements semblables au matériau brut, bien au-dessus des valeurs seuils reflétant ainsi l'inefficacité des traitements dans leur inertage.

Tableau 4-7 : Evolution du comportement environnemental de GPMD traité à 14 % de CBR88

Paramètres	Méthodes	Unité	GPMD brut	GPMD + 14 % CBR88			Inerte
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	360 jours	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	0,16	0,1	0,18	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			0,49	0,89	0,52	1,2	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,1	0,1	<0,03	0,06	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,3	0,49	1,6	0,68	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,33	0,26	<0,2	0,37	0,5
Antimoine (Sb)			0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1		5500	4000	4700
Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	10000	8700			8800	7200	1000
Fluorures (F)	<10	<10			<10	5	10
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		29000	25000	26000	21000	4000
COT	NF EN 1484		200	270	300	420	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	0,15	0,11	0,12	1

Tableau 4-8 : Evolution du comportement environnemental de GPMD traité à 14 % de Sidmix

Paramètres	Méthodes	Unité	GPMD brut	GPMD + 14 % Sidmix			Inerte
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	360 jours	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	<0,05	<0,1	0,09	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			0,49	1,1	1,3	2	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,1	0,09	0,07	0,08	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,3	0,29	<0,6	0,52	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,33	0,2	0,27	0,33	0,5
Antimoine (Sb)			0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	<0,002	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1		5500	4100	4900
Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	10000	8500			8400	9100	1000
Fluorures (F)	<10	<10			<10	<1	10
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		29000	25000	26000	20000	4000
COT	NF EN 1484		200	250	300	400	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	<0,1	0,11	0,32	1

### 1.3.2.2 Bilan du comportement environnemental du GPMD traité

De manière générale, les traitements présentent de bons résultats concernant les ETM notamment pour le traitement au CBR88 et seuls quelques dépassements surviennent de manière ponctuelle pour les autres traitements.

En revanche, pour les sels (chlorures et sulfates) et la fraction soluble, les traitements expérimentés n'ont pas permis d'inertiser ou même baisser les valeurs excédentaires traduisant ainsi l'inefficacité de ces liants d'un point de vue environnemental maintenant par conséquent la classification de matériau en « non inerte, non dangereux ».

### 1.3.3 Conclusion des traitements de la première campagne sur GPMD

Pour GPMD, la validation des traitements pour le programme d'essai fut plus difficile avec la nécessité de modifier les traitements et notamment d'augmenter les dosages voire ajouter un liant non prévu initialement, à savoir le ciment CEM III/A. Ainsi, les traitements retenus furent : 14 % de Sidmix® et CBR88 et 10 % de CEM III/A.

D'un point de vue performances mécaniques, le liant Sidmix® présente un retard des performances à court terme (avec une  $R_c$  à 7 jours  $< 1$  MPa) mais une bonne classification en Rt/E (zone 2 à partir de 180 jours). Quant au ciment CEM III/A, ce dernier a un comportement opposé avec la meilleure  $R_c$  à 7 jours mais une classification qui plafonne en zone 3 à long terme (360 jours). En revanche, le traitement au CBR88 semble être le meilleur compromis, à savoir :

- Une  $R_c$  à 7 jours supérieure à 1 MPa (contrairement au traitement à 14% Sidmix®)
- Un excellent comportement à l'immersion (engendrant même un gain significatif de performance)
- Une classification Rt/E en zone 3 dès 90 jours est même en zone 2 après 180 jours (alors que la zone 2 n'est jamais atteinte par le traitement au CEM III/A).

De plus, sur le plan environnemental, le traitement au CBR88 est le seul traitement pour lequel aucun ETM n'est relargué. Ainsi, l'antimoine n'est plus excédentaire (pour les trois traitements) mais alors que pour CEM III/A le Mo et le Cr présentent des dépassements de seuil et le Cu pour Sidmix®, le traitement CBR88 ne présente aucun dépassement de seuil. En revanche, les principaux contaminants identifiés (chlorures, sulfates et fraction soluble) ne sont pas affectés par les traitements et restent donc au-dessus du seuil de l'inerte d'où une classification du sédiment GPMD traité en « non inerte non dangereux ».

## 1.4 Bilan de la première campagne

Lors de la première campagne, aucune piste de traitement du sédiment VNF lors des prétests en hydratation accélérée n'a permis d'obtenir les critères mécaniques et environnementaux nécessaires pour valider l'étape du prétest. Ainsi, le programme d'essai n'a pu être lancé.

Concernant le MATEX Btram et le sédiment marin GPMD, des traitements avec des liants du commerce ont permis de conférer aux matériaux les performances mécaniques nécessaires pour leur valorisation en couche de forme. Ainsi pour Btram, tous les traitements au ciment CEM III/A et ceux à 8 et 10 % de Sidmix® ont été validés, alors que le traitement à 14 % de CBR88 a été retenu pour le sédiment marin. Cependant, ces traitements ne permettent pas d'assurer l'innocuité environnementale des matériaux une fois traité les classant ainsi comme « non inerte, non dangereux ». De plus, les dosages en liants testés sont élevés, risquant d'engendrer des problématiques techniques et économiques si de tels traitements sont envisagés. Par conséquent, d'autres traitements vont être investigués dans la

seconde campagne afin de pallier les critères environnementaux et déterminer si les teneurs en liants peuvent être diminuées.

## 2 Seconde campagne expérimentale aux liants confectionnés

### 2.1 Investigation et prétests de nouveaux liants

Les liants employés lors de la première campagne faisaient partie d'une suggestion faite par l'industriel qui souhaite privilégier des liants à base laitier. Ces liants manufacturés, d'origine commerciale, ont apporté des performances mécaniques satisfaisantes pour Btram et le sédiment GPMD mais pas pour le sédiment VNF. En revanche, d'un point de vue environnemental, ces traitements se sont avérés inefficaces. Il a donc été nécessaire de formuler un traitement qui puisse répondre aux problématiques spécifiques des trois matériaux ainsi, il a été choisi de travailler à l'élaboration de liants « à la carte ».

Pour ce faire, un travail de prospection a été réalisé au sein du laboratoire de l'IMT suite à cette première campagne expérimentale, afin d'élargir le spectre des liants utilisables en testant différents liants et co-produits industriels. Etant donné que les sulfates sont le principal facteur excédentaire pour Btram et GPMD (outre les chlorures et l'antimoine pour le sédiment marin), il a été décidé de focaliser les traitements sur les sulfates. Pour cela, deux options ont été envisagées séparément ou simultanément et expérimentés sur les matériaux :

- Adapter le liant pour un matériau sulfaté
- Utiliser les sulfates présents naturellement dans les matériaux pour interagir avec le liant lors de son hydratation.

Le second type d'approche a déjà été utilisé notamment sur des MATEX de tunneliers pour leurs valorisations en granulats de béton (Chaussadent et al. 2013).

Concernant les sédiments (GPMD et VNF) pour une valorisation en technique routière, la littérature a souvent recours à la correction granulométrique en grande quantité. En effet, pour les sédiments marins de Dunkerque, ce sont des substitutions à hauteur de 60 % qui sont réalisées sur les sédiments avec des sables de dragages ou de carrières (Dubois et al. 2009; Zentar et al. 2008; Tran 2009). Quant aux sédiments VNF, ce sont également des corrections granulaires à hauteur de 60 % (Khezami 2014) voir 70 % (Tran 2009; Kasmî et al. 2017a) qui ont été réalisées.

Afin de diminuer les dosages en liants pour GPMD et obtenir des performances mécaniques pour VNF, il a également été décidé d'employer des corrections granulaires pour les deux sédiments. Le but étant ici, de se démarquer des taux élevés présents dans la littérature en gardant les sédiments majoritaires. Ainsi, il a été décidé d'employer une correction granulaire à hauteur de 30 % pour chacun des sédiments avec un laitier LD de dimension 0/6 afin de pouvoir apporter plus de squelette granulaire. De plus, cette correction granulaire a été effectuée un mois avant le traitement des matériaux afin que la chaux libre présente dans les laitiers (Waligora et al. 2010) puisse jouer le rôle de « prétraitement » des sédiments et notamment agir sur leurs matières organiques.

#### 2.1.1 Problématique des sulfates

Les liants sélectionnés au départ, essentiellement composés de laitier, avaient été choisis par l'industriel dans l'optique d'observer leur efficacité. Cependant, le manque d'efficacité de ces traitements d'un point de vue environnemental a été constaté principalement sur les sulfates et l'approche pour la suite de l'étude s'est focalisée sur l'immobilisation de ces derniers.



Ainsi, un travail de prospection sur les traitements a donc été réalisé afin de pouvoir stopper les relargages en sulfates des matériaux tout en gardant en objectif principal de valoriser des co-produits industriels afin de satisfaire les problématiques écologiques actuelles (préservation des ressources naturelles, réduction de l’empreinte carbone). En effet, selon l’arrêté du 12 décembre 2014, le seuil de l’inerte pour les sulfates lixiviables est fixé à 1 000 mg/kg or, il a été démontré dans les essais de lixiviation selon la norme NF EN 12457-2 détaillés dans le Tableau 3-7 que la boue Btram et le sédiment GPMD présentaient des dépassements de seuil avec respectivement 1 500 et 10 000 mg/kg.

#### *2.1.1.1 Diminuer l’apport en sulfates des liants*

Les matériaux étant naturellement chargés en sulfates « disponibles » il n’est pas nécessaire d’en apporter en plus avec les liants (notamment sous forme de gypse) car cela augmente les valeurs relarguées comme il l’a été observé lors de la première campagne expérimentale. Mais au contraire, il serait bénéfique de remplacer le gypse des liants par les sulfates déjà présents dans les matériaux pour qu’ils puissent réagir lors de l’hydratation des liants et ainsi être immobilisés dans la matrice des hydrates.

Pour ce faire, le liant hydraulique routier Sidmix® (composé de LHF, de LD et de gypse) a été reformulé en laboratoire, mais sans gypse et a donc été nommé par la suite : Sidmix 2. Des dosages à 10 % pour Btram et 14 % pour GPMD de ce liant modifié ont été expérimentés afin de pouvoir comparer les performances avec celle du liant d’origine.

#### *2.1.1.2 Adapter le liant pour un matériau sulfaté*

La deuxième approche, consiste à inerte les sulfates à l’aide de liants riches en aluminates de calcium afin qu’ils réagissent avec ces premiers pour former des phases telles que le monosulfoaluminate de calcium (Afm) et le trisulfoaluminate de calcium hydraté (Aft) limitant ainsi leur solubilité.

Dans cet objectif, il a été nécessaire d’apporter une source d’aluminium dans les liants notamment via l’emploi de cendres volantes de type silicoalumineuses (CV). Ainsi, plusieurs expérimentations ont été réalisées sous forme de mélanges binaires composés de CV (10 %) avec de la chaux vive (CaO) ou de ciment CEM I (à hauteur de 3 %) dans l’optique d’activer l’hydratation des CV. Toujours dans cette optique d’apporter une source en aluminium, le ciment sélectionné pour ce traitement est un CEM I 52,5 N CP2 assez fortement dosé en C<sub>3</sub>A : à hauteur de 8,7 %. Les dosages en liants (13 %) ont délibérément été fixés à des hauteurs importantes afin de pouvoir s’assurer du phénomène d’hydratation. Le travail ici ayant été une investigation sur les liants, l’aspect économique n’a pas été pris en compte.

Parallèlement, la norme NF P15-319 préconise des ciments à utiliser dans des milieux à hautes teneurs en sulfates comme, des ciments sulfo-alumineux (CSA) ou encore des ciments d’aluminates de calcium (CAC). Ces liants ne sont pas composés de co-produits, mais ont tout de même été expérimentés afin de mesurer leurs impacts sur les matériaux. Pour pallier cette absence de coproduits, des formulations binaires ont également été testés. L’ensemble des liants expérimentés sont listés dans le Tableau 4-9. L’objectif ici, étant principalement d’observer le comportement environnemental des matériaux avec ces nouveaux traitements. Cependant, afin de s’approcher des conditions expérimentales de la première campagne, des éprouvettes de dimension Ø5H10 cm ont également été réalisées à l’optimum Proctor. Cela a permis par la même occasion, d’avoir une idée des performances mécaniques qui pouvaient être atteintes avec ces liants et les résultats sont également référencés dans le Tableau 4-9.



Tableau 4-9 : Performances mécaniques obtenue lors de l'expérimentation de nouveaux liants

Matériaux	Investigation des liants	Rc à 7 jours	Rc à 28 jours
Btram	10 % Sidmix 2	1,05	2,07
	3 % CaO+10 % CV	0,86	1,43
	3 % CEM I +10 % CV	1,96	2,33
	10 % CEM I	2,90	3,59
	10 % CSA	2,48	2,36
	5 % CSA + 5 % CEM I	-	3,07
	5 % CSA + 5 % LHF	1,65	1,91
	5 % CSA + 5 % LD	2,02	2,19
	5 % CSA + 5 % CV	1,91	1,94
	5 % CSA + 5 % Sidmix2	1,88	1,96
	10 % CAC	2,53	2,3
	3 % CAC + 7 % Sidmix2	1,1	1,13
GPMD	10 % CSA	1,09	1,25
	6 % CEM I	0,88	1,27
	14 % Sidmix2	0,00	0,68
	5 % CSA + 5 % CEM I	1,60	1,47
	5 % CSA +5 % Sidmix2	0,99	1,29
	5 % CSA +5 % LHF	0,64	1,08
	5 % CSA + 5 % LD	0,95	1,30
	5 % CSA + 5 % CV	0,66	1,01
	3 % CaO + 10 % CV	0,53	1,06
	3 % CaO + 10 % CEM I	1,13	1,44
	10 % CAC	2,17	1,88
	3 % CAC + 7 % Sidmix2	1,16	1,19
VNF	3 % CaO + 10 % CV	0,23	0,23
	6 % CEM I	0,68	0,74
	6 % CEM I + 10 % CV	0,72	0,79
	6 % CEM I + 10 % Sidmix	0,68	0,75
	6 % CEM I + 4 % CaO	0,34	0,49
	6 % CaO + 10 % Sidmix	0,39	0,47

Unité : MPa

Concernant les performances mécaniques, les traitements de Btram sont prometteurs avec une Rc à 7 jours supérieure à 1 MPa, mise à part le traitement à 3 % de CaO et 10 % de CV. Ce traitement porte également ces limites pour le sédiment GPMD ainsi que les mélanges binaires à base de CSA et co-produits. Le traitement à 6 % de CEM I et 14 % de Sidmix 2 n'ont également pas permis d'obtenir les performances minimales à 7 jours. Quant aux sédiments VNF, les traitements expérimentés non pas permis d'observer de montées en résistance significatives.

Cependant, pour Btram et GPMD, ces résultats mécaniques ne sont présentés qu'à titre indicatif, l'intérêt principal de cette prospection est d'observer l'influence des traitements sur les comportements environnementaux des matériaux et notamment sur les sulfates.

Ainsi, une fois les essais d'écrasements effectués, les éprouvettes sont concassées pour un essai de lixiviation selon la norme NF EN 12 457 – 4 à l'instar de la 1<sup>ère</sup> campagne expérimentale. Dans le Tableau 4-10 sont répertoriés les traitements expérimentés sur Btram et leurs impacts sur les sulfates (si la valeur lixiviée est inférieure au seuil de l'inerte ou non) et si d'autres éléments sont relargués suite à l'utilisation des liants.

**Tableau 4-10 : Comportement environnemental des traitements expérimentés sur Btram**

Matériaux	Investigation des liants	Inertage des sulfates (valeur moyenne)	Autres dépassements de seuils (valeur moyenne)
Btram	10 % Sidmix2	OUI (713 mg/kg)	Fluorures (F : 15 mg/kg)
	3%CaO+10%CV	OUI (27 mg/kg)	F (10 mg/kg) ; Ba (20 mg/kg)
	3%CEMI+10%CV	NON (1100 mg/kg)	Mo (0,54 mg/kg) ; Cr (0,67 mg/kg)
	10 % CEM I	OUI (25 mg/kg)	Cr (0,56 mg/kg) ; F (10,5 mg/kg)
	10 % CSA	NON (3397 mg/kg)	Mo (0,56 mg/kg) ; Cr (2,5 mg/kg)
	5 % CSA + 5 % CEM I	OUI (967 mg/kg)	Mo (0,51 mg/kg) ; Cr (2,5 mg/kg)
	5 % CSA + 5 % LHF	NON (3593 mg/kg)	Mo (0,51 mg/kg) ; Cr (1,1 mg/kg)
	5 % CSA + 5 % LD	NON (2243 mg/kg)	Mo (0,51 mg/kg)
	5 % CSA + 5 % CV	NON (3663 mg/kg)	Mo (0,52 mg/kg) ; Cr (1,3 mg/kg)
	5 % CSA + 5 % Sidmix2	NON (2407 mg/kg)	-
	10 % CAC	OUI (350 mg/kg)	Cr ( mg/kg)
	3 % CAC + 7 % Sidmix2	OUI (723 mg/kg)	-

Seuils : Sulfates : 1000 mg/kg ; Fluorures : 10 mg/kg ; Mo et Cr : 0,5 mg/kg ; Ba: 20 mg/kg

La première approche qui consistait à retirer les sulfates des liants notamment via le liant Sidmix 2, s'est avérée concluante avec un abaissement de la valeur en dessous du seuil de l'inerte.

La seconde approche a également été efficace. En effet, l'apport d'aluminate dans les liants semble avoir interagi avec les sulfates des matériaux afin de former des phases insolubles. Ainsi, le traitement au ciment CEM I riche en C<sub>3</sub>A et celui du mélange binaire CaO + CV ont permis d'inertier les sulfates, avec tout de même un léger dépassement de seuil du chrome pour le CEM I (ce qui se justifie par la présence de cet élément dans le clinker). Cependant, le mélange CEM I + CV n'a pas permis d'inertier les sulfates avec un léger dépassement de seuil à 28 jours (de même pour le molybdène et le chrome).

Enfin, des liants résistants aux environnements sulfatés préconisés par la norme NF P15-319 ont été testés à savoir un ciment fondu CAC et CSA. Le ciment d'aluminate de calcium a été efficace pour l'inertage des sulfates et ce même lorsqu'il n'est employé qu'à faible dose (3 %) avec du Sidmix 2 (7 %). En revanche, les traitements au CSA (couplé ou non) se sont avérés inefficaces avec même des dépassements de seuils systématiques pour le molybdène et/ou le chrome. Seul le mélange 5 % CEM I + 5 % CSA semble inertier les sulfates, mais cela doit plus être dû au dosage en C<sub>3</sub>A du ciment CEM I.

Concernant le sédiment GPMD, les résultats sont illustrés dans le Tableau 4-11. La tendance semble être la même que pour Btram avec un fort abaissement des sulfates relargués pour les traitements riches en aluminate, principalement le traitement à 10 % de CAC et à 3 % de CaO + 10 % de CV où les sulfates relargués sont réduits significativement (respectivement à 992 et 3727 mg/kg pour un relargage initial à 10 000). Cependant, cela reste encore insuffisant pour atteindre les seuils de l'inerte.

