

Phosphogypses, titanogypses et apparentés

Mise à jour des documents : juin 2006 (OFRIIR1)

1	Définition	1
2	Textes spécifiques de référence	2
3	Origine, formation et élaboration	3
4	Caractéristiques physico-chimiques	5
5	Caractéristiques géotechniques	8
6	Caractéristiques environnementales	14
7	Aspects sanitaires	18
8	Utilisation dans les infrastructures routières	25
9	Bibliographie	31
10	Auteurs et relecteurs	38

1 Définition

Le phosphogypse est le sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique, résultant de l'attaque sulfurique d'un minerai de phosphate de calcium naturel, l'apatite : il fait partie des gypses de synthèse.

Le phosphogypse est constitué à plus de 90 % de sulfate de calcium hydraté le gypse et se présente sous la forme d'une très fine poudre humide, avec une teneur en eau de 20 à 30% (Wirsching, 1991 ; Daligand, 2002). Ce matériau a un comportement géotechnique comparable à celui d'un sable fin anguleux, très propre mais très friable.

Les gypses de synthèse sont des sous-produits de réactions chimiques industrielles. Les principales activités industrielles concernées sont (Daligand, 2002) :

- la fabrication d'acide phosphorique, donnant le phosphogypse, principal gypse de synthèse (Wenk and Henkels, 1982) ;
- la fabrication du dioxyde de titane TiO_2 , donnant le titanogypse ;
- la fabrication d'acide borique, donnant le borogypse ;
- la fabrication d'acide fluorhydrique, donnant le fluorogypse ;
- la fabrication d'acides organiques, comme les acides citrique ou tartrique, donnant les organogypses ;
- la désulfuration des gaz et des fumées, donnant le désulfogypse.

Les gypses de synthèse concentrent les impuretés des minerais de base et posent souvent des problèmes de stockage et de préservation de l'environnement (Daligand, 2002). L'utilisation des gypses de synthèse comme matière première pour fabriquer du plâtre, en particulier dans les pays dépourvus de gypse naturel, nécessite une purification préalable de ces matériaux.

Gypsonat®

Parmi les graves laitier activées au mélange phosphogypse/soude Figure le gypsonat®, qui a recours non plus à un phosphogypse simplement neutralisé du point de vue du pH et décanté mais à un phosphogypse beaucoup plus élaboré. Le phosphogypse utilisé dans le gypsonat® a subi un premier lavage pour éliminer

la silice, une neutralisation chimique à la chaux, un brassage, une épuration des matières organiques et des fines, un essorage, un séchage, et généralement un surséchage. Le recours à ce phosphogypse s'avère donc plus coûteux.

A l'état naturel, le sulfate de calcium se présente généralement sous forme de gypse dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et plus rarement sous forme d'anhydrite CaSO_4 . La forme semi-hydrate $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ est généralement appelée plâtre, même si en toute rigueur le plâtre est constitué, en dehors des ajouts minéraux et/ou organiques, d'un mélange de gypse semi-hydrate et de gypse surcuit (CaSO_4 , forme dite « anhydrite II » caractérisée par sa stabilité et son insolubilité) (Daligand, 2002). En simplifiant, la fabrication du plâtre repose donc sur l'élimination partielle de l'eau de constitution du gypse naturel.

Le gypse naturel exploité en France a une pureté supérieure à 90%, et même fréquemment supérieure à 98%. Les principales impuretés présentes sont des carbonates de calcium ou de magnésium, et des traces d'argile ou de silice (Wenk and Henkels, 1982 ; Wirsching, 1991). Ce gypse ne nécessite donc pas de pré-traitement de purification visant à éliminer ses impuretés.

En France, le gypse est utilisé à 75% pour la fabrication du plâtre et à 25% dans les ciments (le ciment contient 3 à 5% de gypse, qui sert de régulateur de prise).

En 2000, la production de gypse naturel était estimée à 110 millions de tonnes dans le monde, dont 5,2 millions de tonnes pour la France (9ème producteur mondial). Les réserves mondiales identifiées sont estimées à 2,34 milliards de tonnes (Daligand, 2002), ce qui représente encore environ 25 années d'exploitation.

2 Textes spécifiques de référence

Il n'existe pas de textes de référence traitant spécifiquement du phosphogypse ; les textes suivants l'évoquent du point de vue de la classification des déchets :

- [la décision n°2000/532/CE du 03 mai 2000 de la Commission Européenne](#), remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1^{er}, point a), de la directive 74/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1^{er}, paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux;

- [le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 de la République Française](#), relatif à la classification des déchets (ce décret reprend en droit français la décision européenne n°2000/532/CE du 03 mai 2000.

Le phosphogypse est classé dans la catégorie 06 09 « déchets provenant de la chimie du phosphore », qui comprend entre autres les deux rubriques suivantes :

- 06 09 03 * : déchets de réactions basées sur le calcium contenant des substances dangereuses ou contaminées par de telles substances;
- 06 09 04 : déchets de réactions basées sur le calcium autres que ceux visés à la rubrique 06 09 03.

(*) L'astérisque associé attribue une dangerosité aux produits classés sous cette rubrique.

Le phosphogypse classé sous la rubrique 06 09 04 est considéré comme non dangereux au regard de la législation française et européenne.

Pour information, aux USA, le phosphogypse est défini comme un « matériau naturellement radioactif amélioré technologiquement ». Son niveau de radioactivité potentielle fait que l'Agence pour la Protection de l'Environnement (US EPA) le classe comme matériau dangereux.

3 Origine, formation et élaboration

3.1 Obtention du phosphogypse

Le phosphogypse est un sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique H_3PO_4 . La principale matière première de l'industrie de l'acide phosphorique est le minerai de phosphate naturel de calcium, qui varie de la fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3-x(F,Cl,OH)_x$ ($x \leq 1$) à la fluor-carbonate-apatite $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 \cdot CaCO_3$ (Wirsching, 1991 ; Carbonell-Barrachina *et al.*, 2002). Ce phosphate naturel « tout venant » contient en moyenne de 25 à 30% de phosphates P_2O_5 , ce qui s'avère insuffisant pour une commercialisation directe en tant que fertilisant minéral phosphaté (Kongshaug *et al.*, 1991). Un procédé de fabrication visant à augmenter cette teneur en phosphates est donc employé.

L'acide phosphorique H_3PO_4 sert principalement à la fabrication des phosphates P_2O_5 . Les phosphates sont utilisés à plus de 90% pour la fabrication des fertilisants minéraux phosphatés, les 10% restant concernant les phosphates alimentaires, les tripolyphosphates pour les lessives, le traitement de surface des métaux par phosphatation, et l'alimentation du bétail (Hudson et Dolan, 1982 ; Schrödter *et al.*, 1991).

Le procédé de fabrication des phosphates le plus utilisé actuellement passe par l'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique H_2SO_4 , qui permet d'obtenir l'acide phosphorique (Kouloheris, 1980 ; Hudson and Dolan, 1982 ; Schrödter *et al.*, 1991). La réaction de cet acide phosphorique sur le phosphate naturel permet d'obtenir le « superphosphate triple », qui contient entre 38% et 45% de phosphates (Kongshaug *et al.*, 1991).

C'est l'attaque sulfurique du phosphate naturel qui conduit à la formation de gypse, appelé dans ce cas phosphogypse, selon la réaction :



Après la fabrication de l'acide phosphorique, le phosphogypse est séparé par filtration.

Ce procédé conduit à la fabrication de 1,7 tonnes de phosphogypse par tonne de phosphate naturel utilisé, soit l'équivalent de 5 tonnes de phosphogypse par tonne de phosphate P_2O_5 produit (Wirsching, 1991).

3.2 - Les filières d'orientation du phosphogypse

Au niveau mondial, seule une très faible part (environ 5%) du phosphogypse produit trouve un débouché dans une filière de valorisation matière. En dehors des essais de valorisation du phosphogypse en génie civil, et plus particulièrement en

assises de chaussées et en terrassement, il existe d'autres voies de recyclage du phosphogypse :

- **sa valorisation pour la fabrication du plâtre ;**

Si le phosphogypse présente l'avantage par rapport au gypse naturel de ne pas nécessiter de broyage (car il se présente déjà sous la forme d'une poudre), sa valorisation dans la filière plâtre se heurte cependant à trois problèmes majeurs (Wirsching, 1991) : sa très forte teneur en eau, l'extrême finesse de ses grains et la présence d'impuretés. De plus, la radioactivité potentielle de certains phosphogypses, induite par la présence de traces d'uranium dans le minerai phosphaté, rend leur utilisation délicate.

Il s'avère plus intéressant économiquement de recourir à du gypse naturel que de purifier (pour réduire la présence d'impuretés) et de sécher du phosphogypse (Wirsching, 1991 ; Davister, 1998). De fait, la plupart des pays ayant tenté cette expérience ont depuis abandonné cette filière de valorisation. En France par exemple, l'une des rares usines valorisant le phosphogypse était une usine de fabrication de carreaux de plâtre. Située à Le Grand-Quevilly, près d'un centre de production du phosphogypse (cf. le chapitre sources sur le territoire français), elle a commencé son activité en 1975, a valorisé jusqu'à 300 000 tonnes par an de ce sous-produit, et s'est arrêtée dès 1979, le séchage du phosphogypse s'avérant trop coûteux.