**Tableau 4-11 : Comportement environnemental des traitements expérimentés sur GPMD**

Matériaux	Investigation des liants	Inertage des sulfates (valeur moyenne)	Autres dépassements de seuils (valeur moyenne en mg/kg)
GPMD	10 % CSA	NON (14383 mg/kg)	Cl (6717) ; Cr (2,18) ; Mo (0,51)
	6 % CEM I	NON (8717 mg/kg)	Cl (7050) ; Cr (0,82) ; Mo (0,52) ; Cu (2,63)
	14 % Sidmix 2	NON (8345 mg/kg)	Cl (6683)
	5 % CSA + 5 % CEM I	NON (4943 mg/kg)	Cl (3497) ; Cr (1,31)
	5 % CSA +5 % Sidmix 2	NON (11150 mg/kg)	Cl (3337)
	5 % CSA +5 % LHF	NON (12425 mg/kg)	Cl (3642) ; Cr (0,76)
	5 % CSA + 5 % LD	NON (8920 mg/kg)	Cl (3983)
	5 % CSA + 5 % CV	NON (12343 mg/kg)	Cl (3897) ; Cr (0,77)
	3 % CaO + 10 % CV	NON (3727 mg/kg)	Cl (3675) ; Cr (2,27)
	3 % CaO + 10 % CEM I	NON (6797 mg/kg)	Cl (3900)
	10 % CAC	NON (992 mg/kg)	Cl (3073)
3 % CAC + 7 % Sidmix 2	NON (5423 mg/kg)	Cl (3773)	

Seuils : SO<sub>4</sub>: 1000 mg/kg ; Cl : 800 mg/kg ; F : 10 mg/kg ; Mo et Cr : 0,5 mg/kg ; Cu : 2 mg/kg

En revanche, le liant Sidmix 2 et le ciment CEM I ne sont pas aussi efficace que pour Btram, et les liants à base de CSA restent inefficaces d'un point de vue environnemental.

Quant au sédiment VNF, même si les traitements n'ont pas permis d'avoir un accroissement des performances mécaniques, leur emploi a tout de même eu un impact sur le matériau et notamment sur le pH de celui-ci. En effet, suite à l'utilisation des liants, le pH du matériau traité a augmenté significativement pour atteindre une valeur minimale de 12 (montant pour certains cas jusqu'à 13,4). Or, comme il a été constaté lors de la lixiviation dans la branche basique du matériau (dont les résultats sont présentés dans le Tableau 3-13), les éléments présents dans le sédiment sont sensibles aux variations de pH. Ainsi, suite aux traitements, le cuivre, le nickel et les fluorures se retrouvent systématiquement au-dessus du seuil de l'inerte et le sélénium présente également des dépassements fréquents comme illustré dans le Tableau 4-12.

**Tableau 4-12 : Comportement environnemental des traitements expérimentés sur VNF**

Matériaux	Investigation des liants	Dépassements de seuils observés (mg/kg)
VNF	3 % CaO + 10 % CV	F (47) ; Cu (3,5) ; Ni (0,7) ; Se (0,11)
	6 % CEM I	F (50) ; Cu (3,7) ; Ni (1,1) ; Se (0,11)
	6 % CEM I + 10 % CV	F (46) ; Cu (3,6) ; Ni (1,2) ; Se (0,11)
	6 % CEM I + 10 % Sidmix	F (68) ; Cu (3,4) ; Ni (1,1)
	6 % CEM I + 4 % CaO	F (37) ; Cu (3,0) ; Ni (0,7)
	6 % CaO + 10 % Sidmix	F (44) ; Cu (2,7) ; Ni (0,6)

Seuils : F : 10 mg/kg ; Cu : 2 mg/kg ; Ni : 0,4 mg/kg ; Se : 0,1 mg/kg

Ainsi, pour cette étape d'inertage des sulfates, il semblerait que la meilleure solution soit l'emploi d'aluminates dans les liants afin qu'ils réagissent avec les sulfates des matériaux pour former des hydrates peu solubles. En revanche, la piste du ciment sulfo-alumineux (CSA) a été écartée en vue de son inefficacité d'un point de vue environnemental et le fait qu'elle ne répondait pas aux critères de valorisation de co-produit souhaités par l'industriel.

### 2.1.2 Liants « à la carte »

Suite à ces travaux expérimentaux, une seconde campagne expérimentale au laboratoire central d'Eiffage a été lancée. Fort de l'expérience acquise lors de la prospection des liants, 5 formulations ont été retenues pour Btram dont les dosages ont été arbitrairement fixés à des valeurs hautes par l'industriel,

toujours dans l'optique de se placer dans des conditions optimales afin d'observer les réactions d'hydratation. Les traitements ainsi retenus sont :

- 10 % Sidmix 2
- 12 % CCV
- 12 % CLCV
- 10 % Sidmix 3
- 10 % CAC

Le liant Sidmix 2 a été conservé pour Btram (contrairement à GPMD) étant donné qu'il apportait de bons résultats d'inertage des sulfates.

Le liant CCV a été formulé, car l'apport en aluminates des cendres volantes permet de réduire efficacement la quantité de sulfates labiles via la formation de phases Afm et Aft peu solubles. Afin d'activer cette cendre, le choix s'est porté sur la chaux vive (plus efficace que le ciment CEM I) là encore, à un dosage élevé afin d'optimiser un maximum l'hydratation. Le liant CCV est donc constitué de 42 % de chaux vive et 58 % de cendres volantes.

Cependant, les travaux de prospection ont mis en lumière « le retard » des performances mécaniques de ce mélange binaire. Par conséquent, un liant ternaire a été formulé en valorisant un autre co-produit : les laitiers de hauts fourneaux (LHF). Dans un souci de comparaison, avec le liant CCV, le dosage en chaux « activatrice » a été fixé à la même valeur donnant ainsi la composition du liant CLCV de : 42 % CaO + 33 % LHF + 25 % CV. Le LHF est majoritaire vis-à-vis des cendres volantes afin de favoriser les performances mécaniques.

Enfin, le dernier liant à la carte formulé pour cette problématique des sulfates est le liant : Sidmix 3. Ce liant vise à synthétiser les deux approches expérimentées lors de la prospection de liant : diminuer l'apport en sulfates présent dans les liants et apporter une source d'aluminates. De ce fait, le Sidmix 3 se base sur son homologue original ( $50 \pm 4$  % de LHF +  $40 \pm 4$  % de LD et  $5 \pm 1$  % de gypse) où (à l'image du Sidmix 2) le gypse a été retiré et substitué par une source d'aluminates avec l'incorporation de cendres volantes dans le liant. La composition du Sidmix 3 a été formulée dans l'optique de conserver la plus grande proportion de laitier LD possible et a été fixé à 44 % comme le permet la norme NF EN 13282-2. Enfin, le dosage en LHF a été légèrement baissé (46 %) afin de pouvoir incorporer 10 % de CV.

Enfin, à titre comparatif de l'efficacité d'inertage de ces liants à la carte, un traitement à 10 % de CAC a été réalisé car ce dernier s'est avéré extrêmement efficace sur l'inertage des sulfates (de 1500 à moins de 400 mg/kg après 28 jours pour Btram). Cependant, un tel traitement ne pourrait être envisagé pour ces matériaux au vu du coût écologique et économique qu'il entraînerait.

Pour le sédiment GPMD, ce dernier présentait de bonnes performances mécaniques après la première campagne, mais pour des dosages en liants élevés. Afin de pallier à cela, une correction granulométrique à hauteur de 30 % de laitier LD 0/6 a été réalisée afin d'apporter une meilleure cohésion granulométrique du matériau tout en gardant ce dernier majoritaire. De plus, une éventuelle calci-structuration et/ou dégradation de la matière organique du sédiment peut avoir lieu grâce à la chaux libre présente dans le laitier. Quant au liant employé, le choix s'est porté sur le Sidmix 3 au vu des bonnes estimations du pouvoir inertant de ce liant. Les dosages ont été fixés à 8 et 10 % étant donné l'absence de clinker dans le liant et qui devrait par conséquent, avoir une cinétique de prise relativement lente.

Enfin, pour le sédiment VNF, aucun traitement à la carte n'a apporté de prise pour ce matériau, il a donc été décidé de conserver le liant CBR88 étant donné que ce dernier est le seul à avoir montré une réaction d'hydratation lors du prétest en hydratation accélérée avec un prétraitement à la chaux et qu'il n'a pas provoqué le relargage d'ETM supplémentaires (contrairement aux autres liants). Ainsi, la correction granulaire au laitier LD devrait jouer ce rôle de prétraitement et des dosages élevés en liant ont été conservés à savoir : 10 et 14 % de CBR88.

Aucun prétest à l'hydratation accélérée n'a cette fois été réalisé étant donné que le travail de développement de liants à la carte a permis de jouer (approximativement) le même rôle. Ainsi, le programme d'essai (identique à la même campagne) a directement été lancé cependant, lors de la rédaction de ce manuscrit, l'échéance à 360 jours n'a pas encore été atteinte, expliquant ainsi son absence dans les résultats détaillés par la suite.

## 2.2 Résultat du second programme d'essai sur Btram traité

A l'instar de la première campagne, une fois les traitements choisis, un programme d'essai est lancé sur les matériaux afin d'évaluer les performances mécaniques et le comportement environnemental des matériaux traités. L'objectif de cette seconde campagne est de s'assurer que les liants expérimentés présentent bien, cette fois, la double action sur le plan mécanique et environnemental nécessaire pour la valorisation des matériaux en couche de forme.

### 2.2.1 Performances mécaniques de Btram traité (2<sup>nd</sup> campagne)

Dans un premier temps, ce sont les performances mécaniques qui sont observées en suivant le programme d'essai détaillé dans le paragraphe 4.1.3 du chapitre 2.

#### 2.2.1.1 Résistances à la compression de Btram traité (2<sup>nd</sup> campagne)

L'évolution de la résistance à la compression des différents traitements de Btram de cette seconde campagne est présentée dans la Figure 4-21. A titre comparatif, les résultats de la première campagne du traitement à 10 % de Sidmix® sont également présentés.

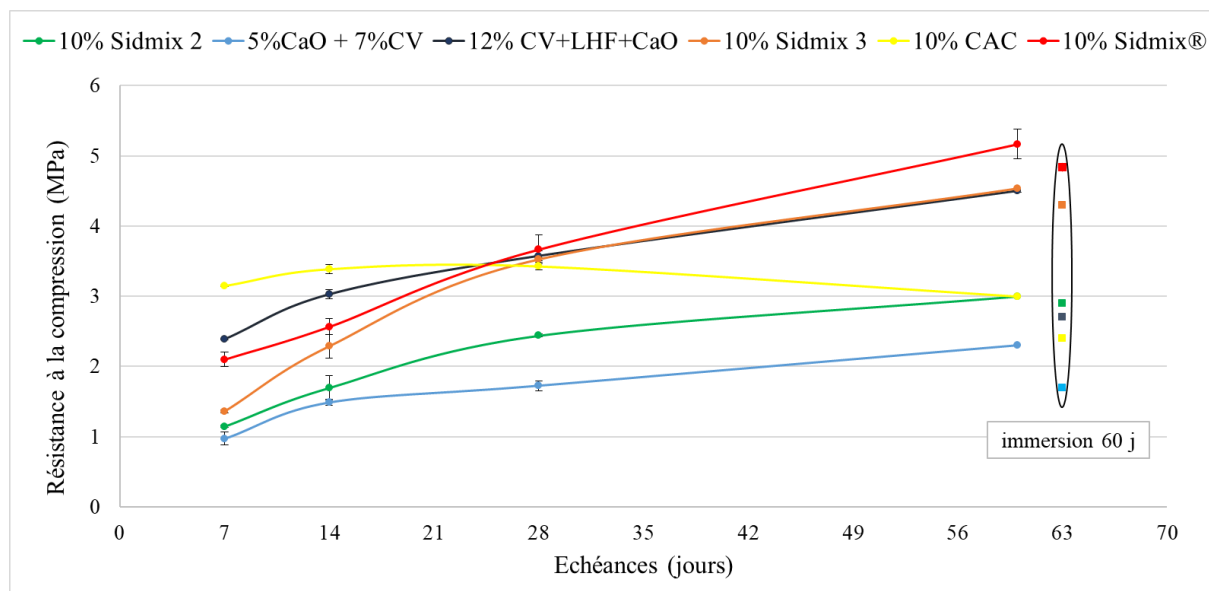


Figure 4-21 : Résistance à la compression des traitements de la seconde campagne sur Btram

Sans surprise, les deux variantes du liant Sidmix sont légèrement limitées en termes de performances à court terme avec à peine 1 MPa de résistance à la compression à 7 jours. Cela est notamment dû au retrait du gypse de leurs compositions qui joue le rôle d'activateur de prise dans le

liant. Le même phénomène est observable pour le liant CCV où malgré les 42 % de chaux vive la résistance à la compression à court terme est tout juste à 1 MPa et ne semble pas non plus augmenter de façon significative sur le long terme (légèrement supérieure à 2 MPa) faisant de lui, le traitement le moins efficace sur ce critère. En revanche, dès lors que du laitier HF est incorporé dans le liant ternaire CLCV, un net gain de performance est obtenu avec plus de 2 MPa à 7 jours et jusqu'à 4,5 MPa à 60 jours.

Quant au traitement au CAC, il est le traitement avec la cinétique de prise la plus élevée avec plus de 3 MPa après 7 jours. En effet, dans le domaine du Génie Civil, les ciments alumineux sont souvent mélangés à des ciments Portland afin d'accélérer la prise de ces derniers. Cela peut s'expliquer par le fait que ce ciment est essentiellement composé d'aluminate monocalcique (CA) et que ce dernier à une cinétique de prise élevée avec la formation d'aluminates de calcium hydratés ( $CAH_{10}$  qui est majoritaire et  $C_2AH_8$ ) et un gel nommé : trihydrate d'alumine ( $AH_3$ ). Cependant, ces formes d'aluminates de calcium hydratés sont métastables et vont par conséquent, subir un phénomène de « conversion » qui va progressivement leur faire changer de forme afin de devenir des  $C_3AH_6$  qui est un hydrate qui a de moins bonnes performances mécaniques. C'est donc ce phénomène de « conversion » qui est responsable de la baisse des performances observées après 28 jours.

Dans leur ensemble, l'évolution des performances des trois variantes de Sidmix® est intéressante. Sur le court terme, les versions sans gypse présentent un retard vis-à-vis de la formulation originale (mais reste supérieure à 1 MPa après 7 jours), cependant, alors que la version Sidmix 2 voit ses performances augmenter lentement, son homologue Sidmix 3 avec des cendres volantes dans sa composition rattrape son retard afin d'obtenir des performances à 60 jours comparables à celles du liant traditionnel (avec respectivement 4,5 et 5,2 MPa). De même, les performances du Sidmix 3 à 60 jours égalisent même celles du CLCV qui est un liant majoritairement composé de chaux vive. D'un point de vue économique et écologique le liant Sidmix 3 semble être une alternative prometteuse étant donné ses performances et sa composition exclusivement composée de co-produits.

Enfin, le bilan de classification des traitements en fonction de leur résistance à l'immersion est présenté dans le Tableau 4-13.

**Tableau 4-13 : Classification des traitements de Btram en fonction de leur résistance à l'immersion**

Traitements	Classe $R_{im}$
10 % Sidmix 2	$R_{im}$ 1
12 % CCV	$R_{im}$ 3
12 % CLCV	NC
10 % Sidmix 3	$R_{im}$ 1
10 % CAC	$R_{im}$ 2

NC : non classé

Les versions alternatives du liant Sidmix® ont obtenu (à dosage équivalent) le même classement que leur homologue original à savoir la classe «  $R_{im}$  1 » traduisant ainsi le meilleur comportement à l'immersion. Ensuite, les classements se dégradent pour les autres formulations avec même l'impossibilité de classer le matériau traité avec le liant CLCV qui voit ses performances chutées de 4,5 à 2,7 MPa suite à l'immersion.

### 2.2.1.2 Résultats Rt/E des traitements de la 2<sup>nd</sup> campagne sur Btram traité

Les traitements expérimentés lors de cette seconde campagne ont également été testés en Rt/E et les résultats sont présentés dans la Figure 4-22. Cependant, lors de la rédaction de ce rapport, les échéances à 360 jours n'ont pas encore eu lieu, et à l'instar des résistances à la compression, les performances du traitement à 10 % de Sidmix® sont également présentées.

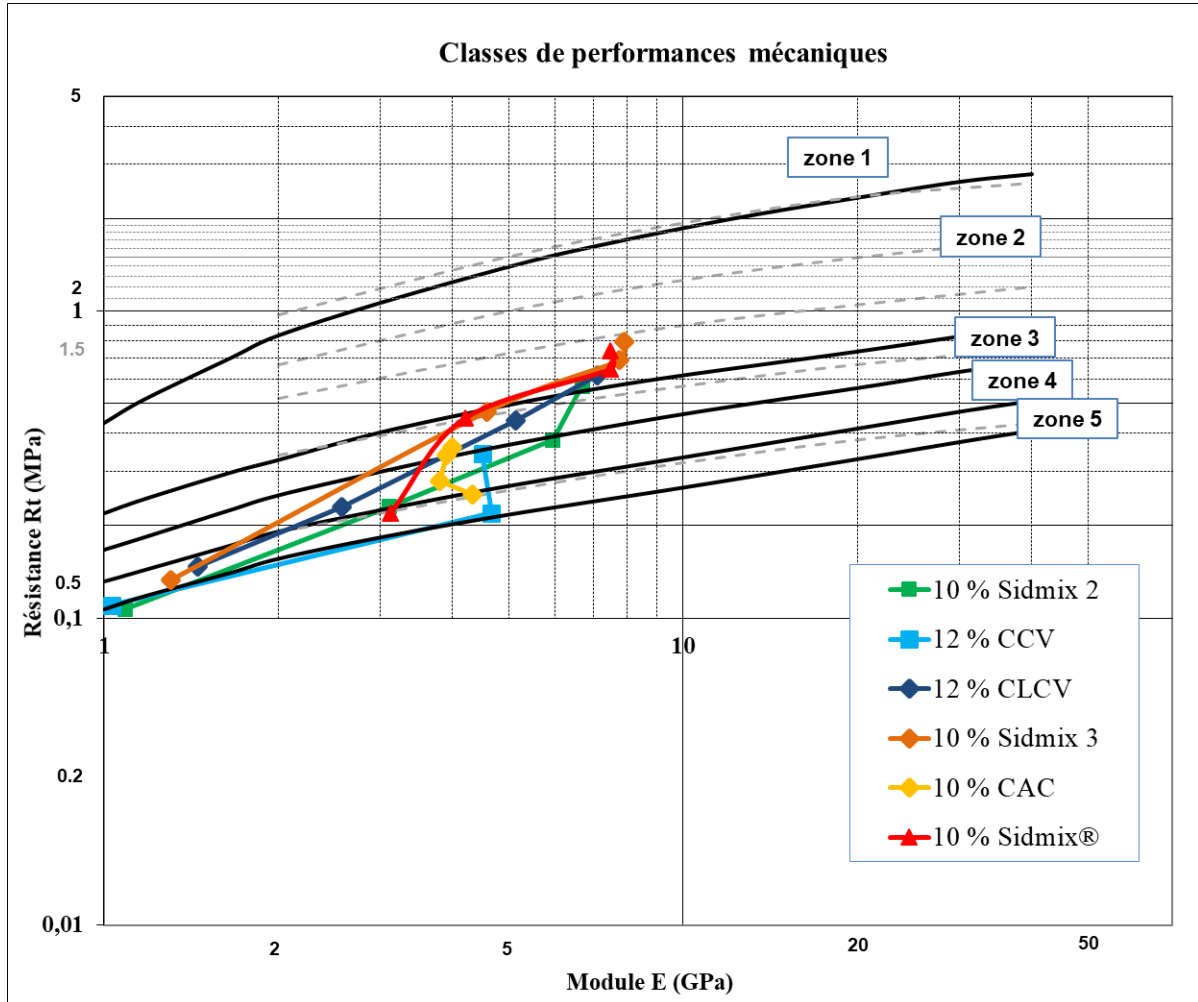


Figure 4-22 : Classification en couche de forme de Btram traités avec les liants de la seconde campagne

Tout d'abord, le traitement au liant CCV, confirme sa cinétique de prise lente avec une classification hors zone pour l'échéance à 7 jours (et donc non représentée dans la Figure 4-22) et ces performances peinent à décoller avant 180 jours où il obtient une classification à la frontière entre la zone 3 et 4.