Actuellement, seul le Japon, dont le sol volcanique est naturellement dépourvu de gypse naturel, considère comme rentable la récupération du phosphogypse pour la fabrication du plâtre : il en valorise ainsi 3 millions de tonnes par an (Wirsching, 1991 ; Davister, 1998 ; Smith and Theys, 1998).

- **sa valorisation comme régulateur de prise des ciments.**

La valorisation du phosphogypse comme régulateur de prise des ciments portland se heurte à des problèmes techniques importants : retard conséquent dans la prise, diminution des résistances aux très jeunes âges, moindre qualité du ciment obtenu à cause de la présence des impuretés. De plus, les cimenteries sont généralement implantées près de carrières, et non pas près de centres de production de fertilisants minéraux phosphatés. Une usine de fabrication de ciment à partir du phosphogypse fonctionne toujours à la Palabora (Afrique du sud, carbonatite à phosphore et niobium), son principe régénérer l'acide sulfurique par réduction par du coke et par ajout de silicates produire des clinkers servant de base pour la formulation des ciments. Aucune tentative n'a été recensée en France. Voir le chapitre recherche en cours.

En ce qui concerne le phosphogypse non valorisé (c'est à dire la majeure partie du phosphogypse), en France il était déversé dans la Seine jusqu'en 1974, (A l'époque, les trois principaux centres de production du phosphogypse étaient situés dans le département de Seine-Maritime. Entre 1974 et le milieu des années 1980, le phosphogypse était immergé dans la Manche à 10 kilomètres des côtes (Ouzon et Makhoul, 1979). Depuis le milieu des années 1980, le phosphogypse est progressivement déposé à terre sous forme de terrils (Simon, 1990 ; Germain *et al.*, 1995). Les rejets en mer de phosphogypse ont totalement cessé à la fin de l'année 1992, le recours aux terrils de phosphogypse étant devenu systématique.

4 Caractéristiques physico-chimiques

4.1 - Caractéristiques générales du phosphogypse

Bien que le phosphogypse ait une structure analogue au gypse naturel, certaines de ses caractéristiques en diffèrent. La courbe granulométrique du phosphogypse est généralement comprise entre 0,01 et 0,5 mm, avec un diamètre moyen des grains D_{50} de l'ordre de 0,05 mm, et plus de 80% de passant à 0,1 mm (Ghafoori and Chang, 1986 ; Lin *et al.*, 1986).

Même lavé, le phosphogypse reste imprégné de traces d'acides libres (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , H_2SiF_6 ...), et son pH se situe entre 2 et 3 (Mangin, 1978). De plus, le phosphogypse concentre des impuretés, provenant du minerai de phosphate naturel et ne devant pas se retrouver dans l'acide phosphorique produit, comme du fluorure de calcium et des matières organiques (D'Avout d'Auerstaedt, 1976 ; Wenk and Henkels, 1982 ; Wirsching, 1991 ; Daligand, 2002).

A l'état naturel, le sulfate de calcium se présente généralement sous forme de gypse dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, et plus rarement sous forme d'anhydrite $CaSO_4$. La forme semi-hydrate $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ est généralement appelée plâtre, même si en toute rigueur le plâtre est constitué, en dehors des ajouts minéraux et/ou organiques, d'un mélange de gypse semi-hydrate et de gypse surcuit ($CaSO_4$, forme dite « anhydrite II » caractérisée par sa stabilité et son insolubilité) (Daligand, 2002). En simplifiant, la fabrication du plâtre repose donc sur l'élimination partielle de l'eau de constitution du gypse naturel.

Le gypse naturel exploité en France a une pureté supérieure à 90%, et même fréquemment supérieure à 98%. Les principales impuretés présentes sont des carbonates de calcium ou de magnésium, et des traces d'argile ou de silice (Wenk and Henkels, 1982 ; Wirsching, 1991). Ce gypse ne nécessite donc pas de pré-traitement de purification visant à éliminer ses impuretés.

En France, le gypse est utilisé à 75% pour la fabrication du plâtre et à 25% dans les ciments (le ciment contient 3 à 5% de gypse, qui sert de régulateur de prise).

En 2000, la production de gypse naturel était estimée à 110 millions de tonnes dans le monde, dont 5,2 millions de tonnes pour la France (9^{ème} producteur mondial). Les réserves mondiales identifiées sont estimées à 2,34 milliards de tonnes (Daligand, 2002), ce qui représente encore environ 25 années d'exploitation.

4.2- Composition élémentaire

Le Tableau 1 présente les teneurs extrêmes en différents éléments qu'il est possible de mesurer dans un phosphogypse résultant de l'attaque sulfurique de minerais de phosphate de différentes origines.

Elément	Teneur minimum	Teneur maximum
SO ₃	39,6%	47,1%
CaO	27,8%	34,0%
SiO ₂	0,50%	6,00%
Na ₂ O	0,12%	10,0%
C organique	0,10%	2,50%
F	0,10%	1,80%
P ₂ O ₅	0,05%	1,42%
Al ₂ O ₃	0,05%	0,60%
Cl	0,035%	0,045%
MgO	0,01%	0,54%
Fe ₂ O ₃	0,01%	0,25%

Tableau 1 : Composition élémentaire du phosphogypse (Colombel, 1978a ; Mangin, 1978 ; Gorlé, 1985 ; Simon, 1990 ; SNC-Lavalin, 1993 ; Singh et al., 1996 ; Singh, 2000 ; Sfar Felfoul et al., 2002 ; Singh, 2002)

4.3 - Concentrations en métaux lourds

Le phosphogypse concentre de nombreux métaux provenant des impuretés du minerai de phosphate ; le Tableau 2 reprend les gammes de concentrations en éléments métalliques rencontrés.

Toutes les fractions granulométriques du phosphogypse ne présentent pas les mêmes caractéristiques (Arocena *et al.*, 1995 ; Rutherford *et al.*, 1996). La fraction fine (diamètre inférieur à 20 µm) concentre généralement les métaux lourds, et c'est ainsi que l'on peut y trouver, selon la provenance du minerai de phosphate, des valeurs extrêmes comme : 1 606 mg/kg de strontium, 810 mg/kg de baryum, 594 mg/kg de chrome, 508 mg/kg de cuivre, 398 mg/kg de zirconium, 351 mg/kg de zinc, 249 mg/kg de sélénium, 190 mg/kg de vanadium, 75 mg/kg de thorium, 73 mg/kg d'argent ou de plomb ou encore 19 mg/kg d'uranium.

Elément	Teneur minimum (mg/kg)	Teneur maximum (mg/kg)
strontium	205	1 118
baryum	32	236
zirconium	29	76
titane	26	470
zinc	4,0	107
chrome	1,6	75
manganèse	3,5	20
cuivre	2,0	195
vanadium	2,0	20
nickel	1,7	250
arsenic	1,3	42
cadmium	0,8	25
sélénium	0,5	24
plomb	0,5	17
uranium	0,5	6,8
argent	0,4	5,0
thorium	0,4	3,6
cobalt	0,05	2,3
mercure	0,005	10

Tableau 2 : Teneurs en métaux lourds dans le phosphogypse (Colombel, 1978a ; Schaeffner, 1978 ; Simon, 1990 ; Abdel-Moneim, 1993 ; SNC-Lavalin, 1993 ; Arocena et al., 1995 ; Burnett et al., 1995 ; Rutherford et al., 1996 ; Battelle, 1999)

4.4- Activité radioactive du phosphogypse

Les minerais de phosphate naturel utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique contiennent également des traces d'éléments radioactifs d'origine naturelle. Ainsi, le minerai moyen de phosphate marocain contient entre 100 et 130 g d'uranium par tonne de minerai, et le minerai moyen de phosphate de Floride entre 100 et 180 g/t (Moisset, 1980). Ces radio-éléments peuvent se retrouver pour partie dans le phosphogypse, comme l'indique le Tableau 3 qui fournit l'activité radioactive (en Becquerel par unité de masse).

La fraction fine du phosphogypse a tendance à concentrer les impuretés puisqu'il est possible d'y trouver jusqu'à 6 070 Bq/kg de ^{226}Ra ou bien encore jusqu'à 6 280 Bq/kg de ^{210}Pb (Rutherford *et al.*, 1996). A titre de comparaison, l'activité radioactive d'un sol granitique naturel est d'environ 8 000 Bq/kg.

Le Tableau 3 confirme aussi les conclusions de Kouloheris (1980) et de Berish (1990), selon lesquelles l'uranium naturellement contenu dans le minerai de phosphate demeurerait en règle générale dans l'acide phosphorique produit, alors que le radium tendrait à se concentrer dans le phosphogypse.

Radio-élément	Concentration dans le minerai de phosphate (Bq/kg)	Concentration dans le phosphogypse (Bq/kg)
radium 226	40 à 5 022	52 à 3 219
plomb 210	240 à 1 835	250 à 1 833
polonium 210	238 à 1 835	355 à 1 765
thorium 230	867 à 1 957	90 à 513
uranium 234	985 à 2 183	68 à 470
uranium 238	90 à 4 800	23 à 468
thorium 232	11 à 622	2 à 39
protactinium 231	46	14
actinium 227	46	14
uranium 235	46	7
radium 228	30	24
thorium 228	30	9

Tableau 3 : Activité radioactive des radio-éléments contenus dans les minerais de phosphate et dans le phosphogypse (van der Heijde et al., 1988 ; Berish, 1990 ; Conklin, 1992 ; Burnett et al., 1995 ; Rutherford et al., 1996 ; Scholten and Timmermans, 1996 ; Battelle, 1999 ; Mahjoubi et al., 2000)

Des rayonnements ionisants sont émis lorsque des substances radioactives décroissent. La décroissance radioactive intervient quand le noyau d'un atome décroît spontanément en émettant une particule (une particule α , un électron, un neutron...). La radioactivité d'une substance est mesurée par le nombre de noyaux qui subissent une décroissance par unité de temps. L'unité standardisée internationale de radioactivité est le becquerel (Bq en abrégé), qui correspond à une désintégration par seconde. L'activité spécifique d'une substance est la mesure de la radioactivité par unité de masse de cette substance.