Le traitement au Sidmix 2 présentait également une faible évolution de ces performances notamment due aux difficultés d'activation de l'hydratation engendrées par l'absence de gypse. Cependant, l'hypothèse formulée que l'hydratation continuerait sur le long terme avec un gain de performance associé semble se vérifier au vu du gain de performances observé entre les échéances de 90 et 180 jours avec une classification passant directement de la zone 4 à la zone 2.

Le CAC qui sert de liant de référence pour les traitements « à la carte » formulé avec un apport d'aluminate présente une classification en zone 3 après 90 jours sans réelle progression. Cela va de pair avec la stagnation/régression des performances du liant liées au phénomène de « conversion » déjà observé lors de l'évolution de la résistance à la compression.



Le traitement à 12 % de liant CLCV présentait des performances à la résistance à la compression intéressantes (mis à part un comportement à l'immersion) et cette tendance est confirmée au vu des classifications obtenues selon l'abaque de la norme NF P 94-102-1. En effet, les valeurs Rt/E sont en constante progression jusqu'à atteindre la zone 3 à 90 jours et la zone 2 après 180 jours de cure. Cette fois encore, l'hydratation des laitiers présents dans le traitement doit se poursuivre avec le temps expliquant cette croissance de performance.

Enfin, concernant le liant Sidmix 3, ce dernier confirme également ses bonnes performances mécaniques avec un comportement similaire à celle de la composition originale du Sidmix®. En effet, malgré l'absence de gypse dans sa composition, ce dernier se place à la frontière entre la zone 3 et 2 dès 28 jours puis se classe en zone 2 après 90 jours.

### **2.2.1.3 Bilan des performances mécanique de la 2<sup>nd</sup> campagne sur Btram traité**

En conclusion pour Btram, d'un point de vue mécanique le liant ternaire Sidmix 3 présente des performances semblables à celle du liant traditionnel avec également un bon comportement à l'immersion et seule une Rc à 7 jours de 1,4 MPa accuse la comparaison. Le second liant ternaire CLCV présente également de bonnes performances mécaniques, cependant sa formulation peut encore être optimisée (il est composé à 42 % de chaux vive) et son comportement à l'immersion est le seul qui n'a pu être classé selon la norme NF P 94-102-1. Le liant Sidmix 2, outre sa Rc à 7 jours à peine supérieure à 1 MPa, semble présenter de performances mécaniques assez basses (Rc à 60 jours de 3 MPa contre plus de 5 MPa pour le liant original). Cependant, l'hypothèse formulée dont l'absence de gypse a retardé l'hydratation c'est avéré exacte au vu des performances Rt/E observées à 180 jours (classification en zone 2) montrant un gain significatif entre 90 et 180 jours. Enfin, le liant CCV présente des performances mécaniques encore plus faibles (Rc de 7 à 60 jours allant de 0,97 à 2,3 MPa) et une classification à 180 jours en zone 4 uniquement. Ainsi, d'un point de vue mécanique, ce liant ne pourra être retenu. Il reste maintenant à observer si ces traitements à la carte ont un effet sur le comportement environnemental du matériau (Le comportement du CAC sera également observé mais uniquement à titre de comparaison).

### **2.2.2 Comportement environnemental de Btram traités (2<sup>nd</sup> campagne)**

Une fois le comportement mécanique des matériaux traités observé, il reste à vérifier si les traitements formulés « à la carte » ont eu l'effet escompté d'un point de vue environnemental et notamment vis-à-vis des sulfates.

En effet, étant donné la faible efficacité des traitements de la 1<sup>ère</sup> campagne pour inerte les sulfates du matériau il est nécessaire de s'assurer que les nouveaux liants spécifiquement développés dans ce but soient efficaces.

#### **2.2.2.1 Résultats de lixiviation de la 2<sup>nd</sup> campagne sur Btram traité**

Ainsi, des essais de lixiviation ont été réalisés sur matériaux traités à plusieurs échéances et dont l'évolution est détaillée dans le Tableau 4-14, le Tableau 4-15 et le Tableau 4-16 pour les échéances 7, 28 et 90 jours (l'échéance à 360 jours n'ayant pas été atteinte lors de la rédaction de ce manuscrit).

**Tableau 4-14 : Essai de lixiviation des traitements de Btram lors de la seconde campagne à 7 jours**

Paramètres	Méthodes	Unité	Btram brut		7 jours			Inerte	
			NF EN 12457-2	10 % Sidmix 2	12 % CCV	12 % CLCV	10 % Sidmix 3		10 % CAC
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	<0,05	<0,15	<0,05	<0,05	0,57	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			<0,05	0,11	<0,05	<0,05	<0,05	0,23	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,54	<0,5	4
Arsenic (As)			<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,7	0,64	16	30	0,69	0,4	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,46	0,29	<0,4	<0,35	0,37	0,34	0,5
Antimoine (Sb)			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	0,002	<0,002	<0,001	<0,002	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	<100	580	<100	<100	130
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	1500	2000		510	210	850	610	1000	
Fluorures (F)	<10	<10		<10	<10	<10	<10	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs	2500	3100	85000	87000	3200	8200	4000	
COT	NF EN 1484	53	43	51	65	40	110	500	
Indices Phénols	NF EN ISO 14402	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1	

**Tableau 4-15 : Essai de lixiviation des traitements de Btram lors de la seconde campagne à 28 jours**

Paramètres	Méthodes	Unité	Btram brut		28 jours			Inerte	
			NF EN 12457-2	10 % Sidmix 2	12 % CCV	12 % CLCV	10 % Sidmix 3		10 % CAC
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	<0,1	0,12	<0,05	<0,05	0,61	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			<0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	2
Zinc (Zn)			<0,5	13	2,9	2,9	1,7	<0,5	4
Arsenic (As)			<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,7	0,92	6,7	8,1	1,6	0,49	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,46	0,39	0,31	0,29	0,48	0,45	0,5
Antimoine (Sb)			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	0,002	<0,001	<0,001	0,002	<0,002	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	1500	1100		120	<100	810	460	1000	
Fluorures (F)	<10	<10		<10	<10	<10	<10	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs	2500	1100	25000	30000	2700	3700	4000	
COT	NF EN 1484	53	130	52	32	39	20	500	
Indices Phénols	NF EN ISO 14402	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	0,1	1	

**Tableau 4-16 : Essai de lixiviation des traitements de Btram lors de la seconde campagne à 90 jours**

Paramètres	Méthodes	Unité	Btram brut		90 jours				Inerte
			NF EN 12457-2	10 % Sidmix 2	12 % CCV	12 % CLCV	10 % Sidmix 3	10 % CAC	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	<0,05	0,14	<0,05	<0,05	<b>0,62</b>	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,7	0,95	1,4	1,9	0,26	0,07	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,46	0,45	0,33	0,29	0,33	0,47	0,5
Antimoine (Sb)			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,002	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)				<100	<100	<100	<100	<100	800
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	NF EN ISO 10304-1	<b>1500</b>	820	410	180	<b>1200</b>	250	1000	
Fluorures (F)		<10	<10	5	4	8	7	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs	2500	2200	<b>9800</b>	<b>11000</b>	<1000	<b>9200</b>	4000	
COT	NF EN 1484	53	32	48	57	77	72	500	
Indices Phénols	NF EN ISO 14402	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	1	

Selon l'arrêté du 12 décembre 2014, une classification en déchet inerte peut avoir lieu avec un dépassement de seuil en sulfates (sans dépasser le seuil de classification « non-dangereux ») à condition que la valeur de la fraction soluble ne dépasse pas le seuil de l'inerte également. Ainsi, à part certains dépassements ponctuels « étranges » sans doute liés à des défauts analytiques (comme le dépassement de zinc à 28 jours pour le traitement au Sidmix 2 par exemple) les traitements au Sidmix 2, CCV et Sidmix 3 obtiennent la classification « inerte » de la boue Btram permettant ainsi sa valorisation.

En revanche, le CAC présente continuellement un dépassement de seuil pour le chrome (ce qui est normal pour un ciment dosé à 10 %) et le liant CLCV a présenté un dépassement de seuil pour le baryum à 7 jours qui s'est estompé par la suite.

Pour la réduction des sulfates, les liants à la carte CCV et CLCV ainsi que le ciment CAC présentent la plus forte diminution des valeurs relarguées avec une valeur au minimum divisée par trois. Cela s'explique par le fait qu'ils sont les liants les plus riches en aluminates. Les formulations alternatives du Sidmix® présentent une action sur les sulfates différente. Avec le Sidmix 2, les sulfates sont relargués en plus grand nombre à 7 jours (2000 mg/kg pour un relargage initial de 1500 mg/kg) puis la valeur va diminuer progressivement jusqu'à passer en-dessous du seuil après 90 jours. Cela est probablement dû à la consommation progressive des sulfates au fur et à mesure que l'hydratation (latente) des laitiers se poursuit. Quant à la version Sidmix 3, le comportement des sulfates semble s'inverser avec une diminution des relargages à court terme (7 et 28 jours) mais, étonnamment, un dépassement du seuil à 90 jours est observé. L'attente des valeurs de lixiviation à 360 jours sera nécessaire afin de confirmer cette tendance à l'augmentation des sulfates lixiviés ou bien si la valeur à 90 jours est erronée, étant donné que la fraction soluble continue à décroître.

Concernant le molybdène, aucun dépassement de seuil n'a été observé pour les liants testés, mais une baisse semble se présenter à 90 jours pour les liants « à la carte » contenant des aluminates (Sidmix 3, CCV et CLCV) avec des valeurs oscillant autour des 0,3 mg/kg. Cependant, il faudra attendre l'échéance à 360 jours pour statuer de l'impact des liants sur l'élément, car lors de la première campagne, une augmentation des relargages a été observée entre ces échéances (comme illustrée dans le Figure 4-13 et la Figure 4-14).

### 2.2.2.2 *Bilan du comportement environnemental de Btram traité (2<sup>nd</sup> campagne)*

A ce stade des résultats obtenus, l'ensemble des traitements testés ont atteint l'objectif pour lequel ils ont été formulés à savoir : abaisser la valeur des sulfates lixiviables. Cela a permis pour certains liants (Sidmix 2, CCV et Sidmix 3) d'obtenir la classification « inerte » pour Btram traité, classification qui n'a pu être obtenue lors de la première campagne, validant ainsi, l'efficacité de ces traitements sur le plan environnemental.

### 2.2.3 *Bilan des traitements de la 2<sup>nd</sup> campagne sur Btram*

Cette seconde campagne a permis de tester les formulations à la carte spécialement développées pour les matériaux de cette étude. Alors que les traitements de la première campagne sur Btram permettaient d'obtenir de bonnes performances mécaniques, ils péchaient de par leur comportement environnemental. Les nouvelles formulations spécialement développées pour répondre à ces problématiques ont apportées satisfaction.

En effet, d'un point de vue mécanique, le traitement à 10 % de Sidmix 3 présente tout simplement des performances équivalentes à celle du liant Sidmix® original (mis à part des performances au jeune âge légèrement en retrait) avec également un excellent comportement à l'immersion. Quant au liant ternaire CLCV, les performances mécaniques obtenues sont également très bonnes mis à part pour son comportement à l'immersion. Enfin, le liant Sidmix 2 présente dans l'ensemble, des performances mécaniques suffisantes (mais légèrement en retrait à court terme) et permet tout de même une classification en zone 2 de l'abaque après 180 jours avec en prime, un excellent comportement à l'immersion. Ces trois liants à la carte obtiennent même de meilleures performances mécaniques à long terme que le traitement à 10 % de CAC. Enfin, le traitement binaire au CCV ne permet pas d'avoir les performances mécaniques nécessaires afin de pouvoir être employé pour la valorisation de Btram en couche de forme.

Cependant, le principal objet d'étude de cette seconde campagne est l'impact de ces traitements sur le comportement environnemental des matériaux traités. De ce point de vu, tous les traitements formulés pour ces travaux se sont avérés efficaces. En effet, sauf pour le dépassement de seuil du Baryum à 7 jours pour le traitement au CLCV, seul un dépassement de seuil de l'inerte pour les sulfates ou la fraction soluble est observé. Or, selon l'arrêté du 12 décembre 2014, cela suffit pour que le matériau puisse avoir la qualification de « déchet inerte ». De plus, les variantes de Sidmix® voient même à certaines de leurs échéances aucun dépassement de seuil. Concernant l'influence des traitements sur le molybdène, ce dernier ne peut pas encore être précisément établi en l'absence des valeurs à 360 jours, cependant aucun dépassement de seuil n'est observé pour cet élément sur les 90 premiers jours.

A noter que les liants CLCV et CCV pourraient faire l'objet d'une optimisation de leurs compositions pour tenter de corriger leurs lacunes étant donné la forte quantité de chaux vive dans leurs compositions. Ainsi, pour le liant CLCV les lacunes sont par exemple : le dépassement du baryum à 7 jours ou le comportement à l'immersion et pour le liant CCV, cela passera par améliorer les performances mécaniques.

## 2.3 *Résultats du programme d'essai sur GPMDLD*

Etant donné la correction granulaire/prétraitement au laitier LD à hauteur de 30 % qui a été réalisé sur le sédiment marin un mois avant cette seconde campagne expérimental, le matériau sera nommé pour la suite : GPMDLD.

### 2.3.1 Performances mécaniques de GPMDLD traité

#### 2.3.1.1 Résistance à la compression de GPMDLD traité

L'évolution de la résistance à la compression de GPMDLD traité au Sidmix 3 est illustrée dans la Figure 4-23.

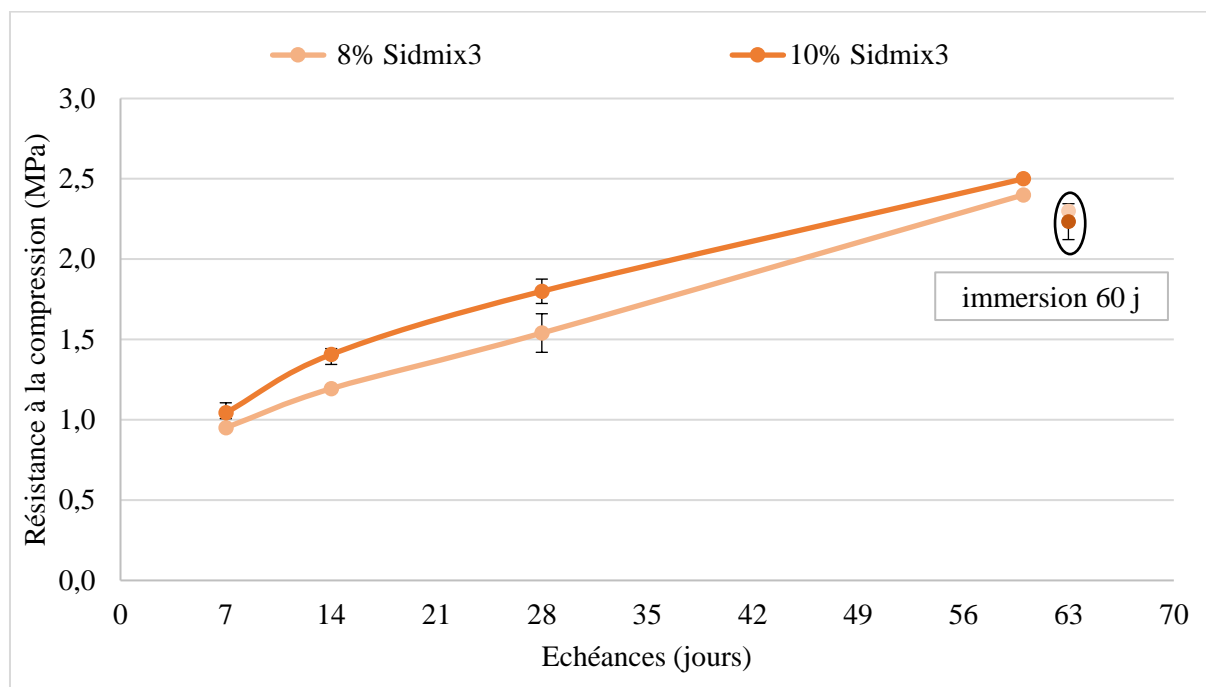


Figure 4-23 : Résistance à la compression des traitements de la seconde campagne sur GPMDLD

La tendance observée de ces évolutions est la faible disparité entre les deux dosages sur le GPMDLD. En effet, le gain apporté entre les deux dosages 8 et 10 % est négligeable. A 7 jours, les performances atteignent difficilement les 1 MPa de résistance à la compression. Cependant, les traitements au Sidmix 3 ont un meilleur démarrage que le traitement à 14 % de Sidmix® original contenant pourtant du gypse et sont équivalentes à celles du traitement à 14 % de CBR88 de la première campagne détaillée dans la Figure 4-19. Ces performances peuvent être allouées au prétraitement au laitier LD qui a modifié le squelette granulaire du matériau lui permettant d'atteindre les 1 MPa dès 7 jours pour un liant à la cinétique d'hydratation plus lente.

Quant à l'évolution des performances, ces dernières sont semblables sur le long terme à celles des précédents traitements à 14 % de Sidmix® et CEM III/A avec près de 2,5 MPa à 60 jours, mais assez éloignées de celles du CBR88 (3,7 MPa). Au vu de l'absence de gypse dans le Sidmix 3, les laitiers (qui sont des liants hydrauliques latents) voient leur cinétique d'hydratation ralentie et une augmentation des performances devrait se poursuivre dans le temps.

Pour la résistance à l'immersion, même si un gain de performance n'y est plus observé comme lors de la première campagne, le comportement à l'immersion y est excellent avec une classification en  $R_{im} 1$  pour les deux dosages.

#### 2.3.1.2 Résultats $R_t/E$ des traitements de la seconde campagne sur GPMDLD

Après avoir étudié l'évolution de la résistance à la compression de GPMDLD suite aux traitements au liant Sidmix 3, des essais de traction indirecte avec détermination du module ont

également été réalisés afin de pouvoir classer le matériau traité selon l'abaque et dont les résultats sont illustrés sur la Figure 4-24.

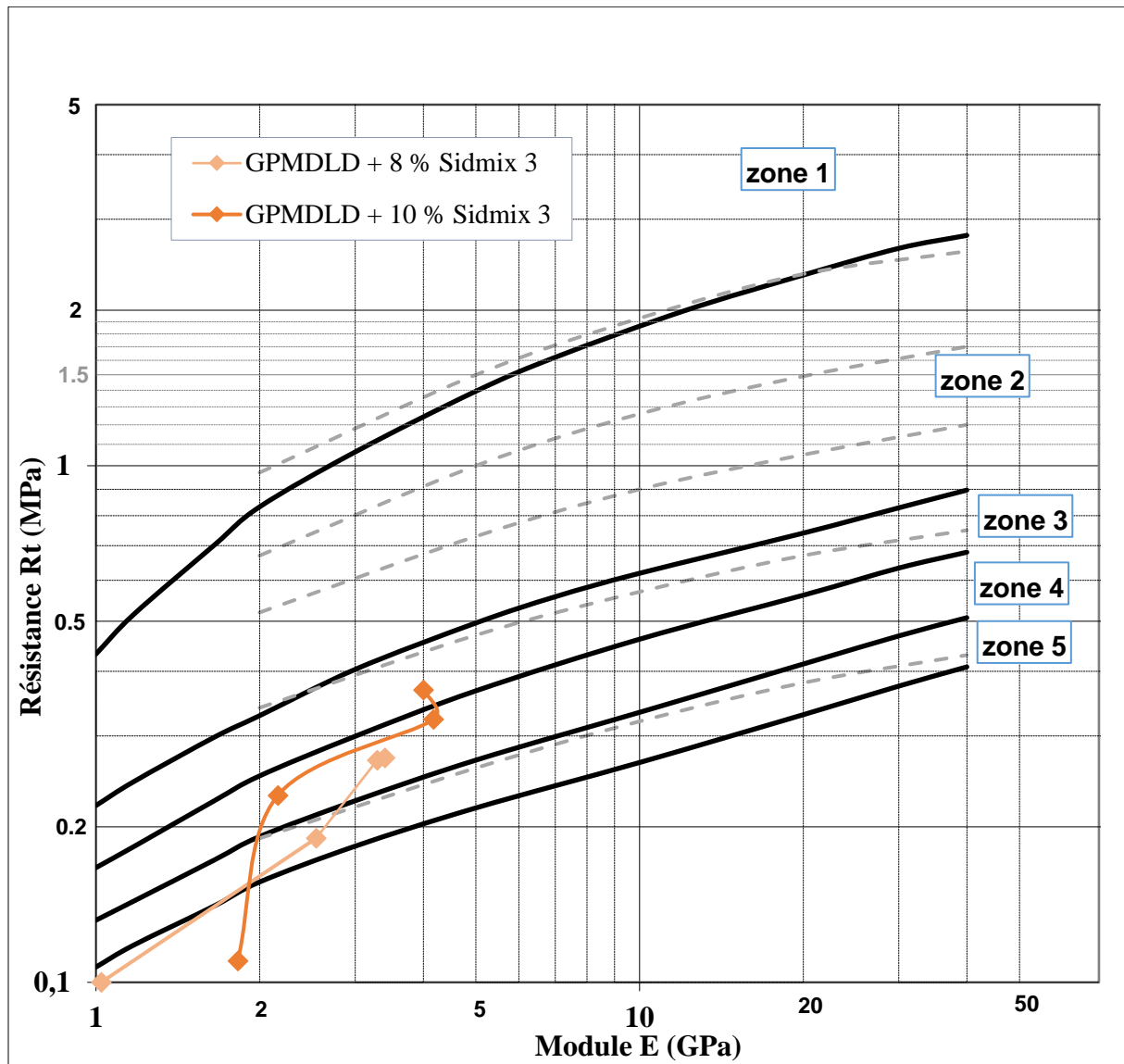


Figure 4-24 : Classification en couche de forme de GPMDLD traités avec les liants de la seconde campagne

Alors qu'à 60 jours, le comportement mécanique en compression du GPMDLD au Sidmix 3 semblait équivalent aux traitements CEM III/A et Sidmix® de la première campagne, la tendance semble évoluer pour les valeurs Rt/E. En effet, à 90 jours le traitement à 14 % de Sidmix® se classait en zone 3 (puis zone 2 dès 180 jours) alors qu'à cette échéance, les traitements au Sidmix 3 se classent en zone 4. De plus, alors qu'il n'y avait pas de disparité en Rc entre les deux dosages (8 et 10 %) d'un point de vue Rt/E, le dosage à 10 % présente de meilleures performances avec un classement en zone 3 à 180 jours alors que le traitement à 8 % plafonne en zone 4.

### 2.3.1.3 Bilan des performances mécaniques de la 2<sup>nd</sup> campagne sur GPMDLD traité

L'objectif pour le sédiment GPMD lors de cette seconde campagne était de réduire la quantité de liant dans les traitements (14 % de CBR88 et Sidmix® et 10 % de CEM III/A). Afin de pouvoir y parvenir, la décision d'avoir recours à une correction granulaire a été prise mais à un taux de substitution plus faible (30 %) que ce qui a été pratiqué dans d'autres travaux de recherche et avec un laitier LD afin d'avoir en parallèle un phénomène de prétraitement grâce à la chaux libre présente dans ce dernier.

De plus, dans l'optique d'assurer l'innocuité environnementale du matériau, il a été décidé de lancer le programme d'essai avec un traitement au Sidmix 3. Or, étant donné l'absence de gypse dans la composition du liant, un retard des performances pouvait être craint à court terme, mais la correction granulaire a permis de pallier ce problème. En effet, le laitier LD a apporté une cohésion au squelette granulaire qui a permis de conserver une résistance à la compression à 7 jours autour de 1 MPa alors que le dosage à 14 % de Sidmix® (avec du gypse dans sa composition) n'a pu obtenir. De plus, l'évolution de la résistance en compression sur le long terme est relativement proche pour les traitements au Sidmix 3 que pour les traitements à 10 % de CEM III/A et 14 % de Sidmix® expérimentés lors de la première campagne.

En revanche, d'un point de vue Rt/E les performances semblent limitées et seul le dosage à 10 % de Sidmix 3 permettrait une valorisation en couche de forme. En effet, à 180 jours une classification en zone 3 est obtenue (comme pour le traitement à 10 % de CEM III/A de la première campagne) alors que le traitement à 8 % de Sidmix 3 ne permet pas de dépasser la zone 4.

En conclusion, la correction granulaire a permis de compenser le retard de performances à court terme du Sidmix 3 et l'ensemble : GPMDLD + 10 % Sidmix 3 permettrait, sur le plan mécanique, une valorisation du sédiment marin en couche de forme.

### 2.3.2 Comportement environnemental de GPMDLD traité

L'évolution du comportement environnemental du GPMDLD traité au liant Sidmix 3 est représentée dans le Tableau 4-17 et le Tableau 4-18 respectivement pour les dosages à 8 et 10 %.

Tableau 4-17 : Evolution du comportement environnemental de GPMDLD traité à 8 % de Sidmix 3

Paramètres	Méthodes	Unité	GPMD brut	GPMDLD + 8 % Sidmix 3			Inerte	
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	90 jours		
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	0,11	<0,2	0,08	0,5	
Nickel (Ni)			<0,1	0,19	0,21	<0,1	0,4	
Cuivre (Cu)			0,49	2,8	2,5	1,4	2	
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	0,57	<0,5	4	
Arsenic (As)			0,1	0,03	<0,03	<0,03	0,5	
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04	
Baryum (Ba)			<0,3	0,32	0,54	0,17	20	
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	
Molybdène (Mo)			0,33	0,27	0,25	0,2	0,5	
Antimoine (Sb)			0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	<0,002	0,01	
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	5500	2600	2800	2900	800
Sulfates (SO <sub>4</sub> )				10000	1700	2100	4100	1000
Fluorures (F)	<10	<10		<10	3	10		
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs	29000	12000	6300	14000	4000		
COT	NF EN 1484	200	310	330	350	500		
Indices Phénols	NF EN ISO 14402	<0,1	<0,1	0,16	0,13	1		



Tableau 4-18 : Evolution du comportement environnemental de GPMDLD traité à 10 % de Sidmix 3

Paramètres	Méthodes	Unité	GPMD brut	GPMDLD + 10 % Sidmix 3			Inerte
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	90 jours	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	<0,05	0,1	0,1	0,15	0,5
Nickel (Ni)			<0,1	0,16	0,18	<0,1	0,4
Cuivre (Cu)			0,49	2,5	2,7	1,5	2
Zinc (Zn)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,1	0,03	0,03	<0,03	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			<0,3	0,65	0,35	0,24	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,33	0,24	0,26	0,2	0,5
Antimoine (Sb)			0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercurure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,002	<0,002	0,01
Chlorures (Cl)					5500	2500	3300
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	NF EN ISO 10304-1		10000	1900	2200	6200	1000
Fluorures (F)			<10	<10	<10	3	10
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		29000	11000	6800	17000	4000
COT	NF EN 1484		200	290	410	450	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		<0,1	<0,1	0,15	0,16	1

Pour le sédiment marin GPMD, ce sont les chlorures, sulfates et la fraction soluble qui sont majoritairement excédentaires aux seuils de l'inerte et les traitements au Sidmix 3 ont eu un impact significatif sur leurs comportements malgré le fait qu'elles restent excédentaires. Les chlorures voient leurs teneurs relarguées moyennes divisés par 2 quel que soit le dosage en liant. En revanche, le comportement des sulfates est plus nuancé. En effet, alors qu'une baisse significative est observée à 7 et 28 jours avec une division par 5 de la valeur relarguée, la tendance semble s'inverser à 90 jours avec un relargage qui augmente passant d'environ 2000 mg/kg à 4000 ou 6000 mg/kg ce qui se répercute directement sur la fraction soluble.

D'autre part, un dépassement du cuivre a été observé pour les deux traitements à 7 et 28 jours avant de s'estomper par la suite. Cela peut s'appliquer, par la forte teneur en cuivre présente dans le matériau (29 mg/kg) et que ce dernier présente une sensibilité au pH. Il est possible que lors de l'hydratation des liants (outre un apport en cuivre de ces derniers), des phases du matériau aient été dégradées par l'augmentation du pH et que l'élément se soit retrouvé lixiviable. Par la suite, il est possible que le cuivre soit fixé dans la matrice du matériau suite aux réactions d'hydratation qui se poursuivent dans le temps.

Enfin, alors que l'antimoine présentait des dépassements de seuil à l'état brut, ce dernier reste sous la limite dès lors qu'un traitement est employé (à l'instar des traitements expérimentés lors de la première campagne). Cette diminution du relargage peut être imputée à l'augmentation du pH, causée par l'utilisation de liant, et dont l'antimoine est sensible : la solubilité de l'élément diminue à mesure que le pH augmente.

### 2.3.2.1 Bilan du comportement environnemental du GPMDLD traité

D'un point de vue environnemental, le traitement au liant Sidmix 3 a eu un impact sur les chlorures, les sulfates et la fraction soluble. Cependant, l'effet d'abaissement de la valeur lixiviée n'est pas suffisant pour obtenir une classification du matériau en « inerte ». D'autant plus que même si

l'antimoine ne dépasse plus le seuil de l'inerte, des dépassements sont observés à 7 et 28 jours pour le cuivre, ainsi le sédiment marin conserve sa classification de matériau « non inerte, non dangereux ».

### **2.3.3 Bilan du traitement de GPMDLD**

Le premier point à signifier lors de cette seconde campagne est que le sédiment marin a préalablement reçu une correction granulaire à 30 % de laitier LD de diamètre 0/6. L'objectif était d'apporter de la cohésion granulaire au sédiment étant donné la finesse de ce dernier et de bénéficier de l'effet de la chaux libre contenue dans le laitier LD.

Lors de cette campagne, seul le liant Sidmix 3 a été testé, mais à deux dosages (8 et 10 %) afin de pouvoir statuer de l'adaptabilité de ce liant sur deux matériaux aux propriétés distinctes, mais partageant des problématiques communes (comme les sulfates). En résistance à la compression, le GPMDLD au Sidmix 3 présente des performances proches voire équivalentes aux traitements à 10 % CEM III/A et 14 % de Sidmix® de la première campagne grâce notamment, à la correction granulaire. Cependant, les performances en Rt/E sont plus limitées avec une classification en zone 3 à 180 jours uniquement pour le traitement à 10 % de Sidmix 3.

Enfin, d'un point de vue environnemental, (outre le dépassement du cuivre à 7 et 28 jours) les traitements ont un impact significatif sur les chlorures, les sulfates et la fraction soluble. Cependant, l'abaissement des valeurs lixiviées n'est pas suffisant pour une classification en inerte. Ainsi, la composition de base du Sidmix 3 est efficace, mais cette dernière doit être optimisée pour mieux répondre aux caractéristiques du GPMD. En effet, en augmentant la proportion de cendres volantes dans le Sidmix 3, l'apport supplémentaire d'aluminates favoriserait la formation d'hydrate type Afm et/ou Aft permettant ainsi, une limitation du relargage des sulfates.

## **2.4 Résultats du programme d'essai sur VNFLD**

A l'instar du sédiment marin, le sédiment fluvial VNF a reçu une correction granulaire à hauteur de 30 % de laitier LD et sera donc nommé par la suite : « VNFLD ».

### **2.4.1 Performances mécaniques de VNFLD traité**

#### **2.4.1.1 Résistance à la compression du VNFLD traité**

L'évolution des performances des matériaux traités est présentée dans la Figure 4-25 et malheureusement, aucun phénomène d'hydratation n'est constaté au vu des performances obtenues. En effet, la correction granulométrique n'a pas été aussi efficace que pour le sédiment marin et la réaction d'hydratation semble une fois de plus inhibée. Ainsi, les performances oscillent de 7 à 60 jours (avec ou sans immersion) autour des 0,5 MPa et qui doivent être principalement dues à la cohésion du matériau apportée suite au compactage lié à la confection des éprouvettes.

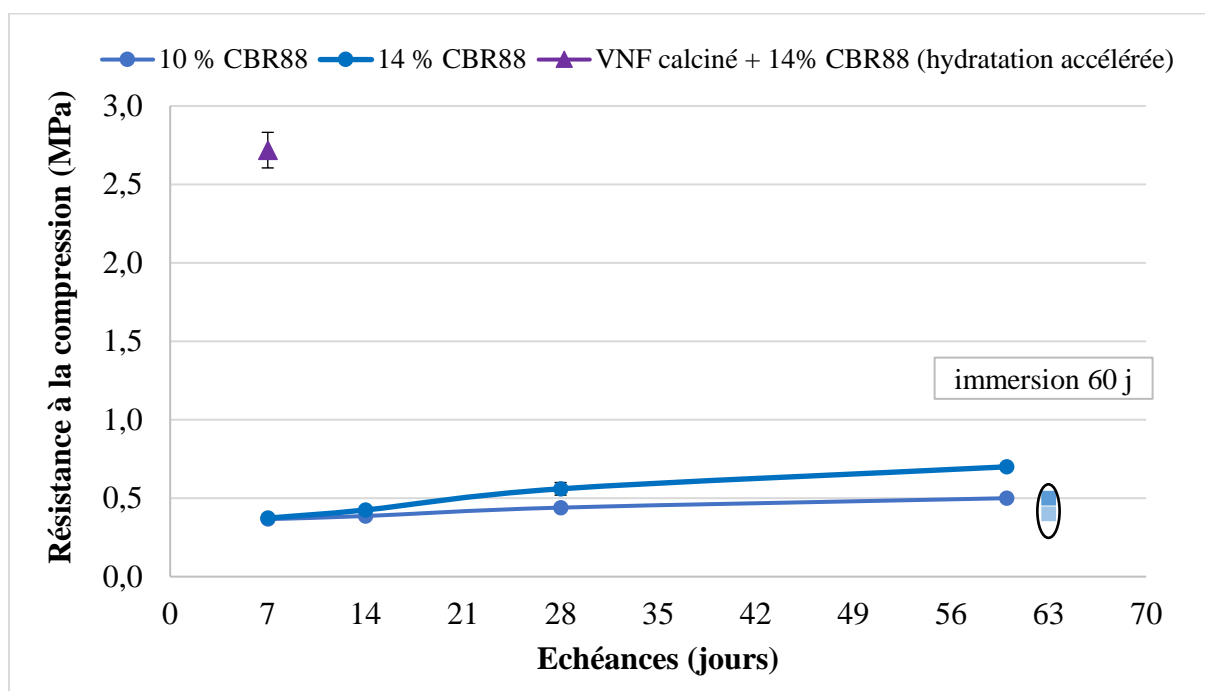


Figure 4-25 : Résistance à la compression des traitements de la seconde campagne sur VNFLD

Il semble donc que la granulométrie du matériau ne soit pas le principal facteur du manque de performance du matériau contrairement à la matière organique. En effet, avec 8,2 % de matière organique dans le sédiment, il est le matériau le plus chargé de cette étude, mais il est aussi et surtout le seul matériau où de la matière humique a été détectée. En effet, la matière humique doit jouer le rôle d'inhibiteur de prise au sein du matériau justifiant ainsi l'absence de performance pour le sédiment VNF.

Afin de s'assurer de cette hypothèse, une quantité de sédiment VNF a été calcinée à 475 °C afin de dégrader la matière organique/humique puis, des éprouvettes ont été confectionnées à 14 % de liant CBR88 et sans correction granulaire au laitier LD pour des essais de compression à 7 jours en hydratation accélérée à 40 °C et dont les résultats sont également présentés dans la Figure 4-25. Suite à ce « traitement » de la matière organique (illustré sur la Figure 4-26), une prise du liant est immédiatement observée pour le sédiment avec une Rc à 7 jours en hydratation accélérée supérieure à 2,5 MPa validant ainsi l'hypothèse que c'est la matière organique/humique du sédiment VNF qui empêche tout traitement et donc la valorisation du matériau.

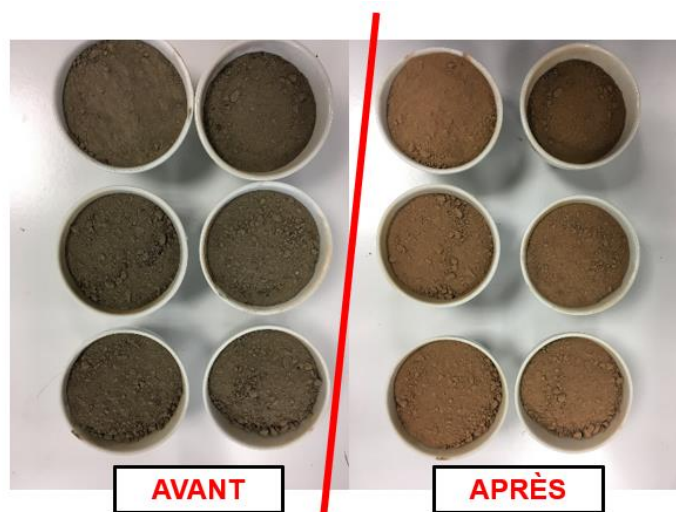


Figure 4-26 : Echantillons de sédiment VNF avant et après une calcination à 475 °C

### 2.4.1.2 Résultats Rt/E des traitements de la seconde campagne sur VNFLD

Concernant le comportement du VNFLD, ce dernier n'a pas présenté de performances mécaniques suite à l'absence de prise et ce, même sur le long terme avec une classification hors zone même après 180 jours comme représentée dans la Figure 4-27.