5 Caractéristiques géotechniques

Le phosphogypse a été utilisé seul en tant que remblai, ou bien ajouté ou substitué dans diverses formulations de matériaux servant en ingénierie routière (Ouzon et Makhoul, 1979) : graves laitiers, cendres volantes, graves ciment... Les caractéristiques et les formulations de ces matériaux ont été étudiées en laboratoire du point de vue géotechnique.

5.1 - Le phosphogypse en tant que matériau de remblai

Le comportement mécanique d'un remblai de phosphogypse peut s'assimiler à celui d'un ouvrage en sable, sans propriété plastique, propre, très friable, dont les grains se fragmenteraient sous des contraintes de quelques centaines de kPa seulement (Schaeffner, 1978 ; Vautrain et Gestin, 1978 ; Gorlé, 1985 ; Rouis, 1991).

Des observations ont été faites in situ sur des terrils de phosphogypse localisés à Wattrelos (Nord) (Schaeffner, 1978). Les talus de pente 3/2 ont une tenue irréprochable sans glissement ponctuel ou de masse. Une recristallisation lente sous l'action de l'air ambiant explique l'absence totale d'érosion superficielle. Même si un retrait de séchage du matériau engendre une fissuration, la stabilité du terril de phosphogypse n'est cependant pas compromise.

Des prélèvements effectués sur ces terrils de phosphogypse ont permis de caractériser ce matériau (Schaeffner, 1978). Le phosphogypse se présente sous la forme d'un sable fin (le diamètre moyen des grains D_{50} est de l'ordre de 50 μm), dont les grains s'avèrent beaucoup plus fragiles. La masse volumique des grains de phosphogypse est de 2,3 à 2,6 g/cm^3 , ce qui est comparable au gypse naturel (2,32 g/cm^3). Le phosphogypse ne présente aucun caractère argileux, et se comporte comme un sol granulaire.

Ce matériau se caractérise par des hauteurs d'ascension capillaire importante. Le coefficient de perméabilité, de l'ordre de 10^{-6} m/s pour des échantillons compactés entre les optimum Proctor normal et modifié, est typique d'un matériau peu perméable comparable à un sable limoneux dans lequel les percolations seront peu importantes. Ces percolations seront toutefois beaucoup plus importantes au sein d'un terril de phosphogypse en place en raison d'un compactage moins important.

La masse volumique sèche du phosphogypse en place sur le terril varie de 0,85 à 1,5 g/cm^3 ce qui ne permet pas d'envisager l'utilisation du phosphogypse, sans un véritable compactage préalable, pour des remblais devant supporter un trafic routier. Cependant, la portance de ce matériau chute brusquement lorsqu'il s'approche de sa saturation. La mise en œuvre du phosphogypse dans des remblais routiers laisse donc envisager de difficiles problèmes de compactage. Si un tel compactage pourrait être envisageable avec un vibrant lisse, les compacteurs à pieds trameurs sont en revanche à proscrire.

En conclusion, le comportement mécanique d'un remblai de phosphogypse pourrait s'assimiler à celui d'un ouvrage en sable propre très friable dont les grains

se fragmenteraient sous des contraintes de quelques centaines de kPa seulement. D'autres études confirment ces conclusions.

Ainsi, une étude portant sur cinq phosphogypses différents conduit à des résultats similaires en ce qui concerne les caractéristiques granulométriques (classe des sables limoneux), l'absence de comportement plastique, et la perméabilité (Gorlé, 1985). De plus, cette étude a mis en évidence l'impossibilité de réaliser un compactage efficace ou d'obtenir une portance suffisante dans le cas d'une teneur en eau trop importante. La forte susceptibilité au retrait du phosphogypse est à nouveau démontrée, avec toutes les conséquences qu'elle peut impliquer sur la fissuration d'un remblai réalisé avec ce matériau. La conclusion de cette recherche est de déconseiller l'utilisation du phosphogypse en remblais routiers, essentiellement pour des raisons économiques : les méthodes permettant de rendre le phosphogypse apte à une utilisation en remblai routier s'avèrent en effet non compétitives comparées au recours à des matériaux plus traditionnels.

Des essais sur un phosphogypse différent des précédents mettent également en évidence une détérioration de ses propriétés mécaniques (en particulier une chute de la cohésion et de l'angle de frottement) avec l'augmentation de la teneur en eau, et un fluage du squelette granulaire sous l'effet de la compression, qui peut se traduire par une longue période de stabilisation d'un remblai de phosphogypse (Vautrain et Gestin, 1978 ; Rouis, 1991).

Par ailleurs, le phosphogypse se caractérise par des hauteurs d'ascension capillaire importantes, et les percolations au sein d'un terril de phosphogypse en place sont importantes en raison d'un compactage faible.

En France, pour constituer les terrils de phosphogypse, ce dernier est mélangé avec de l'eau (généralement de l'eau de mer car les principales usines sont implantées près des côtes maritimes) pour former « l'eau gypseuse », puis transporté hydrauliquement vers des bassins de rétention (Schaeffner, 1978). La mise en terril du phosphogypse est réalisée après la séparation des phases liquide et solide de l'eau gypseuse. Comme la percolation de l'eau à travers le phosphogypse est lente (cf. chapitre Caractéristiques géotechniques), cette séparation est réalisée par siphonnage à l'aide d'un réseau de tuyaux souples. La phase liquide de l'eau gypseuse est très acide et subit un recyclage après refroidissement.

A raison d'un dépôt généralement supérieur à 1 000 tonnes par jour, les terrils de phosphogypse représentent très rapidement plusieurs millions de mètres cubes, occupant plusieurs hectares de surface et plusieurs dizaines de mètres de haut (Schaeffner, 1978 ; Conklin, 1992). En France, le stock de phosphogypse accumulé dans les terrils est évalué à 16 millions de tonnes (cf. chapitre sources sur le territoire français).

La masse volumique sèche du phosphogypse en place sur le terril varie de 0,85 à 1,5 g/cm³ ce qui ne permet pas d'envisager l'utilisation du phosphogypse, sans un véritable compactage préalable, pour des remblais devant supporter un trafic

routier. Toutefois, la portance de ce matériau chute brusquement lorsqu'il s'approche de sa saturation, ce qui rend difficile son compactage.

Les différentes études menées aboutissent à souligner son utilisation en remblais routiers, essentiellement pour des raisons économiques : les méthodes permettant de rendre le phosphogypse apte à une utilisation en remblai routier s'avèrent en effet non compétitives comparées au recours à des matériaux plus traditionnels.

5.2 - Graves laitier activées au phosphogypse

L'utilisation de sables traités au laitier granulé et activés par de la chaux a été généralisée dans les années 1970, car ces matériaux étaient abondants, disponibles, faciles à mettre en œuvre, et ne nécessitaient pas de traitement. Par la suite, il s'est avéré que l'activation sulfatique procurait aux mélanges des performances nettement supérieures à celles obtenues par activation calcique (Colombel, 1978a).

	Graves témoins (à la chaux ou à la soude)	Graves activées au phosphogypse et à la soude	Graves activées au phosphogypse et à la chaux
Formulation ⁽¹⁾			
Chaux (%)	0,5 à 1,0		0,15 à 0,8
Soude (%)	0,15 à 0,25	0,05 à 0,25	
Phosphogypse (%)		0,5 à 10	1,0 à 5,0
Résistance à la compression à 7 jours (MPa)	0 ⁽²⁾ à 2,3	0,1 à 7,3	0,1 à 2,2
Résistance à la compression à 180 jours (MPa)	0 ⁽²⁾ à 7,7	2,6 à 27,9	0,5 à 8,3
Résistance à la traction à 180 jours (MPa)	0 ⁽²⁾ à 0,8	0,5 à 2,0	0,2 à 0,9
Module élastique en compression à 7 jours (GPa)	0 ⁽²⁾ à 14,0	3,4 à 24,5	1,0 à 10,5
Module élastique en compression à 180 jours (GPa)	0 ⁽²⁾ à 26,4	8,7 à 46,7	7,4 à 31,4
Module élastique en traction à 180 jours (GPa)	0 ⁽²⁾ à 22,0	8,0 à 34,5	8,5 à 24,3

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques de graves laitier activées par du phosphogypse, et de la chaux ou de la soude (Astesan, 1978 ; Colombel, 1978a, 1978b)

⁽¹⁾ Pour la formulation des graves laitier, les dosages en phosphogypse, chaux et soude sont exprimés par rapport au poids total de grave et de laitier.

⁽²⁾ Ce résultat correspond à une absence de prise de l'échantillon témoin.