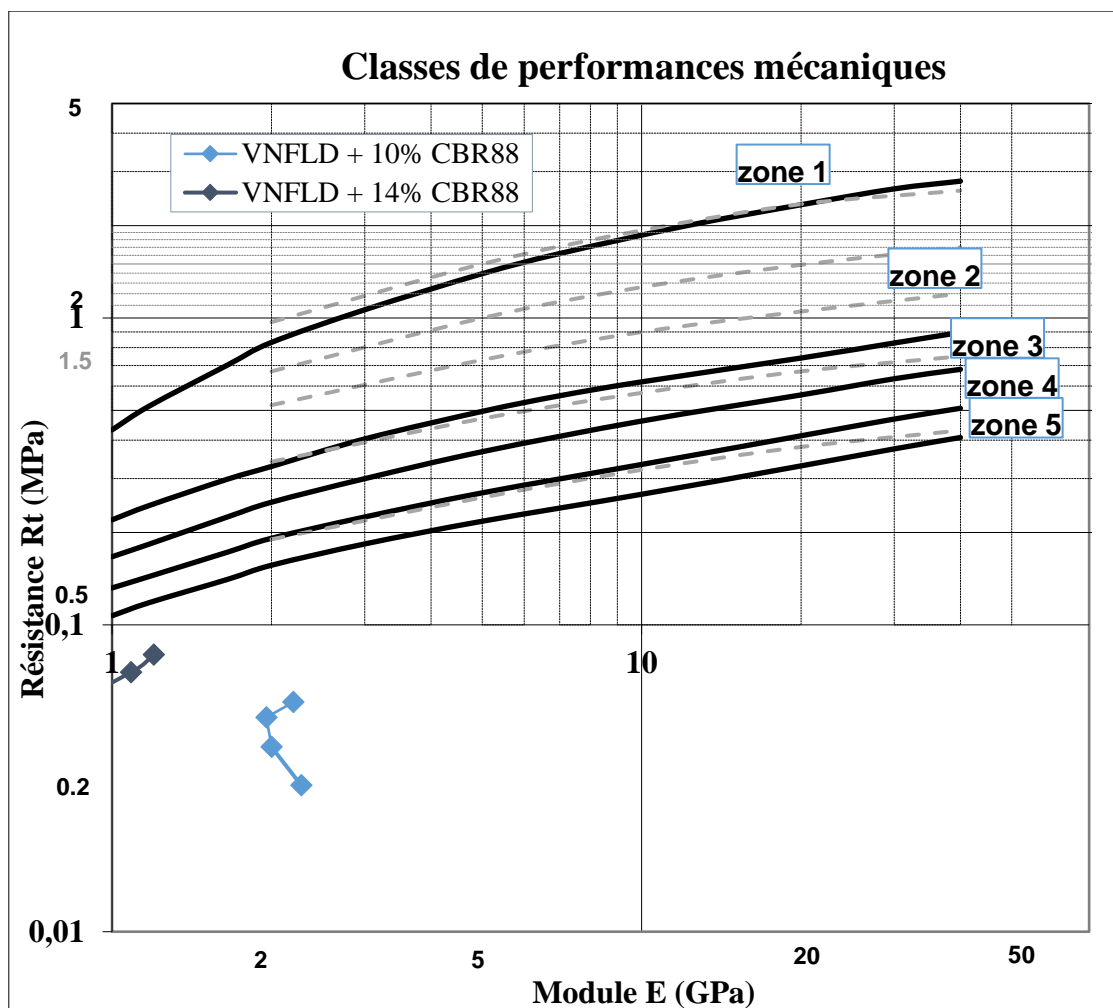


Figure 4-27 : Classification en couche de forme de VNFLD traités avec les liants de la seconde campagne

Malheureusement, la chaux libre présente dans les laitiers LD n'a pas permis, même à long terme, de dégrader la matière organique présente dans le sédiment et qui empêche les liants de faire prise. Ainsi, aucun traitement ne semble efficace sur le sédiment VNF tant que la matière organique/humique est présente dans ce dernier.

#### 2.4.1.3 Bilan des performances mécaniques de la 2<sup>nd</sup> campagne de VNFLD traité

Concernant le sédiment VNF, la correction granulaire n'a pas permis d'avoir le même gain de performances que pour le sédiment marin. De plus, aucun gain de performances n'est constaté pour le VNFLD traité et ce même à long terme.

Suite aux performances obtenues en hydratation accélérée sur un sédiment VNF calciné traité à 14 % de CBR88, il est possible de conclure que le principal facteur limitant à la valorisation du sédiment fluvial est la présence de matières organiques/humiques. En effet, suite à la calcination, des performances mécaniques intéressantes ont immédiatement été obtenues avec une résistance en compression à 2,5 MPa après 7 jours en hydratation accélérée contre un maximum à 1,6 MPa pour le traitement à 14% CBR88 avec un prétraitement à la chaux vive (2 %) est une cure de 69 jours en hydratation accélérée.

#### 2.4.2 Comportement environnemental de VNFLD traité

##### 2.4.2.1 Résultats de lixiviation de la 2<sup>nd</sup> campagne sur VNFLD traité

Les résultats des lixiviations faites sur les échantillons de VNFLD sont reportés dans le Tableau 4-19 et le Tableau 4-20 pour les traitements à 10 et 14 % de CBR88.

Tableau 4-19 : Evolution du comportement environnemental de VNFLD traité à 10 % de CBR88

Paramètres	Méthodes	Unité	VNF brut	VNFLD + 10 % CBR88			Inerte
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	90 jours	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	0,13	0,1	0,08	0,15	0,5
Nickel (Ni)			0,23	0,7	0,59	0,54	0,4
Cuivre (Cu)			0,38	3,1	2,8	2,5	2
Zinc (Zn)			0,67	<0,5	<0,5	<0,5	4
Arsenic (As)			0,18	0,04	0,04	0,04	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			0,42	0,73	0,34	0,43	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,14	<0,1	0,1	<0,1	0,5
Antimoine (Sb)			0,06	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	<100	710	<100
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	490	640		910	1800	1000	
Fluorures (F)	<26	<10		<10	4	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		4800	9900	5000	12000	4000
COT	NF EN 1484		1400	1100	1000	1200	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		0,27	0,38	0,4	0,4	1

Tableau 4-20 : Evolution du comportement environnemental de VNFLD traité à 14 % de CBR88

Paramètres	Méthodes	Unité	VNF brut	VNFLD + 14 % CBR88			Inerte
			NF EN 12457-2	7 jours	28 jours	90 jours	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	0,13	0,14	<0,15	0,1	0,5
Nickel (Ni)			0,23	0,65	0,73	0,44	0,4
Cuivre (Cu)			0,38	3	2,5	1,9	2
Zinc (Zn)			0,67	<0,5	0,76	<0,5	4
Arsenic (As)			0,18	0,04	<0,05	0,03	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			0,42	0,54	0,74	0,55	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,14	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Antimoine (Sb)			0,06	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Mercuré (Hg)			<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	<100	100	<100
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	490	880		620	1500	1000	
Fluorures (F)	<26	<10		<10	4	10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs	4800		9100	4500	9400	4000
COT	NF EN 1484	1400	980	1100	1200	500	
Indices Phénols	NF EN ISO 14402	0,27	0,44	0,41	0,42	1	

Comme pour la première campagne, l'antimoine passe sous le seuil de détection du système analytique qui est inférieur au seuil de l'inerte. En effet, la part de sédiment VNF n'est plus que de 70 % dans le matériau VNFLD, puis cette proportion diminue encore à 60 voire 56 % après traitement ce qui peut expliquer cette baisse. En revanche, d'autres éléments qui n'étaient pas excédentaires à l'état brut présentent des dépassements du seuil de l'inerte suite à l'utilisation de liant comme : le cuivre et le nickel.

Ces éléments ont préalablement été identifiés comme excédentaires sur les lixiviations réalisées sur les prétests de la première campagne et font partie des éléments sensibles aux variations de pH listé lors de la caractérisation du matériau dans le Tableau 3-13 (pour rappel : As, Cr, Cu, Hg, Ni, Sb, Se et Zn). Cependant, Cu et Ni ne sont pas les éléments les plus sensibles à l'augmentation de pH parmi cette liste (contrairement par exemple à As et Se qui dépassent le seuil pour un pH de 9), ainsi la part excédentaire doit donc probablement provenir des liants et de leur non-fixation par les hydrates.

D'autre part, le relargage des sulfates croît avec le temps jusqu'à un dépassement de seuil à 90 jours alors qu'ils ne sont pas sensibles aux variations de pH. Là encore, leurs origines proviennent probablement du liant étant donné qu'il contient dans sa composition près de 3,8 % de sulfates. La fraction soluble présente également une augmentation suite à l'emploi de liant probablement resté anhydre au vu de son manque de réactivité dans le matériau.

Quant à l'impact du traitement sur les COT, une légère diminution de la valeur lixiviée par rapport au matériau brut est observée, mais elle est sans doute due, à l'instar de l'antimoine, à la substitution de 30 % de sédiments par du laitier LD plus que par l'emploi de liants.

Enfin, une lixiviation a été réalisée sur les éprouvettes de VNF calciné testé en hydratation accélérée dont les résultats sont présentés dans le Tableau 4-21.

Tableau 4-21 : Comportement environnemental de VNF calciné traité à 14 % de CBR88 en hydratation accélérée

Paramètres	Méthodes	Unité	VNF brut	VNF calciné + 14 % CBR88	Inerte
			NF EN 12457-2	Hydratation accélérée	
				7 jours	
Chrome (Cr)	NF EN ISO 17294-4	mg/kg de MS	0,13	0,15	0,5
Nickel (Ni)			0,23	0,11	0,4
Cuivre (Cu)			0,38	0,37	2
Zinc (Zn)			0,67	<0,5	4
Arsenic (As)			0,18	<0,03	0,5
Sélénium (Se)			<0,1	<0,1	0,1
Cadmium (Cd)			<0,015	<0,015	0,04
Baryum (Ba)			0,42	0,45	20
Plomb (Pb)			<0,1	<0,1	0,5
Molybdène (Mo)			0,14	0,17	0,5
Antimoine (Sb)			0,06	<0,05	0,06
Mercure (Hg)			<0,001	<0,001	0,01
Chlorures (Cl)			NF EN ISO 10304-1	<100	<100
Sulfates (SO <sub>4</sub> )	490	2000		1000	
Fluorures (F)	<26	<10		10	
Fraction soluble	Calculs d'ap. Résidus secs		4800	3000	4000
COT	NF EN 1484		1400	180	500
Indices Phénols	NF EN ISO 14402		0,27	0,19	1

Suite à la calcination du matériau qui avait pour objectif de détruire les matières organiques/humiques, un bon impact est observé sur le comportement environnemental puisque le matériau traité à 14 % de CBR88 (sans correction granulaire au laitier LD) ne présente qu'un seul dépassement de seuil pour les sulfates (probablement dû aux sulfates présents dans le liant). Dans le cas présent, le matériau traité propose des caractéristiques prometteuses pour une valorisation en couche de forme.

En effet, même les dépassements de nickel et cuivre observés précédemment se retrouvent absents. Une lixiviation sur sédiment calciné (avant traitement au liant) sera nécessaire afin de s'assurer si ce phénomène provient de la calcination même du matériau qui a modifié des phases empêchant ainsi la mobilité de l'élément. Ou bien, si les éléments ont été fixés par les hydrates formés suite à l'hydratation du liant rendu possible grâce à la nouvelle réactivité du sédiment post calcination.

#### 2.4.2.2 Bilan du comportement environnemental de VNFLD

La correction granulaire et les traitements au liant CBR88 de cette seconde campagne n'ont pas permis d'assurer l'innocuité environnementale du matériau. En effet, malgré un abaissement de l'antimoine sous le seuil de l'inerte, d'autres ETM deviennent excédentaires comme : le nickel et le cuivre. De plus, la fraction soluble déjà excédentaire dans le matériau brut, voit sa valeur lixiviée presque doublée suite au traitement et les COT ne semble pas être influencés par les traitements et restent donc au-dessus du seuil. Ces dépassements confèrent donc au matériau la classification de matériau « non inerte, non dangereux ».

A l'image des performances mécaniques, le traitement des matières organiques/humiques par calcination semble être une solution technique envisageable pour la valorisation du sédiment fluvial, mais son coût risque d'être trop élevé. En effet, l'essai de lixiviation réalisé sur le sédiment (pré-calciné)



et traité à 14 % de CBR88 (sans correction granulaire) après 7 jours en hydratation accéléré a mis en lumière un unique dépassement de seuil pour les sulfates ce qui, en l'état permet une classification du matériau en « inerte ».

### 2.4.3 Bilan du traitement de VNFLD

Le sédiment VNF a reçu la même correction granulométrique apportée au sédiment marin, soit 30 % de laitier LD 0/6, cependant cette dernière n'a pas permis d'obtenir les mêmes bénéfices que ceux apportés au GPMD. En effet, quel que soit le liant et le dosage expérimenté, le principal problème de ce sédiment fluvial est la présence de matière organique/humique dans sa matrice qui a un effet inhibiteur de prise (Clare and Sherwood 1957). Par conséquent, tant que ces composés organiques/humiques ne sont pas traités, la valorisation du matériau est impossible. A titre d'exemple, un échantillon calciné à 475 °C puis traité au CBR88 a présenté en hydratation accélérée des performances mécaniques intéressantes et a pu être classifié en « inerte » avec un unique dépassement de seuil pour les sulfates.

En effet, la calcination est une solution efficace pour éliminer la matière organique et a également fait l'objet d'étude dans ce but (Amar et al. 2016) ou encore (Tribout et al. 2011; Scordia 2008) via le procédé Novosol®. Cependant, ce procédé présente des limites industrielles tant sur le plan économique qu'écologique. Une des pistes qui pourrait être envisagée pour contrer cet effet inhibiteur de prise est l'utilisation de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ). En effet, ce sel est déjà employé dans le Génie Civil comme accélérateur de prise pour les bétons ou sur les travaux routiers pour limiter les émissions de poussières entre autres, mais selon (Clare and Sherwood 1954, 1957) l'utilisation de chlorure de calcium permet d'annuler l'effet inhibiteur de prise de la matière organique. Ainsi, un prétraitement du sédiment VNF en lieu et place de la chaux vive, permettrait sans doute de pouvoir obtenir un phénomène d'hydratation pour le sédiment fluvial. Cependant, suite à cet ajout de sel dans le matériau, il sera également nécessaire de veiller à ce que les valeurs de chlorures lixiviés ne dépassent pas le seuil de « l'inerte ».

## 3 Bilan des traitements

Dans ce quatrième chapitre ont été détaillés les traitements qui ont été expérimentés sur les matériaux afin de pouvoir valoriser ces derniers en couche de forme. Pour cela, les traitements devaient avoir une « double action » : conférer au matériau traité les performances mécaniques nécessaires pour un usage en couche de forme mais également d'assurer l'innocuité environnementale de l'ensemble. Deux types de liants ont ainsi été testés par le biais de deux campagnes expérimentales.

Lors de la première campagne, ce sont des liants manufacturés trouvables dans le commerce qui ont été testés. Ces derniers sont des liants à base laitier, car l'entreprise Eiffage souhaite valoriser ce co-produit (plutôt que des liants cimentaires) pour des raisons économiques et écologiques. Ainsi, ces liants du commerce ont permis d'obtenir pour Btram et le sédiment GPMD les performances mécaniques nécessaires pour qu'ils puissent être valorisables en couche de forme. En revanche, ces traitements se sont avérés inefficaces d'un point de vue environnemental avec une classification pour les deux matériaux en « non inerte, non dangereux ». Concernant le troisième matériau à valoriser de cette étude, le sédiment VNF, les liants expérimentés n'ont pas permis d'avoir la moindre amorce de résistances mécaniques ni même d'inertage environnemental. A la suite de cette première campagne expérimentale, l'hypothèse a été formulée que les matières organiques/humiques présentes en son sein ont joué le rôle d'inhibiteur de prise empêchant ainsi sa valorisation.

Suite à cette première campagne, l'initiative a été prise de formuler des liants pour répondre aux besoins spécifiques des matériaux et notamment : de baisser le relargage des sulfates communs à Btram

et au sédiment GPMD. Ainsi, des liants « à la carte » ont été formulés et testés dans l'optique d'une seconde campagne expérimentale. De plus, étant donné la teneur en liant élevée des traitements de la première campagne sur le sédiment GPMD et l'absence de performances mécaniques pour le sédiment VNF, il a été décidé d'employer sur ces derniers une correction granulaire. Cependant, afin de conserver les sédiments comme composant majoritaire, le taux de substitution a été fixé à 30 %. De plus, au lieu du sable de dragage et/ou de carrière principalement utilisé dans la littérature, le choix s'est porté sur le laitier d'aciérie LD. En effet, toujours dans l'optique de valoriser des coproduits, l'entreprise Eiffage a mis à disposition du laitier LD 0/6 afin de pouvoir réaliser les corrections granulaires des sédiments, mais également que la chaux libre présente dans le laitier puisse éventuellement jouer le rôle d'un prétraitement.

Ainsi, au travers de l'ensemble des résultats obtenues, les modifications apportées sur le liant Sidmix® ont permis d'obtenir satisfaction pour Btram. En effet, les traitements de Btram avec ces liants ont permis de remplir les conditions nécessaires pour une valorisation en couche de forme, tant sur le plan mécanique qu'environnemental. A noter que le liant CLCV formulé pour cette étude présente également des caractéristiques prometteuses et une simple optimisation de sa composition devrait suffire pour qu'il puisse être envisageable pour le traitement de Btram. Pour le sédiment GPMD, la correction granulaire a bel et bien permis de diminuer la teneur en liant. En effet, avec un traitement au Sidmix 3, il a été possible d'atteindre des performances mécaniques similaires à celles obtenues pour des liants de la première campagne (à la cinétique de prise plus rapide). D'un point de vue environnemental, une efficacité des traitements au Sidmix 3 est constatée, mais malheureusement pas suffisante pour une classification en « inerte ». Cependant, il est possible qu'une modification de la composition du Sidmix 3 afin de l'adapter plus spécifiquement au sédiment puisse permettre de parvenir à inerte le matériau. Enfin, concernant le sédiment fluvial VNF, les traitements et la correction granulaire n'ont pas permis d'avoir de meilleurs résultats de ceux obtenus lors de la première campagne. En revanche, une calcination du sédiment a permis de confirmer l'hypothèse émise que c'est la présence de matières organiques/humiques qui empêche le traitement du matériau et que ce dernier ne pourra être valorisé tant que les matières organiques/humiques ne seront pas inertées.