- Graves activées au phosphogypse et à la soude

Pour les graves laitier recourant à un mélange phosphogypse/soude, leurs performances mécaniques sont à quelques exceptions près toujours supérieures à celles des graves laitier témoins (qui n'utilisent pas de phosphogypse dans leur formulation), que ce soit aux jeunes âges ou bien à long terme. Les meilleures performances sont obtenues pour des rapports soude/phosphogypse autour de 0,05. Plusieurs types de granulats ont été testés pour réaliser ces matériaux : quartzite, calcaire, silex concassé, silex amendé par un sable calcaire. Tous ces granulats conviennent pour une activation au phosphogypse/soude. Ces

matériaux permettraient même d'envisager un dosage en phosphogypse très fort, jusqu'à 10% (Colombel, 1978a).

Parmi les graves laitier activées au mélange phosphogypse/soude Figure le gypsonat[®], dont les caractéristiques mécaniques se situent généralement dans le bas de la gamme des valeurs données à la colonne du Tableau 4.

- **Graves activées au phosphogypse et à la chaux**

Pour les graves laitier à base de mélange phosphogypse/chaux, les résultats obtenus sont globalement négatifs, et dans quelques cas seulement comparables aux performances d'une grave laitier témoin. De plus, les matériaux testés ont présenté des difficultés sur le plan de la réalisation industrielle.

Ces résultats sont relativement analogues à ceux obtenues sur un phosphogypse tunisien mélangé à 50% avec un laitier granulé, et neutralisé par 3 à 6% de chaux (Sfar Felfoul *et al.*, 2002). Les résistances en compression à 7 jours varient de 1,6 à 3,1 MPa.

L'utilisation du phosphogypse comme activant sulfatique du laitier granulé a été envisagée comme une filière possible de valorisation de ce déchet. Cette activation étant cependant plus lente que l'activation calcique ou sodique, des études ont porté sur la recherche d'un activant mixte phosphogypse/soude ou phosphogypse/chaux, qui permettrait une prise suffisante à court terme grâce à la soude et une croissance des résistances à long terme grâce aux sulfates contenus dans le phosphogypse (Colombel, 1978a).

Le Tableau 4 présente les mesures de caractéristiques mécaniques associées à plusieurs formulations de graves laitier activées par du phosphogypse et de la soude ou de la chaux. Pour toutes les formulations, la teneur en eau optimale, déterminée par l'essai Proctor modifié, a été adoptée : elle varie de 5,5 à 7,0% selon les matériaux.

Pour les graves laitier activées au phosphogypse et à la soude, leurs performances mécaniques sont à quelques exceptions près toujours supérieures à celles des graves laitier témoins (qui n'utilisent pas de phosphogypse dans leur formulation), que ce soit aux jeunes âges ou à long terme. Pour les graves laitier à base de mélange phosphogypse/chaux, les résultats obtenus sont globalement décevants, et dans quelques cas seulement comparables aux performances d'une grave laitier témoin.

5.3 - Cendres volantes traitées au phosphogypse

Depuis la fin des années 1960, les cendres volantes de centrales thermiques sont associées avec de la chaux et du gypse pour former un mélange « tout cendres », sans granulats, utilisé en couche de fondation. Le remplacement du gypse naturel par du phosphogypse a été envisagé pour former ce mélange « tout cendres ».

Plus de détails : se reporter au texte sur les cendres volantes de centrale thermique

Le Tableau 5 donne les résistances à la compression de diverses formulations de cendres volantes traitées avec du phosphogypse et de la chaux, et les compare à des cendres volantes traitées plus classiquement avec 7% de ciment.

	Cendres témoins (traitées avec 7% de ciment)	Cendres traitées à la chaux et au phosphogypse
Formulation ⁽¹⁾		
Chaux (%)		5,0 à 30,0
Phosphogypse (%)		0,0 à 43,0
Résistance à la compression à 7 jours (MPa)	5,4	0,7 à 4,1
Résistance à la compression à 180 jours (MPa)	9,1	8,0 à 33,9

Tableau 5 : Résistances à la compression à 7 et 180 jours pour des cendres volantes traitées à la chaux et au phosphogypse (Andrieux et al., 1978)

⁽¹⁾ Pour la formulation des cendres volantes, les dosages en chaux et phosphogypse sont exprimés par rapport au poids total de cendres volantes et de chaux.

Si les performances au jeune âge sont moindres pour les cendres volantes traitées avec un mélange phosphogypse/chaux que pour celles traitées au ciment, le phénomène s'inverse avec le vieillissement des matériaux (les effets étant visibles à 180 jours). Le dosage en phosphogypse semble n'avoir que peu d'influence sur les caractéristiques mécaniques, alors que les variations du dosage en chaux influent significativement sur la résistance à la compression (Andrieux *et al.*, 1978).

Des essais mécaniques ont aussi été réalisés en laboratoire, sur des éprouvettes, pour un mélange de 95% de cendres volantes, 5% de chaux et 5% de phosphogypse (le dosage de phosphogypse s'entendant par rapport au poids total de cendres volantes et de chaux) (Andrieux *et al.*, 1978). Malgré les résultats très dispersés. Les deux valeurs suivantes sont proposées : résistance à la traction par flexion proche de 1,7 MPa et module d'Young d'environ 10 GPa. Les auteurs attribuent la dispersion des résultats aux amorces de rupture qui résulteraient du compactage du matériau.

Un mélange à 75% de cendres volantes, 15% de chaux éteinte et 10% de phosphogypse offre la résistance à la compression à 360 jours la plus élevée : 35 MPa.

5.4 - Liants routiers à base de phosphogypse

Dans cette filière de valorisation, le phosphogypse a été envisagé comme constituant d'un liant routier, mélange de laitier granulé, de phosphogypse et de soude, permettant la réalisation d'un « ciment » routier sans clinker. Des essais en laboratoire ont porté sur plusieurs formulations de liants routiers pour déterminer les proportions en produits qui donnaient les meilleurs résultats (Raverdy, 1978). Plusieurs finesses différentes de laitier ont également été testées, de 2 000 cm²/g à 4 000 cm²/g. Les performances des différents mélanges ont été comparées à celles d'un ciment traditionnel de type CPA 400.

Plus de détails : laitiers granulé, se reporter au texte sur les laitiers de haut-fourneau

Le Tableau 6 présente les caractéristiques mécaniques de ces liants routiers, évaluées sur des éprouvettes prismatiques de mortier au 1/3 conformément à la norme AFNOR P 15-451.

	Liants témoins (ciment de type CPA 400)	Liants à base de laitiers et de phosphogypse
Formulation ⁽¹⁾		
Soude (%)		0,5 à 1,0
Phosphogypse (%)		0,0 à 50,0
Résistance à la flexion à 7 jours (MPa)	7,1	3,9 à 6,6
Résistance à la flexion à 180 jours (MPa)	9,4	4,6 à 9,5
Résistance à la compression à 7 jours (MPa)	41,6	12,8 à 37,2
Résistance à la compression à 180 jours (MPa)	54,4	23,1 à 72,5
<i>Retrait hydraulique</i> à 28 jours (µm/m)	690	473 à 2 000
<i>Gonflement</i> à 28 jours (µm/m)	148	69 à 655

Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques de liants routiers à base de laitiers et de phosphogypse (Raverdy, 1978)

⁽¹⁾ Pour la formulation des liants routiers, les dosages en phosphogypse et soude sont exprimés par rapport au poids total de laitier et de phosphogypse.

- Liants à base de laitiers et de phosphogypse

De façon générale, les résistances à la flexion des liants à base de laitiers et de phosphogypse sont inférieures à celles d'un ciment CPA 400 (7,1 MPa à 7 jours et 9,4 MPa à 180 jours). Les meilleures résistances à la flexion sont obtenues pour les laitiers les plus fins (4 000 cm²/g), pour un dosage en phosphogypse de 20%, et pour 0,5% de soude : 10 MPa à 28 jours contre 9,2 MPa pour le ciment CPA 400. Les résistances à la flexion les plus faibles correspondent aux laitiers les moins fins (2 000 cm²/g) et aux dosages « extrêmes » de phosphogypse (5 ou 50%).

Au jeune âge, toutes les formulations testées présentent une résistance à la compression inférieure à celle du ciment CPA 400. Cependant, à plus long terme, certaines formulations parviennent à dépasser les performances du ciment CPA 400. Cette tendance est très nette pour les laitiers broyés à 3 000 cm²/g ou à 4 000 cm²/g mélangés à 20 à 30% de phosphogypse. Le dosage de soude à 0,5% donne systématiquement des résistances légèrement au-dessus de celles obtenues avec un dosage de soude à 1%. De plus, le dosage à 0,5% de soude est moins onéreux et réduit l'agressivité potentielle du mélange lors de sa préparation. Les résistances à la compression les plus faibles correspondent aux laitiers les moins fins (2 000 cm²/g) et aux dosages « extrêmes » de phosphogypse (5 ou 50%).

La plupart des formulations testées présentent des valeurs de retrait hydraulique à 28 jours qui dépassent largement la limite des 800 $\mu\text{m}/\text{m}$. Les retraits les moins importants correspondent aux dosages les plus faibles en phosphogypse (de 5 à 20%) et aux laitiers les plus finement broyés. Le retrait hydraulique augmente très rapidement pour des dosages en phosphogypse supérieurs à 30%.

Le gonflement a également été mesuré sur les liants à base de laitiers et de phosphogypse. De nombreuses valeurs « anormales » ont été relevées, dues à l'apparition d'un retrait en immersion. Parmi les résultats plus conventionnels, la limite de 250 $\mu\text{m}/\text{m}$ est dépassée pour les laitiers les plus fins et contenant le plus de phosphogypse.

De façon générale, les résistances à la flexion des liants à base de laitiers et de phosphogypse sont inférieures à celles d'un ciment CPA 400. Les meilleures résistances à la flexion sont obtenues pour les laitiers les plus fins (4 000 cm^2/g), pour un dosage en phosphogypse de 20%, et pour 0,5% de soude. Les résistances à la flexion les plus faibles correspondent aux laitiers les moins fins (2 000 cm^2/g) et aux dosages « extrêmes » de phosphogypse (5 ou 50%).

La plupart des formulations testées présentent des valeurs de *retrait hydraulique* à 28 jours qui dépassent largement la limite des 800 $\mu\text{m}/\text{m}$. Les retraits les moins importants correspondent aux dosages les plus faibles en phosphogypse (de 5 à 20%) et aux laitiers les plus finement broyés. En ce qui concerne les valeurs de *gonflement*, la limite de 250 $\mu\text{m}/\text{m}$ est dépassée pour les laitiers les plus fins et contenant le plus de phosphogypse.

Ainsi, un mélange à 20% de phosphogypse, avec un laitier fin (de 3 000 cm^2/g à 4 000 cm^2/g) et 0,5% de soude, présenterait des caractéristiques satisfaisantes pour faire un liant routier.

6 Caractéristiques environnementales

6.1 - Transferts vers les eaux

Avant que la mise en terril ne soit adoptée de façon quasi généralisée, l'usage était de rejeter le phosphogypse sous forme d'eau gypseuse, (mélange avec de l'eau de mer) dans le milieu marin. Ce mélange pouvait être stocké provisoirement dans des bacs pour faciliter le rejet ultérieur en mer. Cette eau gypseuse, dont la phase liquide est analogue à un lixiviat de phosphogypse, a fait l'objet d'analyses. La composition typique des phases solide et liquide d'une eau gypseuse est donnée dans le Tableau 7.

	Elément	Phase solide : phosphogypse sec	Phase liquide : filtrat d'eau gypseuse
composition élémentaire	SO ₃	441 à 450 g/kg	1,55 à 2,90 g/l
	CaO	311 à 315 g/kg	1,01 à 1,80 g/l
	SiO ₂	14,0 g/kg	
	F	11,6 à 12,0 g/kg	0,12 à 2,10 g/l
	P ₂ O ₅	9,0 à 12,0 g/kg	0,14 à 1,37 g/l
	C organique	2,2 à 5,0 g/kg	
	Cl	0,3 à 4,5 g/kg	0,10 à 0,85 g/l
	MgO	0,5 à 3,0 g/kg	0,12 g/l
	Fe ₂ O ₃	0,4 à 1,0 g/kg	0,007 à 0,01 g/l
métaux lourds	strontium	1100 mg/kg	13 à 39 mg/l
	zinc	38 mg/kg	0,81 à 0,89 mg/l
	chrome	22 mg/kg	0,09 à 0,32 mg/l
	cadmium	15 à 18 mg/kg	0,12 à 0,20 mg/l
	cuiivre	14 mg/kg	0,06 à 0,16 mg/l
	vanadium	14 mg/kg	0,18 à 0,23 mg/l
	nickel	< 5 mg/kg	0,22 à 0,30 mg/l
	plomb	< 5 mg/kg	0,02 mg/l
	arsenic	< 5 mg/kg	0,006 à 0,013 mg/l

Tableau 7 : Composition typique et teneurs en métaux lourds des phases solide et liquide d'une « eau gypseuse » (Schaeffner, 1978 ; Ammar et al., 1991 ; SNC-Lavalin, 1993)

Une eau gypseuse contenant de l'ordre de 20%, en poids, de phosphogypse a un pH acide de l'ordre de 2,4 et s'avère fortement chargée en strontium, baryum, cobalt, nickel, zinc, manganèse, et cadmium. Des essais de lixiviation de phosphogypse portant uniquement sur l'étude du radium ont permis de déterminer que la teneur en ²²⁶Ra dans un éluat de phosphogypse varie entre 0,07 et 0,53 Bq/l (Haridasan *et al.*, 2002).

Une autre façon d'évaluer les transferts potentiels vers les eaux a été de réaliser des prélèvements d'eau dans une nappe située sous un terril de phosphogypse. Les concentrations en différents éléments au sein d'une nappe, située au droit d'un terril de phosphogypse sont globalement beaucoup plus importantes que celles rencontrées dans l'eau gypseuse (Rouis, 1991). A l'exception du cuivre, ces concentrations s'atténuent avec la distance au terril de phosphogypse. Globalement, la nappe est significativement polluée sur une distance de 100 mètres dans son sens d'écoulement, et sur une distance de 50 mètres dans les autres directions.

- prélèvements d'eau dans une nappe sous un terril de phosphogypse

Des prélèvements d'eau dans une nappe située sous un terril de phosphogypse ont été effectués à différentes distances de ce terril dans l'optique de mesurer les concentrations en phosphates, fluor, cadmium, zinc et cuivre (Rouis, 1991). Au niveau du terril de phosphogypse lui-même, les concentrations suivantes ont été relevées : 12 g/l de P₂O₅, 1 g/l de fluor, 80 mg/l de cadmium, 400 mg/l de zinc, 10 mg/l de cuivre. Ces valeurs sont globalement beaucoup plus importantes que

celles rencontrées dans l'eau gypseuse. Cependant, à l'exception du cuivre, ces concentrations s'atténuent avec la distance au terril de phosphogypse. Au-delà de 200 mètres, les concentrations en phosphates dans les eaux ne sont « plus » que de l'ordre de 10 mg/l, les concentrations en fluor sont de l'ordre de 10 mg/l et continuent encore de diminuer avec la distance (jusqu'à 2 mg/l), les concentrations en cadmium diminuent mais restent élevées avec une moyenne de 8 mg/l, les concentrations en zinc se stabilisent autour de 40 mg/l. Globalement, la nappe est significativement polluée sur une distance de 100 mètres dans le sens de son écoulement, et sur une distance de 50 mètres dans les autres directions.

- terril de phosphogypse

En France, pour constituer les terrils de phosphogypse, ce dernier est mélangé avec de l'eau (généralement de l'eau de mer car les principales usines sont implantées près des côtes maritimes) pour former « l'eau gypseuse », puis transporté hydrauliquement vers des bassins de rétention (Schaeffner, 1978). La mise en terril du phosphogypse est réalisée après la séparation des phases liquide et solide de l'eau gypseuse. Comme la percolation de l'eau à travers le phosphogypse est lente (cf. chapitre Caractéristiques géotechniques), cette séparation est réalisée par siphonnage à l'aide d'un réseau de tuyaux souples. La phase liquide de l'eau gypseuse est très acide et subit un recyclage après refroidissement.

A raison d'un dépôt généralement supérieur à 1 000 tonnes par jour, les terrils de phosphogypse représentent très rapidement plusieurs millions de mètres cubes, occupant plusieurs hectares de surface et plusieurs dizaines de mètres de haut (Schaeffner, 1978 ; Conklin, 1992). En France, le stock de phosphogypse accumulé dans les terrils est évalué à 16 millions de tonnes (cf. chapitre sources sur le territoire français).

Les éléments transférés vers les eaux peuvent s'accumuler dans les sédiments, susceptibles à leur tour de relarguer ces éléments si une modification des conditions physico-chimiques intervient. Les concentrations dans les sédiments de cours d'eau en éléments solubles sont très dépendantes du pH et du potentiel redox de l'eau (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2002). Les relargages les plus importants se produisent en milieu acide.

Des prélèvements d'eau dans des nappes souterraines à proximité de différents terrils de phosphogypse ont également été réalisés afin de mesurer les teneurs en radio-éléments qui y auraient migré (Burnett *et al.*, 1995). Le Tableau 8 présente les gammes de teneurs mesurées en radio-éléments dans ces nappes.

Radio-élément	Teneur minimale (Bq/l)	Teneur maximale (Bq/l)
radium 226	5	1 132
radon 222	10	2 575
plomb 210	2	10 310
polonium 210	5	3 018

Tableau 8 : Analyses des radio-éléments contenus dans des nappes souterraines à proximité de terrils de phosphogypse (Burnett *et al.*, 1995)

6.2 - Transferts vers l'atmosphère

Des mesures de transferts vers l'atmosphère de phosphogypse ont été réalisées dans différentes conditions à partir d'usine de fabrication d'acide phosphorique, de phosphogypse mis en terril, ou encore de chaussées.

Des mesures ont permis d'évaluer les concentrations en radon dans l'air à l'intérieur et aux environs d'une usine de fabrication de fertilisants minéraux phosphatés (Mahjoubi *et al.*, 2000). Ces concentrations varient de 23 Bq/m³, à une distance de 3 km des bâtiments de l'usine à moins de 400 Bq/m³ à l'intérieur des bâtiments.

Pour les émissions de fluor dans l'atmosphère issues d'un terril de phosphogypse, des mesures de flux ont été réalisées sur un terril de phosphogypse en Tunisie ; elles ont mis en évidence des émissions de fluor jusqu'à 20 kg/h, sans toutefois conclure quant à la nocivité potentielle de ces rejets atmosphériques (SNC-Lavalin, 1993).