# Conclusion générale et perspectives

---

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'une Chaire Industrielle de Recherche entre Eiffage Infrastructures et l'IMT de Lille-Douai et ont pour objectif d'étudier la valorisation de matériaux alternatifs (matériaux d'excavation et sédiments portuaires, fluviaux) dans le secteur routier et plus particulièrement en couche de forme, au vu de leurs caractéristiques intrinsèques.

Le secteur routier est un domaine d'activité à forte consommation de granulats naturels et en parallèle, des projets comme le Grand Paris Express et les opérations de dragages (maritimes et fluviales) produisent de grandes quantités de matériaux mis en stockage par manque de solution de valorisation. De ce fait, la possibilité de valoriser ces matériaux alternatifs dans le secteur routier permettrait de préserver les ressources naturelles, de répondre au fort besoin en matériaux dans ce domaine et de résoudre les problématiques de gestion de ces matériaux classés comme « déchets ».

Le premier matériau étudié dans cette thèse est un matériau d'excavation (MATEX) nommé Btram et qui provient des travaux réalisés en 2014 sur une ligne de tramway située en région parisienne. Ce matériau a été choisi car il est analogue aux matériaux susceptibles d'être rencontrés dans les travaux du Grand Paris Express et qui sont essentiellement marno-calcaire avec des dépassements potentiels de seuils en molybdène et en sulfates.

Le second matériau est un sédiment marin en provenance du Grand Port Maritime de Dunkerque (GPM). Ce type de sédiment a généralement une granulométrie fine (souvent sujet à la correction granulométrique) et avec pour principaux dépassements de seuils des paramètres tels que les chlorures, les sulfates et la fraction soluble.

Enfin, le troisième matériau étudié est un sédiment fluvial VNF en provenance de l'écluse de la Deûle à proximité de Valenciennes et est également un matériau fin et avec une forte teneur en matières organiques dans sa composition.

Afin de pouvoir être valorisés en couche de forme, ces matériaux alternatifs doivent répondre à plusieurs critères, tant sur le plan mécanique qu'environnemental. Du point de vue des performances mécaniques, les matériaux formulés doivent atteindre les caractéristiques définies selon la norme NF P 94-102-1, et dans ces travaux les critères retenus ont été :

- Atteindre une résistance à la compression ( $R_c$ ) supérieure à 1 MPa en quelques jours.
- Avoir un bon comportement à l'immersion (tenue à l'eau).
- Obtenir une classification en zone 2 ou 3, voire 4 sur l'abaque après au moins 90 jours.

Du point de vue environnemental, les conditions imposées aux matériaux sont une classification de ce dernier en « inerte » en respectant les valeurs seuils à la lixiviation et en contenu total (organiques), fixés par l'arrêté du 12 décembre 2014.

Afin de conférer aux matériaux ces caractéristiques requises, un traitement doit être appliqué et ce dernier doit donc avoir une double action : obtenir les performances mécaniques nécessaires pour une valorisation en couche de forme, mais également assurer une innocuité environnementale. Avec pour conditions supplémentaires que les liants utilisés soient plutôt à base laitier selon le souhait de l'industriel Eiffage pour des raisons économiques et écologiques. De ce fait, ce sont deux types de liants qui ont été testés sur deux campagnes expérimentales : des liants manufacturés issus du commerce et des liants « à la carte » formulés spécifiquement.

Les liants manufacturés (à base laitier) issus du commerce qui ont été testés sont : un ciment CEM III/A, et deux liants hydrauliques routiers : le CBR88 (qui peut s'apparenter à un ciment CEM III/C) et le Sidmix® produit et commercialisé par SGA Matériaux, filiale d'Eiffage. Quant aux liants « à la carte », ils ont été développés spécifiquement pour répondre aux problématiques des matériaux étudiés et leurs formulations se sont donc axées sur la réduction des métaux et anions lixiviés afin de respecter les seuils de l'inerte de l'arrêté ministériel du 12 décembre 2014 tout en continuant d'apporter un gain sur le plan mécanique pour la valorisation des matériaux traités.

Ainsi, afin de pouvoir valoriser ces matériaux alternatifs en couche de forme, ces travaux de thèse reposent sur une méthodologie qui s'est appliquée sur chacun d'entre eux et qui est divisée en trois étapes, à savoir :

- Une caractérisation des matériaux bruts (non traités) sur le plan géotechnique, physico-chimique et environnemental afin d'évaluer leur potentiel de valorisation.
- La mise en place d'un traitement avec un liant du commerce ou formulé « à la carte », préférentiellement de base laitier afin de fournir la double action de conférer aux matériaux les performances mécaniques nécessaires pour un usage en couche de forme, mais également d'assurer leur innocuité environnementale une fois traités.
- La validation des traitements afin de s'assurer que les matériaux formulés remplissent bien les conditions mécaniques et environnementales nécessaires pour leur valorisation en couche de forme.

La caractérisation de Btram a dans ce cadre permis de mettre en lumière sa composition essentiellement calcaire (84 %) mais les essais de lixiviation n'ont relevé qu'un dépassement de seuils pour les sulfates (le molybdène reste en revanche proche mais en deçà du seuil de l'inerte). Ce seul dépassement de seuil permet une classification de Btram en matériau « inerte » comme le permet l'arrêté ministériel du 12 décembre 2014 puisque la fraction soluble respecte le seuil de « l'inerte ». Cependant, des lixiviations à pH fixé (suivant la norme NF EN 14429) ont permis de mettre en évidence des relargages d'éléments plus prononcés comme le molybdène, le baryum, le sélénium ou encore les fluorures à mesure que le pH augmente, ce qui est le cas lors d'un traitement au liant hydraulique.

Concernant les traitements étudiés sur Btram, ce sont les liants « à la carte » qui se sont montrés les plus efficaces, car ils permettent la valorisation de Btram en couche de forme. En effet, ce sont trois liants spécialement formulés (Sidmix 2 et 3 ainsi que le liant CLCV) qui ont permis de remplir les conditions nécessaires sur le plan mécanique et environnemental. Ces liants présentent de bonnes performances mécaniques (classification en zone 2 selon l'abaque de la norme NF P 94-102-1) et permettent d'assurer en parallèle une classification en « inerte » du matériau traité, ce qui n'a pas été possible avec les traitements de la première campagne. Effectivement, malgré les bonnes performances mécaniques atteintes à l'aide des liants commerciaux, ces derniers, de par leur emploi, provoquaient des dépassements de seuils supplémentaires. Ainsi, alors que le matériau brut était classé comme « inerte » ce dernier passait en « non inerte, non dangereux » suite à l'utilisation des liants commerciaux.

Le molybdène présente une valeur lixiviée proche du seuil et des dépassements ont été observés dans d'autres études (étude interne d'Eiffage et dans un rapport de l'autorité environnemental). Dans la mesure où ce métal peut, dans certains matériaux excavés lors des travaux du Grand Paris Express, être problématique, il a fait l'objet d'une étude spécifique afin de déterminer entre autres sa spéciation. Pour ce faire, il a préalablement été nécessaire de concentrer sa teneur dans les échantillons afin de faciliter sa détection. Ainsi, des protocoles d'extractions séquentielles ont été testés, mais c'est un protocole d'extraction à l'acide nitrique développé spécifiquement pour ce matériau qui a donné satisfaction. En

effet, grâce à cette méthode, il a été possible d'obtenir une concentration en molybdène dans l'échantillon plus de six fois supérieure à sa teneur initiale dans le matériau brut. Cependant, malgré sa concentration, le molybdène n'a pu être détecté via les moyens analytiques « classiques » du laboratoire de l'IMT (DRX et MEB/EDS). Il a donc été décidé avec l'entreprise Eiffage d'effectuer une analyse au Synchrotron par l'équipe de SOLEIL qui a notamment permis d'obtenir l'état d'oxydation du molybdène. Ainsi, 70 % du molybdène présent dans Btram a un degré d'oxydation : Mo(IV) et devrait donc apparemment être sous forme de molybdénite quand les 30 % restant sont sous forme de Mo(VI) et probablement lié avec des oxydes de fer et/ou d'aluminium.

Pour le sédiment GPMD, les résultats de caractérisation ont montré qu'il s'agit d'un matériau à la granulométrie fine avec plusieurs dépassements de seuils détectés comme : l'antimoine, les chlorures, les sulfates, la fraction soluble et également l'indice hydrocarbure C10-C40, classant ainsi le matériau comme « non inerte et non dangereux ». De plus, d'après les essais à pH fixé : l'arsenic, le cuivre, le plomb et le sélénium, sont les éléments à surveiller lorsque le pH va augmenter suite au traitement au liant hydraulique. A l'instar de Btram, c'est un liant « à la carte » (Sidmix 3) qui a permis d'obtenir les résultats les plus prometteurs. En effet, en plus d'obtenir les performances mécaniques nécessaires pour un usage en couche de forme, ce liant a permis d'obtenir un abaissement significatif de certains paramètres (notamment par rapport à ceux observés avec des liants commerciaux à base de clinker) mais à ce stade de manière insuffisante pour un classement du matériau traité en « inerte ». En parallèle, il a également été décidé d'apporter une correction granulaire au sédiment mais dans des proportions limitées afin de conserver le sédiment comme composant majoritaire du matériau formulé. Une correction granulaire à 30 % de laitier LD 0/6 a donc été réalisée afin d'apporter un meilleur squelette granulaire et ce, un mois avant traitement au liant hydraulique afin d'utiliser la chaux libre présente dans les laitiers LD comme agent de prétraitement. Cette correction granulaire a permis de diminuer les dosages en liant requis, d'atteindre de meilleures performances grâce à l'optimisation du squelette granulaire et de compenser le retard de performances à court terme du Sidmix 3 par rapport à la composition d'origine du Sidmix®.

Enfin, pour le sédiment fluvial VNF, sa caractérisation a également permis de mettre en avant sa faible granulométrie, mais surtout sa composition chargée en organiques. En effet, la teneur en matières organiques relevée est de 8,2 % avec la détection de matières humiques dans sa composition. Cette teneur en composés organiques se répercute sur le comportement environnemental avec un dépassement du COT à la lixiviation, en plus de la fraction soluble qui dépasse le seuil réglementaire « inerte » et de l'antimoine qui l'égalise. De plus, le matériau présente une sensibilité élevée au pH basique avec des dépassements de seuils observés (grâce aux essais à pH fixé) pour : l'As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se et Zn et les fluorures. Les traitements expérimentés sur le sédiment VNF n'ont pas permis d'obtenir la moindre performance mécanique quel que soit le liant employé (seuls les liants commerciaux ont été testés pour ce matériau) et malgré l'utilisation d'une correction granulométrique au laitier LD comme pour le sédiment marin. Ainsi, ce n'est pas tant la finesse du matériau qui pose problème, mais plutôt sa teneur en matières organiques/humiques qui joue le rôle d'inhibiteur de prise. En effet, une calcination du matériau à 475 °C, éliminant la matière organique, avant son traitement (à 14 % CBR88 et sans correction granulaire) a donné des performances mécaniques tout à fait satisfaisantes en prétest (essai de résistance à la compression après 7 jours de cure en hydratation accélérée à 40 °C) et confère même au matériau, une classification « inerte ».

## Perspectives

Concernant les résultats obtenus à la fin de ce travail de recherche, la dernière échéance de cure de certaines formulations (360 jours) n'ayant pas encore eu lieu lors de la rédaction de ce rapport, il sera nécessaire de déterminer en fonction des résultats de lixiviation obtenus, si les traitements permettent d'inertier environnementalement les matériaux sur le long terme.

La formulation de certains liants « à la carte » pourrait également faire l'objet d'une optimisation. Ainsi, concernant le liant CLCV, outre une teneur en chaux vive élevée, une optimisation de sa composition permettrait d'en faire un potentiel liant pour la valorisation du sédiment GPMD au vu de sa forte capacité d'abattement des sulfates. De même, le liant Sidmix 3 qui convient parfaitement à Btram, est une excellente base pour la confection d'une variante « Sidmix 4 » plus adaptée au sédiment GPMD (en augmentant par exemple la teneur en CV) afin de pouvoir abattre sous le seuil réglementaire les sulfates encore excédentaires. De plus, le molybdène présent dans Btram a déjà fait l'objet d'une étude spécifique, où 70 % de l'élément doit probablement être sous forme de MoS<sub>2</sub>. Or, une meilleure connaissance de la spéciation du molybdène et notamment des 30 % présent sous forme de Mo(VI) permettrait d'investiguer plus scientifiquement sur un liant d'inertage de l'élément (notamment via l'optimisation des liants « à la carte ») dans la mesure où des relargages plus prononcés peuvent encore avoir lieu sur les matériaux d'excavation du Grand Paris.

Outre l'optimisation de la formulation des liants, et au vu des performances mécaniques obtenues (notamment sur Btram) certains dosages expérimentés gagneraient à être diminués afin d'être plus viable économiquement. D'autant plus qu'après leur optimisation, certains liants « à la carte » devraient voir leur efficacité augmenter (et donc leur proportion diminuer) et la correction granulaire (notamment pour le sédiment GPMD) peut également être employé, toujours dans le but de réduire la consommation en liant.

Au vu des bons résultats de traitements obtenus sur Btram et des perspectives prometteuses pour le sédiment GPMD, la problématique d'ajustement de la teneur en eau peut maintenant être prise en compte. En effet, que ce soient les MATEX du Grand Paris Express ou les sédiments portuaires de GPMD, leurs teneurs en eaux seront supérieures à celles de l'optimum Proctor. Il est donc nécessaire pour la suite de prévoir l'étude d'un prétraitement exploitable sur chantier qui permettra d'ajuster la teneur en eau des matériaux.

Quant au sédiment VNF, le principal facteur empêchant sa valorisation a été identifié : la présence de matières organiques/humiques dans sa composition empêche toute obtention de performances mécaniques. L'objectif ayant été de garder le sédiment comme composant majoritaire dans les matériaux formulés, les possibilités de traitement en de telles proportions sont limitées. La calcination est évidemment la solution la plus efficace mais cette technique présente ses limites d'un point de vue environnemental (empreinte carbone) et économique d'autant plus que cette solution n'est sans doute pas (encore) adaptée pour traiter ce type de matériau à grande échelle. En revanche, une perspective de traitement chimique avec du chlorure de calcium mériterait d'être scientifiquement étudiée.



# Références bibliographiques

---

- Achour, Raouf. 2013. “Valorisation et Caractérisation de La Durabilité d’un Matériau Routier et d’un Béton à Base de Sédiments de Dragage.” Thèse de l’école des Mines de Douai, l’université Lille 1 et l’université de Sherbrooke.
- Achour, Raouf, Nor-Edine Abriak, Rachid Zentar, Patrice Rivard, and Pascal Gregoire. 2014. “Valorization of Unauthorized Sea Disposal Dredged Sediments as a Road Foundation Material.” *Environmental Technology* 35 (16): 1997–2007. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.889758>.
- Addai-Mensah, J, K.Y. Yeap, and A.J. McFarlane. 2007. “The Influential Role of Pulp Chemistry, Flocculant Structure Type and Shear Rate on Dewaterability of Kaolinite and Smectite Clay Dispersions under Couette Taylor Flow Conditions.” *Powder Technology* 179 (1–2): 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.11.007>.
- Adriano, Domy C. 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments. Trace Elements in Terrestrial Environments*. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>.
- Agostini, F., C.A. Davy, F. Skoczylas, and Th. Dubois. 2010. “Effect of Microstructure and Curing Conditions upon the Performance of a Mortar Added with Treated Sediment Aggregates (TSA).” *Cement and Concrete Research* 40 (11): 1609–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.07.003>.
- Agrela, Francisco, Auxi Barbudo, Antonio Ramírez, Jesús Ayuso, María Dolores Carvajal, and José Ramón Jiménez. 2012. “Construction of Road Sections Using Mixed Recycled Aggregates Treated with Cement in Malaga, Spain.” *Resources, Conservation and Recycling* 58 (January): 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.11.003>.
- Alvarez, José M., Luis M. Lopez-Valdivia, Jesus Novillo, Ana Obrador, and María I. Rico. 2005. “Comparison of EDTA and Sequential Extraction Tests for Phytoavailability Prediction of Manganese and Zinc in Agricultural Alkaline Soils.” *Geoderma* 132 (3–4): 450–63. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.06.009>.
- Amar, Mouhamadou.A.A., Mahfoud Benzerzour, and Nor-Edine Abriak. 2016. “About the Formulation of Mortars Based on Thermally Treated Sediments.” In *I2SM Montreal*, 1–6.
- Ammami, Mohamed tahar. 2013. “Contribution à l’étude Des Processus Électrocinétiques Appliqués Aux Sédiments de Dragage.” Thèse de l’université du Havre.
- Amrhein, C., P. A. Mosher, and A. D. Brown. 1993. “The Effects of Redox on Mo, U, B, V and As Solubility in Evaporation Pond Soils.” *Soil Science* 155 (4).
- Anger, Baptiste. 2014. “Caractérisation de Sédiments Fins de Retenues Hydroélectriques En Vue d’Une Orientation Vers Des Fili.” Thèse de l’université de Caen Basse-Normandie.
- Aouad, G., A. Laboudigue, N. Gineys, and N. E. Abriak. 2012. “Dredged Sediments Used as Novel Supply of Raw Material to Produce Portland Cement Clinker.” *Cement and Concrete Composites* 34 (6): 788–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.008>.
- Arulrajah, A., M. M. Y. Ali, J. Piratheepan, and M. W. Bo. 2012. “Geotechnical Properties of Waste Excavation Rock in Pavement Subbase Applications.” *Journal of Materials in Civil Engineering* 24 (7): 924–32. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000419](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000419).
- Autorité environnementale. 2018. “Avis Délibéré de l’Autorité Environnementale Sur La Station de Traitement Des Déblais et Boues de Forage de La Ligne « 15 Sud » Du Grand Paris Express à Vitry-Sur-Seine ( 94 ).”