- émissions de fluor dans l'atmosphère à partir d'un terril de phosphogypse,

La forte présence de fluor dans le phosphogypse impose de considérer les émissions de fluor dans l'atmosphère à partir d'un terril de phosphogypse. En effet, le fluor peut être émis sous forme de gaz acides HF ou SiF₄ (Davister, 1998). Le tétrafluorosilicate se transforme dans l'atmosphère en hexafluorosilicate d'hydrogène, encore appelé acide fluosilicique, H₂SiF₆, corrosif.

Quant aux émissions de radon ²²²Rn dans l'atmosphère issues de terrils de phosphogypse, elles sont très variables, d'un facteur 1 à 1 000. Une moyenne de flux de radon à partir de terrils de phosphogypse de l'ordre de 0,5 Bq/m²/s est proposée par Berish (1990). La concentration en radon dans l'air consécutive à son émission a été mesurée autour de terrils de phosphogypse. Elle est de l'ordre de 25 Bq/m³ à proximité immédiate du terril, et ne descend en dessous de la concentration de bruit de fond considérée en Floride, soit 5 Bq/m³, qu'à une distance de 1 km du terril (Berish, 1990).

- émissions de radon ²²²Rn dans l'atmosphère

Les émissions de radon ²²²Rn dans l'atmosphère à partir de terrils de phosphogypse sont très variables puisque de telles mesures effectuées en Floride révèlent des flux de ²²²Rn variant de 7,4.10⁻³ à 12,6 Bq/m²/s (Berish, 1990).

L'auteur de cette étude propose une moyenne de flux de radon à partir de terrils de phosphogypse de l'ordre de 0,5 Bq/m²/s. Un tel flux correspond à une émission annuelle de l'ordre de 5.10¹² Bq par terril de phosphogypse.

Les rejets atmosphériques de radio-éléments fixés sur des poussières provenant de terrils de phosphogypse ont également été mesurés (Berish, 1990). Ramenés à des moyennes annuelles, ces rejets sont globalement faibles, comme l'indique le Tableau 9.

Radio-élément	Emission annuelle moyenne sous forme de poussières à partir d'un terril de phosphogypse (en millions de Bq par an)
Plomb 210	26,3
Radium 226	22,6
Polonium 210	19,6
Thorium 230	3,7
Uranium 234	2,4
Uranium 238	2,3

Tableau 9 : Emissions annuelles de radio-éléments sous forme de poussières à partir d'un terril de phosphogypse (Berish, 1990)

Des flux de radon ont également été mesurés à partir de chaussées utilisant du phosphogypse, soit seul, soit stabilisé avec 6% de ciment, soit encore associé avec d'autres matériaux comme du sable, du gravier ou des éclats de granit, en proportions variables (Roessler, 1990). Les flux de radon varient de $3,7 \cdot 10^{-3}$ à $0,24 \text{ Bq/m}^2/\text{s}$, avec une moyenne de l'ordre de $0,04 \text{ Bq/m}^2/\text{s}$.

- **concentrations en radon dans l'air à l'intérieur et aux environs d'une usine de fabrication de fertilisants minéraux phosphatés**

D'autres mesures ont permis d'évaluer les concentrations en radon dans l'air à l'intérieur et aux environs d'une usine de fabrication d'acide phosphorique (Mahjoubi *et al.*, 2000). Ces concentrations varient de 23 Bq/m^3 , à une distance de 3 km des bâtiments des usines de fabrication de fertilisants minéraux phosphatés, à 3855 Bq/m^3 à la surface des terrils de phosphogypse. Les concentrations mesurées à l'intérieur des usines sont toujours inférieures à 400 Bq/m^3 , sauf à proximité des filtres d'acide phosphorique lorsque ceux-ci présentent des défauts d'aération (les concentrations peuvent alors atteindre 1785 Bq/m^3). Ces valeurs sont à comparer avec les concentrations moyennes mondiales en ^{222}Rn mesurées sous différents climats, et qui varient entre 10 et 100 Bq/m^3 .

7 Aspects sanitaires

7.1 - Risques environnementaux

Même si les rejets de phosphogypse dans le milieu marin ont cessé, l'impact des anciens apports de pollutions diverses (sulfates, phosphore, fluor, métaux...) sur le milieu naturel persiste toujours.

7.1.1 Impacts physiques

Le phosphogypse contient une fraction de 1 à 5% insoluble dans l'eau de mer, qui a sédimenté à proximité du rejet et a formé un dépôt. Le phosphogypse ayant des caractéristiques proches de celles du plâtre, cette sédimentation a entraîné un colmatage du fond marin.

7.1.2 Impacts chimiques

A l'époque où les rejets en mer avaient encore lieu, les sédiments aux alentours de ces rejets de phosphogypse avaient des teneurs en sulfate comprises entre 10 et 300 g/kg, ce qui représentait une zone d'une dizaine d'hectares où la vie marine était très compromise (Simon, 1990). Entre le début et la fin des déversements en mer, le cadmium contenu dans le phosphogypse s'est régulièrement accumulé dans les sédiments, jusqu'à atteindre des concentrations de l'ordre de 6 mg/kg (Simon, 1990). Après la fin des rejets, les teneurs en sulfate et cadmium ont diminué, mais présentent des pics ponctuels lorsque les fonds marins sont agités (Simon et Sarthou, 1996). Presque dix ans après la fin des rejets en mer, sur les anciennes zones de déversements, les teneurs en sulfates dans les sédiments peuvent encore dépasser la valeur de 1 g/kg (Simon *et al.*, 2000).

Sur le site de l'une des plus importantes mines de phosphate au monde, à Sfax en Tunisie, les teneurs en fluor dans l'eau de mer ont été mesurées à proximité des rejets marins de phosphogypse. Selon les auteurs, les teneurs en F⁻ varient entre 3 mg/l et 150 mg/l, et la zone d'influence des rejets entre moins de 1 kilomètre et 5 kilomètres (Darmoul, 1979 ; Ghannouchi, 1989).

7.1.3 Impacts des radio-éléments

Les rejets de phosphogypse induisent une contamination du milieu récepteur (eaux de mer ou d'estuaire, matière en suspension, sédiments, faune marine...) par les radio-éléments qu'ils contiennent. Ainsi, à proximité de ces rejets, il est possible de relever les activités radioactives suivantes en ²¹⁰Po (Germain *et al.*, 1995) :

- de 2,5 à 16,3 mBq/l dans l'eau non filtrée (à comparer avec les activités de différentes eaux côtières comprises entre 0,1 et 4,0 mBq/l) ;
- de 130 à 179 Bq/kg (en poids sec) dans les matières en suspension ;
- de 75 à 1 058 Bq/kg (en poids sec) dans les sédiments ;
- de 130 à 350 Bq/kg (en poids sec) dans la chair de moules (à comparer aux valeurs de 80 à 550 Bq/kg observées au niveau de différents estuaires européens).

7.1.4 Effets sur la faune locale

Un suivi régulier (avant, pendant et après les déversements de phosphogypse en mer) a permis de caractériser l'impact des rejets de phosphogypse sur la faune benthique de l'estuaire de la Seine (Simon, 1990 ; Simon *et al.*, 2000). Un effondrement de la faune benthique, tant en terme de nombre d'espèces recensées qu'en terme de nombre d'individus par m², a été constaté quelques années après le début des rejets en mer. Ainsi, sur une des stations de suivi, plus de 50 000 individus par m² appartenant à plus de 50 espèces différentes ont été recensées en 1980, contre 6 000 individus par m² représentant une trentaine d'espèces en 1989. Certaines campagnes de suivi ont même mis en évidence l'absence d'individus à proximité des rejets. Depuis l'arrêt des déversements, les peuplements restent pauvres : les populations benthiques perturbées par les rejets de phosphogypse n'ont toujours pas donné de véritables signes de reprise.

7.2 - Risques sanitaires hors radio-éléments

Il existe très peu de données relatives à la mise en évidence d'un risque lié à l'exposition aux substances contenues dans le phosphogypse.

Un calcul de risque sanitaire a été mené pour évaluer le risque de développement d'un cancer suite à une exposition à l'arsenic contenu dans un phosphogypse déposé en terril (Zakharova *et al.*, 2002). Cette étude conclut, dans le cas particulier étudié, qu'il existe un niveau de risque non acceptable en particulier par les voies d'exposition « ingestion de produits agricoles » et « captage d'eau souterraine », un niveau de risque acceptable par les voies d'exposition « contact cutané », « ingestion de viande » et « ingestion directe de sol », et une absence de risque par les voies d'exposition « inhalation de poussières ».

- risque de développement d'un cancer suite à une exposition à l'arsenic contenu dans un phosphogypse déposé en terril

L'étude de Zakharova (2002) porte sur le cas particulier de l'usine de fabrication de fertilisants minéraux de Voskresensky, dans la région de Moscou (Russie). Cette usine produit en moyenne 1,3 millions de tonnes de phosphogypse par an. Ce phosphogypse est déposé en terril, au lieu dit Lopatinsky, et ce stock cumulé est évalué à 40 millions de tonnes. Le terril de phosphogypse ainsi constitué occupe une surface de 107 ha pour une hauteur de 90 m. Ce terril est situé dans le périmètre de protection de la rivière Moscow, dans une région agricole et à proximité d'habitations.