- Baderna, Diego, Eleonora Lomazzi, Alice Passoni, Alberto Pogliaghi, Maria Ifigeneia Petoumenou, Renzo Bagnati, Marco Lodi, et al. 2015. "Chemical Characterization and Ecotoxicity of Three Soil Foaming Agents Used in Mechanized Tunneling." *Journal of Hazardous Materials* 296: 210–20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.040>.
- Baize, Denis. 2000. "Teneurs Totales En " Métaux Lourds " Dans Les Sols Français Résultats Généraux Du Programme ASPITET." *Le Courrier de l'environnement de l'INRA* 39: 16.
- Barbudo, A., F. Agrela, J. Ayuso, J.R. Jiménez, and C.S. Poon. 2012. "Statistical Analysis of Recycled Aggregates Derived from Different Sources for Sub-Base Applications." *Construction and Building Materials* 28 (1): 129–38. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.07.035>.
- Barceloux, Donald G. 1999. "Molybdenum." *Clinical Toxicology* 37 (2): 231–37.
- Bellmann, F., and J. Stark. 2009. "Activation of Blast Furnace Slag by a New Method." *Cement and Concrete Research* 39 (8): 644–50. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2009.05.012>.
- Bellopede, Rossana, and Paola Marini. 2011. "Aggregates from Tunnel Muck Treatments. Properties and Uses." *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 47: 259–66.
- Bibi, M., M. A. Chikouche, and K. Ait tahar. 2008. "Influence Des Ajouts d'argiles Gréseuses Ou/et Vaseuses Sur Les Propriétés Des Matériaux Cimentaires." *Matériaux & Techniques* 96 (4–5): 165–72. <https://doi.org/10.1051/mattech:2008043>.
- Blengini, Gian Andrea, and Elena Garbarino. 2010. "Resources and Waste Management in Turin (Italy): The Role of Recycled Aggregates in the Sustainable Supply Mix." *Journal of Cleaner Production* 18 (10–11): 1021–30. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.01.027>.
- Brakni, S, NE Abriak, P Grégoire, and R Zentar. 2007. "Valorization of Marine Dredged Artificial Aggregates to Stabilize Coastal Erosion. 25th University Meetings of Civil Engineering. 23–25 May." [https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as\\_sdt=0%2C5&q=Brakni+S%2C+Abriak+N-E%2C+Grégoire+P%2C+Zentar+R.+Valorization+of+marine+dredged+artificial+aggregates+to+stabilize+coastal+erosion.+25th+university+meetings+of+civil+engineering+association%3B+2007%3B+Bordeaux%2C+France.&btnG=](https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=Brakni+S%2C+Abriak+N-E%2C+Grégoire+P%2C+Zentar+R.+Valorization+of+marine+dredged+artificial+aggregates+to+stabilize+coastal+erosion.+25th+university+meetings+of+civil+engineering+association%3B+2007%3B+Bordeaux%2C+France.&btnG=).
- Breillat, N., C. Guerrot, E. Marcoux, and Ph Négrel. 2014. "A New Global Database of  $\Delta 98\text{Mo}$  in Molybdenites: A Literature Review and New Data." *Journal of Geochemical Exploration* 161: 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.019>.
- Breillat, Noemie. 2015. "Traçage Des Minéralisations à Molybdène à l'échelle Mondiale : Variation Du  $\Delta 98\text{Mo}$  En Complément Des Outils Isotopiques Pb, S, Re-Os." Thèse de l'université d'Orléans.
- Brookins, Douglas G. 1989. "Eh-PH Diagrams for Geochemistry." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (3): 763. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90020-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90020-3).
- Burdin, Jacques. 2015. "L'utilisation de Granulats Provenant de La Transformation Des Matériaux d'excavation Des Tunnels Pour La Fabrication Des Bétons." *Annales Du Batiment et Des Travaux Publics* 67: 14–24.
- Burdin, Jacques, and Nathalie Monin. 2009. "The Management of Excavated Materials from the Lyon-Turin Rail Link Project." *Geomechanik Und Tunnelbau* 2 (5): 652–62. <https://doi.org/10.1002/geot.200900048>.
- Cabello Eras, Juan José, Alexis Sagastume Gutiérrez, Danny Hernández Capote, Luc Hens, and Carlo Vandecasteele. 2013. "Improving the Environmental Performance of an Earthwork Project Using Cleaner Production Strategies." *Journal of Cleaner Production* 47 (May): 368–76. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2012.11.026>.

- Calmano, W, J Hong, and U Förstner. 1993. "Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by PH and Redox Potential." *Water Science & Technology* 28: 223–35.
- Cappuyns, Valérie, Valentine Deweirt, and Sandra Rousseau. 2015. "Dredged Sediments as a Resource for Brick Production: Possibilities and Barriers from a Consumers' Perspective." *Waste Management* 38 (April): 372–80. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.12.025>.
- Cerema. 2011. "Acceptabilité Environnementale de Matériaux Alternatifs En Technique Routière - Évaluation Environnementale." *Guide d'application*.
- . 2015. "Enquête Nationale Sur Les Dragages Des Ports Maritimes." *Guide d'application*.
- CETU. 2016. "Matériaux Géologiques Naturels Excavés En Travaux Souterrains." *Document D'Information*.
- Chaussadent, T, J Colas, L Divet, N Monin, S Lavaud, and J Burdin. 2013. "Innovative Solutions for the Use of High Sulfate Content Materials as Aggregates for Concrete." In *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, 25–26.
- Chittoori, Bhaskar, Anand J. Puppala, Rajinikanth Reddy, and David Marshall. 2012. "Sustainable Reutilization of Excavated Trench Material." In *GeoCongress 2012*, 4280–89. Reston, VA: American Society of Civil Engineers. <https://doi.org/10.1061/9780784412121.440>.
- Clare, K. E., and P. T. Sherwood. 1957. "Further Studies on the Effect of Organic Matter on the Setting of Soil-Cement Mixtures." *Journal of Applied Chemistry* 6 (8): 317–24. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010060801>.
- Clare, K E, and P T Sherwood. 1954. "The Effect of Organic Matter on The Setting of Soil-Cement Mixtures." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 4 (11): 625–30.
- Colas, Jérémy. 2012. "Etude de La Valorisation Des Déblais de Chantiers de Tunnels Riches En Sulfates En Granulats à Béton." Thèse de l'université Paris Est.
- Collier, Robert W. 1985. "Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean." *Limnology and Oceanography* 30 (6): 1351–54. <https://doi.org/10.4319/lo.1985.30.6.1351>.
- Conner, JR. 1990. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. Chemical Waste Management*.
- Couvidat, Julien, Mostafa Benzaazoua, Vincent Chatain, Ahmed Bouamrane, and Hassan Bouzahzah. 2016. "Feasibility of the Reuse of Total and Processed Contaminated Marine Sediments as Fine Aggregates in Cemented Mortars." *Construction and Building Materials* 112 (June): 892–902. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.02.186>.
- Dalton, Jennifer L., Kevin H. Gardner, Thomas P. Seager, Mindy L. Weimer, Jean C.M. Spear, and Bryan J. Magee. 2004. "Properties of Portland Cement Made from Contaminated Sediments." *Resources, Conservation and Recycling* 41 (3): 227–41. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2003.10.003>.
- Dang, Tuan Anh, Siham Kamali-Bernard, and William Agbodjan Prince. 2013. "Design of New Blended Cement Based on Marine Dredged Sediment." *Construction and Building Materials* 41 (April): 602–11. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.11.088>.
- Darmendrail, D. 2000. "Fonds Géochimique Naturel État Des Connaissances à l'échelle Nationale."
- Das, Arabinda K., Ruma Chakraborty, M. Luisa Cervera, and Miguel de la Guardia. 2007. "A Review on Molybdenum Determination in Solid Geological Samples." *Talanta* 71 (3): 987–1000.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.017>.

- Delcour, Pierre. 2016. "Gestion Des Opérations de Dragage Pour La Direction Territoriale Bassin de La Seine de VNF." [https://www.cerema.fr/system/files/documents/2017/10/7-Pierre DELCOUR VNF COTITA Ouest Gestion des opérations de dragage à la DTBS.pdf](https://www.cerema.fr/system/files/documents/2017/10/7-Pierre_DELCOUR_VNF_COTITA_Ouest_Gestion_des_op%C3%A9rations_de_dragage_%C3%A0_la_DTBS.pdf).
- Deng, Yulin, Huining Xiao, and Robert Pelton. 1996. "Temperature-Sensitive Flocculants Based on Poly (N-Isopropylacrylamide-Co-Diallyldimethylammonium Chloride)." *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1): 188–93. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0201>.
- Descocudres, F., A.-G. Dumont, A. Parriaux, L. Vulliet, M. Dysli, P. Robyr, M. Fontana, and G. Franciosi. 2006. "Utilisation Des Matériaux d' Excavation de Tunnels Dans Le Domaine Routier." *Etat Des Connaissances Actuelles. Institut Des Sols, Roches et Fondations (ISFR) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*.
- Dia, Moussa. 2013. "Traitement et Valorisation de Sédiments de Dragage Phosphatés En Technique Routière." thèse de l'université d'Artois.
- Divakaran, Ravi, and V. N. Sivasankara Pillai. 2004. "Mechanism of Kaolinite and Titanium Dioxide Flocculation Using Chitosan - Assistance by Fulvic Acids?" *Water Research* 38 (8): 2135–43. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.015>.
- Divet, Loïc, Jérémy Colas, Thierry Chaussadent, Stéphane Lavaud, and Béatrice Desrues. 2015. "Perspectives de Valorisation de Granulats Riches En Sulfates Dans Les Betons." *Annales Du Batiment et Des Travaux Publics* 67: 25–35.
- Dubois, Vincent. 2006. "Etude Du Comportement Physico-Mécanique et Caractérisation Environnementale Des Sédiments Marins – Valorisation En Technique Routière." Thèse de l'université d'Artois et de l'école des Mines de Douai.
- Dubois, Vincent, Nor Edine Abriak, Rachid Zentar, and Gérard Ballivy. 2009. "The Use of Marine Sediments as a Pavement Base Material." *Waste Management* 29 (2): 774–82. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.05.004>.
- Edil, Tuncer B., Craig H. Benson, M. Bin-Shafique, Burak F. Tanyu, Woon-Hyung Kim, and Aykut Senol. 2002. "Field Evaluation of Construction Alternatives for Roadways over Soft Subgrade." *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* 1786 (1): 36–48. <https://doi.org/10.3141/1786-05>.
- Emerson, Steven R., and Sarah S. Husted. 1991. "Ocean Anoxia and the Concentrations of Molybdenum and Vanadium in Seawater." *Marine Chemistry* 34 (3–4): 177–96. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(91\)90002-E](https://doi.org/10.1016/0304-4203(91)90002-E).
- Fgaier, Fayçal El, Zoubeir Lafhaj, and Christophe Chapiseau. 2013. "Use of Clay Bricks Incorporating Treated River Sediments in a Demonstrative Building: Case Study." *Construction and Building Materials* 48: 160–65. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.030>.
- Flyhammar, P., and D. Bendz. 2006. "Leaching of Different Elements from Subbase Layers of Alternative Aggregates in Pavement Constructions." *Journal of Hazardous Materials* 137 (1): 603–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.072>.
- FNTF. 2017. "Le Recueil de Statistiques 2017."
- GEODE. 2014. "Evaluation Des Risques Sanitaires Des Opérations de Dragage et d'immersion En Milieu Estuarien et Marin Guide Méthodologique Volet B-Outils et Méthodes d'évaluation Des Risques Sanitaires." [https://www.cerema.fr/system/files/documents/2018/02/Guide GEODE\\_ERS\\_Volet B.pdf](https://www.cerema.fr/system/files/documents/2018/02/Guide_GEODE_ERS_Volet_B.pdf).

- Gertsch, L., A. Fjeld, B. Nilsen, and R. Gertsch. 2000. "Use of TBM Muck as Construction Material." *Tunnelling and Underground Space Technology* 15 (4): 379–402. [https://doi.org/10.1016/S0886-7798\(01\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0886-7798(01)00007-4).
- Gis Sol. 2011. "L'état Des Sols de France." [https://www.gissol.fr/rapports/synthese\\_HD.pdf](https://www.gissol.fr/rapports/synthese_HD.pdf).
- Glasser, F.P. 1997. "Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilization." *Journal of Hazardous Ma* 52: 151–70.
- Goldberg, Sabine, H.S. Forster, and C.L. Godfrey. 1996. "Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils." *Soil Science Society of America Journal* 60 (2): 425. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000020013x>.
- GTR. 2000. *Réalisation Des Remblais et Des Couches de Forme - Guide Technique - Fascicule I Principes Génraux. Setra Lcpc*.
- Gutsalenko, T, A Kiiashko, A Darquennes, P Seymour, L Frouin, M Cyr, and M Chaouche. 2016. "Stabilization of Harbor Sediments Contaminated with Heavy Metals in GGBS- Based Binders." *I2SM Montreal* 4.
- Hamer, Kay, and Volker Karius. 2002. "Brick Production with Dredged Harbour Sediments. An Industrial-Scale Experiment." *Waste Management* 22 (5): 521–30. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00048-4).
- Hamouche, Fawzi, and Rachid Zentar. 2018. "Effects of Organic Matter on Physical Properties of Dredged Marine Sediments." *Waste and Biomass Valorization*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0387-6>.
- IDRRIM. 2011. "NOTE D'INFORMATION: Classification et Aide Au Choix Des Matériaux Granulaires Recyclés Pour Leurs Usages Routiers Hors Agrégats d'enrobés." *Institut Des Routes, Des Rues et Des Infrastructures Pour La Mobilité*, 11. <http://www.idrrim.com/ressources/publications/1/569,IDRRIM-Notedinfo22-V2.pdf>.
- IFEN. 2006. "Les Impacts Du Réseau Routier Sur l'environnement." *Le 4 Pages*.
- INERIS. 2010. "RAPPORT D'ÉTUDE Qualité Chimique Des Sédiments Fluviaux En France Qualité Chimique Des Sédiments Fluviaux En France Synthèse Des Bases de Données Disponibles."
- InfoTerre. 2017. "Site Du Ministère de l'Écologie, Du Développement Durable et de l'Énergie : <Http://Www.Developpement-Durable.Gouv.Fr/-Sites-et-Sols-Pollues-.Htm>." 2017.
- Isaure, M.-P. 2001. "Spéciation et Transfert Du Zinc Dans Un Dépôt de Sédiment de Curage Contaminé: Evolution Le Long Du Profil Pédologique." Thèse de l'université de Grenoble I.
- Jarrell, W.M., A.L. Page, and A.A. Elsewi. 1980. "Molybdenum in the Environment." In *Residue Reviews*, 74:297–324.
- Joseph-Soly, Sophia, Ataollah Nosrati, and Jonas Addai-Mensah. 2016. "Improved Dewatering of Nickel Laterite Ore Slurries Using Superabsorbent Polymers." *Advanced Powder Technology* 27 (6): 2308–16. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.07.010>.
- Junakova, Natalia, and Jozef Junak. 2017. "Recycling of Reservoir Sediment Material as a Binder in Concrete." *Procedia Engineering* 180 (January): 1292–97. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2017.04.291>.
- Kasmi, Abdelhafid. 2014. "Prétraitement et Traitement Des Sédiments Fluviaux En Vue d'Une Valorisation En Technique Routière."

- Kasmi, Abdelhafid, Nor Edine Abriak, Mahfoud Benzerzour, and Hassane Azrar. 2017a. "Effect of Dewatering by the Addition of Flocculation Aid on Treated River Sediments for Valorization in Road Construction." *Waste and Biomass Valorization* 8 (3): 585–97. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9587-0>.
- . 2017b. "Environmental Impact and Mechanical Behavior Study of Experimental Road Made with River Sediments: Recycling of River Sediments in Road Construction." *Journal of Material Cycles and Waste Management* 19 (4): 1405–14. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0529-5>.
- Kendall, Brian, Tais W. Dahl, and Ariel D. Anbar. 2017. "16 Good Golly, Why Moly? THE STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF MOLYBDENUM." In *Non-Traditional Stable Isotopes*, edited by Fang-Zhen Teng, James Watkins, and Nicolas Dauphas. Berlin, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110545630-017>.
- Khezami, Issameddine. 2014. "Approche Expérimentale de Valorisation Des Sédiments de Dragage Dans Des Applications de Génie Civil." Thèse de l'école des Mines de Douai et de l'université Lille 1.
- Kribi, Souhila. 2005. "Décomposition Des Matières Organiques et Stabilisation Des Métaux Lourds Dans Les Sédiments de Dragage." Thèse de l'INSA de Lyon.
- Kuai, Linping. 2000. "Sludge Treatment and Reuse as Soil Conditioner for Small Rural Communities." *Bioresource Technology* 73 (3): 213–19. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00181-9).
- Kwan, J. C.T., and F. M. Jardine. 1999. "Ground Engineering Spoil: Practices of Disposal and Reuse." *Engineering Geology* 53 (2): 161–66. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(99\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00029-0).
- Lafhaj, Zoubair, Mazen Samara, Franck Agostini, Linda Boucard, Frédéric Skoczylas, and Guy Depelsenaire. 2008. "Polluted River Sediments from the North Region of France: Treatment with Novosol® Process and Valorization in Clay Bricks." *Construction and Building Materials* 22 (5): 755–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.023>.
- Li, Jin, Shufang Jiao, Lian Zhong, Jinfen Pan, and Qimin Ma. 2013. "Optimizing Coagulation and Flocculation Process for Kaolinite Suspension with Chitosan." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 428: 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.034>.
- Lieb, Rupert H. 2009. "Materials Management at the Gotthard Base Tunnel - Experience from 15 Years of Construction." *Geomechanik Und Tunnelbau* 2 (5): 619–26. <https://doi.org/10.1002/geot.200900032>.
- Magnusson, Simon, Kristina Lundberg, Bo Svedberg, and Sven Knutsson. 2015a. "Sustainable Management of Excavated Soil and Rock in Urban Areas - A Literature Review." *Journal of Cleaner Production* 93: 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.010>.
- Mamindy-Pajany, Yannick, Christophe Priez, and Jaouad Nadah. 2019. "Valorisation de Sédiments de Dragage Non Immergeables, Avancées Technologiques Dans Le Domaine de La Construction Routière." *RGRA* 961: 53–63.
- Mazouzi, W, L Kacimi, M Cyr, and P Clastres. 2011. "Fabrication d'un Ciment Bélitique Réactif Par Un Procédé Hydrothermal En Utilisant Une Vase de Barrage Hydraulique." In *INVACO2*. Oran. <https://admin.asso-web.com/sites/asmatec/uploaded/1o-049-mazouzi.pdf>.
- McFarlane, A.J., K.E. Bremmell, and J Addai-Mensah. 2005. "Optimising the Dewatering Behaviour of Clay Tailings through Interfacial Chemistry, Orthokinetic Flocculation and Controlled Shear." *Powder Technology* 160 (1): 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.04.046>.
- Miraoui, Mohamed. 2010. "Mise En Œuvre d'une Démarche de Prétraitement et de Traitement Des

Sédiments de Dragage En Vue d'une Valorisation Dans Le Génie Civil." Thèse de l'école des Mines de Douai et de l'université Lille 1.