Le calcul de risque proposé porte uniquement sur une exposition à l'arsenic, et s'appuie sur des mesures de concentrations en arsenic dans les sols (à différentes distances du terril de Lopatinsky) et dans les plantes cultivées sur ces sols. Les voies d'exposition considérées dans ce cas particulier sont :

- l'ingestion directe de sol ;
- l'ingestion de fruits et légumes ;
- l'ingestion de graines ;
- l'ingestion de viande ;
- l'ingestion de produits laitiers ;
- le contact cutané ;
- l'inhalation en intérieur de poussières provenant du sol extérieur ;
- l'inhalation de poussières dans l'air ambiant ;
- le captage d'eau souterraine.

Ce calcul évalue l'excès de risque individuel lié à une exposition à l'arsenic à environ 10^{-4} pour chacune des voies suivantes : ingestion de fruits et légumes, ingestion de graines, captage d'eau souterraine. Ce niveau de risque n'est pas acceptable pour la santé humaine. L'excès de risque individuel est d'environ 10^{-6} pour les voies : ingestion de produits laitiers, ingestion de viande, ingestion directe de sol, contact cutané. Ce niveau de risque est considéré comme acceptable pour la santé humaine. Les autres voies d'exposition conduisent à des excès de risque individuel inférieurs à 10^{-7} .

7.3 - Risques liés à une exposition aux radio-éléments

7.3.1 Exposition sur les sites produisant du phosphogypse

Les émissions de radium ^{226}Ra à partir des terrils de phosphogypse conduisent à des doses de radiation équivalentes comprises entre 0,32 et 0,42 $\mu\text{Sv/h}$, ce qui signifie une exposition de 0,48 à 0,68 mSv par an (Laiche and Scott, 1991). Selon les auteurs, ces résultats se traduisent par des risques négligeables sur la santé humaine pour des travailleurs affectés à l'exploitation d'un terril de phosphogypse. De fait, il est admis que le risque engendré par une exposition aux radio-éléments reste acceptable pour un taux d'exposition inférieur à 1 Sv par an (Scholten et Timmermans, 1996 ; Maison *et al.*, 2002).

De même, l'exposition aux concentrations élevées en radon d'un travailleur dans une usine de fabrication de fertilisants phosphatés ne présenterait pas de risque inacceptable, à l'exception de travailleurs présents en permanence à proximité de filtres d'acide phosphorique défectueux pour lesquels un excès de risque individuel de 10^{-3} par année d'exposition a été calculé (Mahjoubi *et al.*, 2000).

- **l'exposition aux concentrations élevées en radon d'un travailleur dans une usine de fabrication de fertilisants phosphatés**

Dans cette étude, un travailleur est exposé à la fois à la radioactivité des minerais de phosphate et à celle du phosphogypse, et son exposition au ^{226}Ra a été évaluée à 0,23 mSv/an (Mahjoubi *et al.*, 2000). Cette dernière étude a de plus concerné des mesures de concentrations en radon dans l'air à l'intérieur et aux environs d'une usine de fabrication de fertilisants minéraux phosphatés. Selon les auteurs, les expositions des travailleurs aux concentrations en radon relevées dans les usines ne présentent pas de risque inacceptable, à l'exception de travailleurs présents en permanence à proximité de filtres d'acide phosphorique défectueux pour lesquels un excès de risque individuel de 10^{-3} par année d'exposition a été calculé.

- **excès de risque individuel**

Pour les substances toxiques cancérigènes sans seuil, le risque résiduel n'est jamais nul, aussi faible que soit le niveau de dose adsorbée. Ce risque résiduel est généralement exprimé en terme de probabilité de survenue d'un effet adverse (en l'occurrence d'un cancer) lié à l'exposition à une substance toxique cancérigène durant la vie d'une personne. A très faible dose, cette probabilité est généralement considérée comme proportionnelle à la dose adsorbée ; il n'existe pas de seuil d'apparition d'un effet adverse. Le coefficient de proportionnalité est défini comme l'excès de risque unitaire, exprimé en $(\text{mg/kg/j})^{-1}$.

L'excès de risque individuel est le produit de l'excès de risque unitaire de la substance considérée par la dose d'exposition journalière à cette substance. L'excès de risque individuel n'a donc pas d'unité, et correspond effectivement à une probabilité de développement d'un effet adverse : un excès de risque individuel de 10^{-6} correspond à une probabilité de 1/1 000 000 de développer un cancer suite à l'exposition à une substance cancérigène donnée.

En matière de pollution des sols, et selon la circulaire du 10 décembre 1999 du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement relative aux sites et sols pollués et aux principes de fixation des objectifs de réhabilitation, un niveau de risque considéré comme acceptable du point de vue de la santé humaine correspond à un excès de risque individuel inférieur à 10^{-5} . Un excès de risque supérieur à 10^{-4} est considéré comme inacceptable pour la santé humaine. En matière de dépollution des sols, il est recommandé de fixer des objectifs de dépollution basés sur des excès de risque individuel inférieur à 10^{-5} « si les techniques disponibles permettent de l'atteindre à un coût économiquement acceptable ».

A l'inverse, des excès de risque individuel supérieurs à 10^{-5} (et qui ne seraient donc pas, dans la plupart des cas, considérés comme tolérables en France) ont été calculés pour une exposition au radon d'individus résidant à une distance entre 1 et 5 km d'un terril de phosphogypse (Berish, 1990). En revanche, cette même étude estime que l'exposition aux poussières émises à partir d'un terril de phosphogypse et contenant des radio-éléments ne présenterait pas de risques inacceptables pour la santé humaine.

7.3.2 Exposition sur les sites valorisant le phosphogypse

Une étude a calculé les risques sanitaires liés à l'exposition au radium ^{226}Ra contenu dans un phosphogypse valorisé en infrastructures routières (Conklin, 1992).

- **risques sanitaires liés à l'exposition au radium ^{226}Ra contenu dans un phosphogypse valorisé en infrastructures routières**

L'étude de Conklin (1992) calcule les risques sanitaires liés à l'exposition au radium ^{226}Ra contenu dans un phosphogypse valorisé en infrastructures routières pour quatre scénarios différents. Dans tous les scénarios, le phosphogypse est utilisé en couche de base (mélangé à 50% avec du sol), et pour deux des quatre scénarios le phosphogypse est en plus utilisé comme additif (à hauteur de 15% en poids) à un revêtement de surface en béton.

Les cibles retenues sont : les travailleurs, les conducteurs, les individus vivant à proximité de la route durant sa mise en service, et les individus qui vivront sur le site après la fermeture et la destruction de la route. Pour chaque cible, le risque lié à une exposition directe au rayonnement gamma est calculé. D'autres vecteurs plus spécifiques aux cibles sont également pris en compte, comme par exemple l'inhalation de poussière pour les travailleurs, l'ingestion d'aliments auto-produits pour les individus vivant le long de la route, la consommation d'eau de puits pour les individus s'installant après la destruction de la route...

Dans tous les cas, les risques sont directement proportionnels à la teneur en ^{226}Ra dans le phosphogypse. Le Tableau 11 donne les excès de risque individuel calculés pour chaque cible et chaque vecteur de transfert, pour l'activité radioactive maximale en ^{226}Ra retenue dans l'étude (962 Bq/kg) et pour le scénario le plus défavorable.

Cible → Voie d'exposition ↓	Travailleur	Conducteur	Individu vivant à proximité de la route	Individu vivant sur le site après destruction de la route
Exposition directe au rayonnement γ	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Inhalation de poussières	$2,2 \cdot 10^{-7}$			
Consommation d'eau de puits				$4,2 \cdot 10^{-10}$
Consommation d'aliments auto- produits				$1,5 \cdot 10^{-8}$
Inhalation de radon dans l'air intérieur				$8,1 \cdot 10^{-5}$

Tableau 11 : Excès de risque individuel résultant d'une exposition au ^{226}Ra contenu dans le phosphogypse valorisé en infrastructures routières (Conklin, 1992)

Cette étude a conduit l'Agence de Protection de l'Environnement des USA à interdire la valorisation du phosphogypse en infrastructures routières. Il est à noter d'une part que cette étude ne prend pas en compte les autres substances potentiellement dangereuses contenues dans le phosphogypse, et d'autre part que ces résultats ont fait l'objet d'une critique selon laquelle les hypothèses, scénarios et données retenus auraient conduit à une majoration significative des risques (Johnson and Traub, 1996).

Cette étude a conduit l'Agence de Protection de l'Environnement des USA à interdire la valorisation du phosphogypse en infrastructures routières. Il est à noter d'une part que cette étude ne prend pas en compte les autres substances potentiellement dangereuses contenues dans le phosphogypse, et d'autre part que ces résultats ont fait l'objet d'une critique selon laquelle les hypothèses, scénarios et données retenus auraient conduit à une majoration significative des risques (Johnson et Traub, 1996).

- **l'Agence de Protection de l'Environnement des USA (US EPA)**
<http://www.epa.gov/>

7.3.3 Exposition par la chaîne alimentaire

Les études de van der Heijde (1988) ont montré que, dans le cas de rejets de phosphogypse en mer, les humains sont exposés à ces radio-éléments par la consommation de divers produits pêchés sur les côtes tels que poissons, crustacés et coquillages. Cependant, elles ont également mis en évidence qu'un Hollandais moyen, consommant 6,3 kg de produits de la pêche par an, recevait par cette voie une dose de radiation équivalente de $0,6 \mu\text{Sv}$ de ^{226}Ra et $20 \mu\text{Sv}$ de ^{210}Po par année, ce qui ne représente qu'une part de l'ordre de 1% comparativement à la dose moyenne de radiation naturelle reçue en Hollande ($1700 \mu\text{Sv}$ par an et par adulte).