- Miraoui, Mohamed, Rachid Zentar, and Nor-Edine Abriak. 2012. "Road Material Basis in Dredged Sediment and Basic Oxygen Furnace Steel Slag." *Construction and Building Materials* 30 (May): 309–19. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.11.032>.
- Morris, A.W. 1975. "Dissolved Molybdenum and Vanadium in the Northeast Atlantic Ocean." *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 22 (1): 49–54. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(75\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0011-7471(75)90018-2).
- Mpofu, P, J Addai-Mensah, and J Ralston. 2004. "Flocculation and Dewatering Behaviour of Smectite Dispersions: Effect of Polymer Structure Type." *Minerals Engineering* 17 (3): 411–23. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.010>.
- Mymrin, Vsevolod, Jacqueline C. Stella, Cristofer B. Scremim, Roberto C.Y. Pan, Filipe G. Sanches, Kirill Alekseev, Daniela E. Pedrosa, Andrea Molinetti, and Otavio M. Fortini. 2017. "Utilization of Sediments Dredged from Marine Ports as a Principal Component of Composite Material." *Journal of Cleaner Production* 142 (January): 4041–49. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.10.035>.
- Nguyen, Thanh Binh. 2008. "Valorisation Des Sédiments de Dragage Traités Par Le Procédé NOVOSOL® Dans Des Matériaux d'assises de Chaussée - Comportement Mécanique et Environnemental." Thèse de l'université Toulouse III. [http://thesesups.ups-tlse.fr/704/1/Nguyen\\_Thanh-Binh.pdf](http://thesesups.ups-tlse.fr/704/1/Nguyen_Thanh-Binh.pdf).
- O'Shea, John Paul, Greg G. Qiao, and George V. Franks. 2010. "Solid-Liquid Separations with a Temperature-Responsive Polymeric Flocculant: Effect of Temperature and Molecular Weight on Polymer Adsorption and Deposition." *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (1): 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.063>.
- Oggeri, C., T.M. Fenoglio, and R. Vinai. 2017. "Tunnelling Muck Classification : Definition and Application ." In *Proceedings of the World Tunnel Congress 2017 - Surface Challenges - Underground Solutions*. Bergen (Norway).
- Oggeri, C, TM Fenoglio, R Vinai - Revista Minelor, and Undefined. 2014. "Muck Classification: Raw Material or Waste in Tunnelling Operation." *Revista Minelor* 20 (4): 16–25. <https://www.upet.ro/simpro/2014/proceedings/03 - ROCK MECHANICS AND GEOTECHNICAL APPLICATIONS%3B CIVIL ENGINEERING/3.6.pdf>.
- Oggeri, Claudio, Taddeo Maria Fenoglio, and Raffaele Vinai. 2014. "Tunnel Spoil Classification and Applicability of Lime Addition in Weak Formations for Muck Reuse." *Tunnelling and Underground Space Technology* 44: 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2014.07.013>.
- Olbrecht, Hp., and W. Studer. 1998. "Use of TBM Chip as Concrete Aggregate." *Materials and Structures* 31 (3): 184–87. <https://doi.org/10.1007/BF02480396>.
- Ozer-Erdogan, Pembe, H. Merve Basar, Ibrahim Erden, and Leyla Tolun. 2016. "Beneficial Use of Marine Dredged Materials as a Fine Aggregate in Ready-Mixed Concrete: Turkey Example." *Construction and Building Materials* 124 (October): 690–704. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.07.144>.
- Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne. 2008. "Directive 2008/98/CE Relative Aux Déchets et Abrogeant Certaines Directives." <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008L0098-20180705&from=EN>.
- Pinto, Patricio X., Souhail R. Al-Abed, Edwin Barth, Catherine Loftspring, James Voit, Patrick Clark, and Anastasios M. Ioannides. 2011. "Environmental Impact of the Use of Contaminated Sediments



- as Partial Replacement of the Aggregate Used in Road Construction.” *Journal of Hazardous Materials* 189 (1–2): 546–55. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.02.074>.
- Rauret, G., J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph. Quevauviller. 1999. “Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure Prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials.” *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1): 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>.
- Reddy, K. J., and S. P. Gloss. 1993. “Geochemical Speciation as Related to the Mobility of F, Mo and Se in Soil Leachates.” *Applied Geochemistry* 8 (2): 159–63. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(09\)80029-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(09)80029-2).
- Rekik, Boubaker, and Mohamed Boutouil. 2006. “Etude de La Compressibilité et de La Microstructure d’un Sédiment de Dragage Traité Au Liant Hydraulique.” In *IXèmes Journées Nationales Génie Civil*, 635–42. Brest. <https://doi.org/10.5150/jngcgc.2006.061-R>.
- Resch, Daniel, Klaus Lassnig, Robert Galler, and Fritz Ebner. 2009. “Tunnel Excavation Material - High Value Raw Material.” *Geomechanik Und Tunnelbau* 2 (5): 612–18. <https://doi.org/10.1002/geot.200900047>.
- Ressler, T., J. Wienold, R. E. Jentoft, and T. Neisius. 2002. “Bulk Structural Investigation of the Reduction of MoO<sub>3</sub> with Propene and the Oxidation of MoO<sub>2</sub> with Oxygen.” *Journal of Catalysis* 210 (1): 67–83. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3659>.
- Ritter, S., H. H. Einstein, and R. Galler. 2013. “Planning the Handling of Tunnel Excavation Material - A Process of Decision Making under Uncertainty.” *Tunnelling and Underground Space Technology* 33: 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2012.08.009>.
- Riviera, Pier Paolo, Rossana Bellopede, Paola Marini, and Marco Bassani. 2014. “Performance-Based Re-Use of Tunnel Muck as Granular Material for Subgrade and Sub-Base Formation in Road Construction.” *Tunnelling and Underground Space Technology* 40: 160–73. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2013.10.002>.
- Robert, F, A Denot, and L Eisenlohr. 2015. “Management of Excavated Materials in Underground Works.” *Annales Du Batiment et Des Travaux Publics* 67: 7–13.
- Rodríguez, O., L. Kacimi, A. López-Delgado, M. Frías, and A. Guerrero. 2013. “Characterization of Algerian Reservoir Sludges for Use as Active Additions in Cement: New Pozzolans for Eco-Cement Manufacture.” *Construction and Building Materials* 40 (March): 275–79. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.10.016>.
- Routes de France. 2018. “L’état de La Route 2018.”
- Rozière, E., M. Samara, A. Loukili, and D. Damidot. 2015. “Valorisation of Sediments in Self-Consolidating Concrete: Mix-Design and Microstructure.” *Construction and Building Materials* 81: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.080>.
- Sakohara, Shuji, Takashi Kimura, and Kazuo Nishikawa. 2002. “Flocculation Mechanism of Suspended Particles Using the Hydrophilic/Hydrophobic Transition of a Thermosensitive Polymerx [Translated]†.” *KONA Powder and Particle Journal* 20 (March): 246–50. <https://doi.org/10.14356/kona.2002027>.
- Samara, Mazen. 2007. “Valorisation Des Sédiments Fluviaux Pollués Après Inertage Dans La Brique Cuite.” Thèse de l’école Centrale de Lille.
- Santos, Fabio, Lin Li, Yadong Li, and Farshad Amini. 2011. “Geotechnical Properties of Fly Ash and Soil Mixtures for Use in Highway Embankments.” In *World of Coal Ash Conference*. Denver. <http://www.flyash.info/>.

- Schröfelbauer, Thomas, Bernhard Schreitl, and Christian Kitzler. 2009. "S1 Danube-Lobau Tunnel - Recycling of Tunnel Spoil Material." *Geomechanik Und Tunnelbau* 2 (5): 633–42. <https://doi.org/10.1002/geot.200900052>.
- Scordia, Pierre-yves. 2008. "Caractérisation et Valorisation de Sédiments Fluviaux Pollués et Traités Dans Les Matériaux Routiers." Thèse de l'école Centrale de Lille.
- SEDIMATERIAUX. 2014. "Valorisation Des Sédiments de Dragage En Technique Routière Guide Méthodologique."
- SETRA. 2011. "Acceptabilité de Matériaux Alternatifs En Technique Routière."
- Shneider, G. 2001. "Le Curage Des Sédiments." *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*. 2001. <http://www7.inra.fr/dpenv/curage.htm#2>.
- Siham, Kamali, Bernard Fabrice, Abriak Nor Edine, and Degrugilliers Patrick. 2008. "Marine Dredged Sediments as New Materials Resource for Road Construction." *Waste Management* 28 (5): 919–28. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.027>.
- Silitonga, E, D Levacher, and S. Mezazigh. 2009. "Effects of the Use of Fly Ash as a Binder on the Mechanical Behaviour of Treated Dredged Sediments." *Environmental Technology* 30 (8): 799–807. <https://doi.org/10.1080/09593330902990089>.
- Sim, Sungwon, Hwan Lee, Dongho Jeon, Haemin Song, Woo Yum, Dohoon Kim, Jung-Il Suh, and Jae Oh. 2018. "Gypsum-Dependent Effect of NaCl on Strength Enhancement of CaO-Activated Slag Binders." *Applied Sciences* 8 (12): 2515. <https://doi.org/10.3390/app8122515>.
- Smith, Kathleen S., Laurie S. Balistrier, Steven M. Smit, and R. C. Severso. 2009. "Distribution and Mobility of Molybdenum in the Terrestrial Environment." In *Molybdenum in Agriculture*, edited by Umesh C. Gupta, 23–46. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511574689.004>.
- Société du Grand Paris. 2016. "DOSSIER - Gestion et Valorisation Des Déblais."
- . 2017. "Schéma de Gestion et de Valorisation Des Déblais."
- Tang, Y.X., Yoshihiko Miyazaki, and Takashi Tsuchida. 2001. "Practices of Reused Dredgings by Cement Treatment." *Soils and Foundation* 41 (43): 129–43. <http://www.mendeley.com/research/geology-volcanic-history-eruptive-style-yakedake-volcano-group-central-japan/>.
- Tavira, Javier, José Ramón Jiménez, Jesús Ayuso, María José Sierra, and Enrique Fernández Ledesma. 2018. "Functional and Structural Parameters of a Paved Road Section Constructed with Mixed Recycled Aggregates from Non-Selected Construction and Demolition Waste with Excavation Soil." *Construction and Building Materials* 164 (March): 57–69. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.12.195>.
- Taylor, H. F. W., K. Mohan, and G. K. Moir. 1985. "Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes: II, Fly Ash- and Slag-Cement Pastes." *Journal of the American Ceramic Society* 68 (12): 685–90. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10125.x>.
- Taylor, H.F.W. 1997. *Cement Chemistry*. 2nd ed. Thomas Telford Publishing. <https://doi.org/10.1680/cc.25929>.
- Tessier, A, P.G.C Campbell, and M Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–51. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.

- Thalmann-Suter, C N. 1999. *Concrete Aggregate Production with Tbm-Muck – Experiences Gained on the Alptransit Tunnel Projects.*
- Thalmann, Cédric, Christophe Carron, Lorenzo Brino, and Jacques Burdin. 2005. “Gestion et Valorisation Des Matériaux d’Excavation de Tunnels Analyse Comparative de 3 Grands Projets.”
- Tokgöz, Nuray. 2013. “Use of TBM Excavated Materials as Rock Filling Material in an Abandoned Quarry Pit Designed for Water Storage.” *Engineering Geology* 153: 152–62. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.11.007>.
- Tran, Ngoc Thanh. 2009. “Valorisation de Sédiments Marins et Fluviaux En Technique Routière.” Thèse de l’école des Mines de Douai et de l’université d’Artois.
- Tribout, C., B. Husson, and A. Nzihou. 2011. “Use of Treated Dredged Sediments as Road Base Materials: Environmental Assessment.” *Waste and Biomass Valorization* 2 (3): 337–46. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9068-4>.
- Tribout, Christelle. 2010. “Valorisation de Sédiments Traités En Techniques Routières : Contribution à La Mise En Place d’un Protocole d’acceptabilité.” Thèse de l’université de Toulouse III.
- Ure, Allan M. 1991. “Trace Element Speciation in Soils, Soil Extracts and Solutions.” *Mikrochimica Acta* 104 (1–6): 49–57. <https://doi.org/10.1007/BF01245495>.
- VNF. 2014. “Voies Navigables de France Relever Les Défis Du Fluvial.” Page Web. 2014.
- Waligora, J., D. Bulteel, P. Degrugilliers, D. Damidot, J. L. Potdevin, and M. Measson. 2010. “Chemical and Mineralogical Characterizations of LD Converter Steel Slags: A Multi-Analytical Techniques Approach.” *Materials Characterization* 61 (1): 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.10.004>.
- Wang, Dong Xing, Nor Edine Abriak, Rachid Zentar, and Weiya Xu. 2012. “Solidification/Stabilization of Dredged Marine Sediments for Road Construction.” *Environmental Technology* 33 (1): 95–101. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.551840>.
- Wang, Dongxing. 2011. “Solidification et Valorisation de Sédiments Du Port de Dunkerque En Travaux Routiers.” Thèse de l’école des Mines de Douai et de l’université Lille 1.
- Wang, Dongxing, Nor Edine Abriak, and Rachid Zentar. 2013a. “Co-Valorisation of Dunkirk Dredged Sediments and Siliceous-Aluminous Fly Ash Using Lime.” *Road Materials and Pavement Design* 14 (2): 415–31. <https://doi.org/10.1080/14680629.2013.779309>.
- . 2013b. “Strength and Deformation Properties of Dunkirk Marine Sediments Solidified with Cement, Lime and Fly Ash.” *Engineering Geology* 166 (January 2019): 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.09.007>.
- . 2017. “Dredged Marine Sediments Used as Novel Supply of Filling Materials for Road Construction.” *Marine Georesources and Geotechnology* 35 (4): 472–80. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2016.1198945>.
- Wang, Dongxing, Nor Edine Abriak, Rachid Zentar, and Wenzhao Chen. 2013. “Effect of Lime Treatment on Geotechnical Properties of Dunkirk Sediments in France.” *Road Materials and Pavement Design* 14 (3): 485–503. <https://doi.org/10.1080/14680629.2012.755935>.
- Wang, Dongxing, Rachid Zentar, and Nor Edine Abriak. 2018. “Durability and Swelling of Solidified/Stabilized Dredged Marine Soils with Class-F Fly Ash, Cement, and Lime.” *Journal of Materials in Civil Engineering* 30 (3): 04018013. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002187](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002187).

- Wang, S., and C. Vipulanandan. 2000. "Solidification/Stabilization of Cr(VI) with Cement: Leachability and XRD Analyses." *Cement and Concrete Research* 30 (3): 385–89. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00265-3).
- Weimer, Mindy, Jennifer Dalton, Kevin Gardner, and Bryan Magee. 2003. "Beneficial Use of Contaminated Dredged Sediments in Portland Cement Manufacture." In *Dredging '02*, 1–10. Reston, VA: American Society of Civil Engineers. [https://doi.org/10.1061/40680\(2003\)7](https://doi.org/10.1061/40680(2003)7).
- Xu, Nan, Washington Braida, Christos Christodoulatos, and Jianping Chen. 2013. "A Review of Molybdenum Adsorption in Soils/Bed Sediments: Speciation, Mechanism, and Model Applications." *Soil and Sediment Contamination* 22 (8): 912–29. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.770438>.
- Xu, Nan, Christos Christodoulatos, and Washington Braida. 2006. "Adsorption of Molybdate and Tetrathiomolybdate onto Pyrite and Goethite: Effect of PH and Competitive Anions." *Chemosphere* 62 (10): 1726–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.06.025>.
- Xu, Yang, Changhong Yan, Baotian Xu, Xiaohong Ruan, and Zhi Wei. 2014. "The Use of Urban River Sediments as a Primary Raw Material in the Production of Highly Insulating Brick." *Ceramics International* 40 (6): 8833–40. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.01.105>.
- Ying, Guang-Guo. 2006. "Fate, Behavior and Effects of Surfactants and Their Degradation Products in the Environment." *Environment International* 32 (3): 417–31. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.07.004>.
- Zebracki, Mathilde. 2008. "Devenir Des Polluants Métalliques Associés Aux Sédiments Contaminés Dans Un Cours d'eau En Relation Avec La Dynamique Sédimentaire." Thèse de l'université Paris-Sud XI. [http://www.researchgate.net/profile/Mathilde\\_Zebracki/publication/269082138\\_Devenir\\_des\\_polluants\\_mtalliques\\_associs\\_aux\\_sdiments\\_contamins\\_dans\\_un\\_cours\\_d'eau\\_en\\_relation\\_avec\\_la\\_dynamique\\_sdimentaire/links/547edf630cf2d2200edeaecca.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Mathilde_Zebracki/publication/269082138_Devenir_des_polluants_mtalliques_associs_aux_sdiments_contamins_dans_un_cours_d'eau_en_relation_avec_la_dynamique_sdimentaire/links/547edf630cf2d2200edeaecca.pdf).
- Zentar, R., N. E. Abriak, and V. Dubois. 2009. "Effects of Salts and Organic Matter on Atterberg Limits of Dredged Marine Sediments." *Applied Clay Science* 42 (3–4): 391–97. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.04.003>.
- Zentar, Rachid, Vincent Dubois, and Nor Edine Abriak. 2008. "Mechanical Behaviour and Environmental Impacts of a Test Road Built with Marine Dredged Sediments." *Resources, Conservation and Recycling* 52 (6): 947–54. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.02.002>.
- Zhang, Yuting, Ming Xiao, Xiuli Ding, and Aiqing Wu. 2012. "Improvement of Methodology for Block Identification Using Mesh Gridding Technique." *Tunnelling and Underground Space Technology* 30: 217–29. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2012.02.019>.





**Titre** : Caractérisation et traitement de matériaux excavés et de sédiments marins et fluviaux en vue d'une valorisation en technique routière

**Résumé** :

Le secteur routier est un domaine d'activité à forte consommation de matières premières avec les problématiques environnementales qui en découlent. Parallèlement, divers travaux comme la construction de galeries souterraines pour des tunnels ou les opérations de dragages de sédiments dans les ports maritimes ou les voies fluviales génèrent d'importantes quantités de matériaux. Ces matériaux sont souvent classifiés en tant que déchets avec les inconvénients écologiques que cela implique.

L'objectif de ces travaux consiste à la substitution de la matière première nécessaire pour les travaux routiers par ces matériaux alternatifs issus de travaux d'excavations ou de dragages. Cela permet ainsi de préserver les carrières naturelles et limiter la mise en décharge des matériaux alternatifs, et donc de limiter ce double impact environnemental.

Pour cela, une caractérisation des matériaux a été réalisée sur le plan géotechnique, physico-chimique et environnemental afin d'évaluer leur potentiel de valorisation. Puis, des traitements avec des liants à base laitier ont été réalisés afin d'apporter les performances mécaniques nécessaires aux matériaux traités pour leurs emplois en couche de forme, mais également assurer leurs innocuités environnementales.

Des liants formulés spécifiquement pour ces travaux ont permis d'obtenir les caractéristiques nécessaires pour leur valorisation (notamment pour les matériaux d'excavations) ou bien des performances prometteuses qui nécessitent encore de l'optimisation (comme pour les sédiments marins). Le sédiment fluvial en revanche a besoin d'un prétraitement efficace de sa matière organique/humique pour pouvoir être traité efficacement.

**Mots-clefs** : Caractérisation ; Traitement ; Matériaux excavés ; Sédiments ; Technique routière

**Title** : Characterization and treatment of excavated materials and marine and river sediments for their valorization in road construction

**Abstract** :

The road sector is an industrial sector with a high consumption of natural resources, with the environmental problems that follow. At the same time, various activities such as the construction of underground tunnels, or sediment dredging operations in seaports or river channels generate large quantities of materials. These materials are often classified as waste with the ecological disadvantages that this implies.

The objective of this work is to substitute the raw material necessary for road works with these alternative materials resulting from excavation or dredging work. In order to preserve natural quarries and limit the dumping of alternative materials and therefore limit this environmental dual impact.

For this purpose, a characterization of the materials was carried out at the geotechnical, physico-chemical and environmental levels in order to assess their valorization potential. Subsequently, treatments with slag-based binders were carried out in order to provide the necessary mechanical performance to the treated materials for their use in sub-base layer but also to insure their environmental innocuousness.

Binders specifically formulated for this research work have provided the characteristics required for their valorization (particularly for excavation materials) or bring promising performances that require an optimization (as for marine sediments). River sediment, on the other hand, requires effective pretreatment of its organic/humic matter in order to be effectively treated.

**Keywords** : Characterization ; Treatment ; Excavated materials ; Sediments ; Road construction