- Dose de radiations absorbée et dose de radiation équivalente

La dose de radiations absorbée donne une mesure de la quantité de radiations absorbée par la matière. Elle s'exprime sous la forme d'une énergie transmise à la matière. Son unité est le gray (Gy en abrégé), qui correspond à un joule par kilogramme de matière.

La dose de radiations équivalente permet de prendre en compte l'effet des différents types de radioactivité sur les tissus vivants : ainsi, un gray d'une radiation α aura plus d'effet qu'un gray d'une radiation β . Cette dose de radiations équivalente est égale à la dose de radiations absorbée multipliée par un facteur de pondération du rayonnement (aussi appelé facteur de qualité). Son unité est le sievert (Sv en abrégé), qui correspond à un gray multiplié par ce facteur de qualité.

Une étude a calculé les risques sanitaires liés à l'exposition au radium ^{226}Ra contenu dans un phosphogypse valorisé en agriculture (Conklin, 1992). Cette étude a conduit l'Agence de Protection de l'Environnement des USA à interdire la valorisation du phosphogypse en agriculture. Comme pour la valorisation en infrastructures routières, cette étude n'a pas pris en compte les autres substances potentiellement dangereuses contenues dans le phosphogypse, et a par ailleurs fait l'objet d'une critique visant à montrer le caractère majorant des hypothèses retenues (Johnson and Traub, 1996).

- risques sanitaires liés à l'exposition au radium ^{226}Ra contenu dans un phosphogypse valorisé en infrastructures routières

L'étude de Conklin (1992) calcule les risques sanitaires liés à l'exposition au radium ^{226}Ra contenu dans un phosphogypse valorisé en infrastructures routières pour quatre scénarios différents. Dans tous les scénarios, le phosphogypse est utilisé en couche de base (mélangé à 50% avec du sol), et pour deux des quatre scénarios le phosphogypse est en plus utilisé comme additif (à hauteur de 15% en poids) à un revêtement de surface en béton.

Les cibles retenues sont : les travailleurs, les conducteurs, les individus vivant à proximité de la route durant sa mise en service, et les individus qui vivront sur le site après la fermeture et la destruction de la route. Pour chaque cible, le risque lié à une exposition directe au rayonnement gamma est calculé. D'autres vecteurs plus spécifiques aux cibles sont également pris en compte, comme par exemple l'inhalation de poussière pour les travailleurs, l'ingestion d'aliments auto-produits pour les individus vivant le long de la route, la consommation d'eau de puits pour les individus s'installant après la destruction de la route...

Dans tous les cas, les risques sont directement proportionnels à la teneur en ^{226}Ra dans le phosphogypse. Le Tableau 11 donne les excès de risque individuel calculés pour chaque cible et chaque vecteur de transfert, pour l'activité radioactive maximale en ^{226}Ra retenue dans l'étude (962 Bq/kg) et pour le scénario le plus défavorable.

Cible → Voie d'exposition ↓	Travailleur	Conducteur	Individu vivant à proximité de la route	Individu vivant sur le site après destruction de la route
Exposition directe au rayonnement γ	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Inhalation de poussières	$2,2 \cdot 10^{-7}$			
Consommation d'eau de puits				$4,2 \cdot 10^{-10}$
Consommation d'aliments auto- produits				$1,5 \cdot 10^{-8}$
Inhalation de radon dans l'air intérieur				$8,1 \cdot 10^{-5}$

Tableau 11 : Excès de risque individuel résultant d'une exposition au ^{226}Ra contenu dans le phosphogypse valorisé en infrastructures routières (Conklin, 1992)

Cette étude a conduit l'Agence de Protection de l'Environnement des USA à interdire la valorisation du phosphogypse en infrastructures routières. Il est à noter d'une part que cette étude ne prend pas en compte les autres substances potentiellement dangereuses contenues dans le phosphogypse, et d'autre part que ces résultats ont fait l'objet d'une critique selon laquelle les hypothèses, scénarios et données retenus auraient conduit à une majoration significative des risques (Johnson and Traub, 1996).

8 Utilisation dans les infrastructures routières

8.1 - Utilisation du phosphogypse en terrassement

8.1.1 Classification réglementaire des matériaux

D'après le guide technique pour la réalisation des remblais et des couches de forme (LCPC et SETRA, 1992) et la norme NF P 11-300 relative à l'exécution des terrassements et à la classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières », le phosphogypse fait partie de la classe F « Sols organiques et sous-produits industriels », et plus précisément de la famille de matériaux F_5 « Phosphogypse ».

Il est précisé que son comportement géotechnique est comparable à celui d'un sable fin anguleux, très propre mais très friable. A cause des risques de formation d'ettringite ou de dissolution, il est mentionné que son utilisation à proximité d'ouvrages en béton, en arase terrassement ou dans les parties de remblai situées en zones inondables est en général à proscrire.

La famille de matériaux F_5 comporte quatre sous-classes : F_{51h} , F_{51m} , F_{51s} et F_{52} .

Dans ce qui suit, D_{50} représente le diamètre moyen des grains, w_n la teneur en eau, et w_{OPN} la teneur en eau à l'optimum Proctor normal.

La sous-classe F_{51h} fait référence au phosphogypse grossier ($D_{50} > 80 \mu\text{m}$), neutralisé chimiquement à la chaux, et à teneur en eau élevée ($w_n \geq 1,2 \times w_{OPN}$). Il

est précisé qu'au voisinage d'une teneur en eau de $1,3 \times w_{OPN}$, cette catégorie de phosphogypse perd brutalement toute portance. Des précautions spécifiques sont à prendre pour éviter des circulations hydrauliques dans les remblais. La mise en remblai de cette catégorie de matériaux est déconseillée en cas de pluie, même faible. En l'absence de pluie, l'utilisation en remblai d'un tel phosphogypse fait l'objet des prescriptions suivantes : utilisation dans des remblais de faible hauteur (≤ 5 m), régalage en couches moyennes, compactage faible à moyen suivant le degré d'évaporation.

Les sous-classes F_{51m} et F_{51s} concernent le phosphogypse grossier ($D_{50} > 80 \mu m$), neutralisé chimiquement à la chaux, et à teneur en eau moyenne ou faible ($w_n \leq 1,2 \times w_{OPN}$). Cette catégorie de phosphogypse possède une résistance au cisaillement élevée, et donc une excellente portance, mais exige en contrepartie des énergies de compactage élevées. Des précautions spécifiques sont à prendre pour éviter des circulations hydrauliques dans les remblais. La mise en remblai de cette catégorie de matériaux est déconseillée en cas de pluie forte. Sous une pluie faible, un tel phosphogypse peut être utilisé dans des remblais de faible hauteur (≤ 5 m), avec un régalage en couches minces, et un compactage intense. En l'absence de pluie, l'utilisation en remblai d'un tel phosphogypse fait l'objet des prescriptions suivantes : utilisation dans des remblais de faible hauteur (≤ 5 m), arrosage superficiel, régalage en couches minces, compactage intense.

La sous-classe F_{52} est relative au phosphogypse fin et au phosphogypse grossier non neutralisé chimiquement par de la chaux. Il est explicitement recommandé de ne pas utiliser ces types de matériaux en remblai (LCPC et SETRA, 1992).

Les sous-classes de matériaux F_{51h} , F_{51m} et F_{51s} font référence à du phosphogypse grossier neutralisé chimiquement par de la chaux. Elles définissent une utilisation en remblai, avec certaines restrictions portant notamment sur l'intensité d'éventuelles pluies lors de la mise en remblai, la hauteur de remblai, le recours ou non à un arrosage complémentaire, l'épaisseur des couches de régalage, l'intensité du compactage...

Concernant la sous-classe F_{52} relative au phosphogypse fin et au phosphogypse grossier non neutralisé chimiquement par de la chaux, il est explicitement recommandé de ne pas utiliser ces types de matériaux en remblai (LCPC et SETRA, 1992).

8.1.2 Etude de remblais expérimentaux

Un remblai expérimental de 220 m de long, 2 m de hauteur moyenne et 20 m de largeur moyenne, a été réalisé à Thumeries (Nord) dans l'optique de servir de support à une chaussée devant accueillir un trafic lourd (Schaeffner, 1978). Ce remblai a employé $9\,000 \text{ m}^3$ de phosphogypse, et a été réalisé sur un sol naturel d'argiles des Flandres recouvert d'un textile anticontaminant, d'une couche de schistes compactés puis d'une membrane imperméable destinée à collecter les eaux de percolation dans les fossés latéraux (bétonnés et étanches).

La mise en œuvre du remblai s'était déroulée sur 15 jours, dont une journée de pluie qui a imposé l'arrêt provisoire du chantier pour cause de chute totale et

immédiate de la portance. Cet épisode a permis de constater que les variations de teneur en eau étaient très rapides, que ce soit lors de l'imbibition ou bien lors du séchage. Au final, comme les études en laboratoire le laissaient supposer, les mesures de masses volumiques apparentes étaient très dispersées et le compactage n'était pas homogène.

Pendant les quatre mois qui ont suivi la mise en œuvre du remblai, aucun tassement significatif n'a été détecté. Le réseau de fissures déjà visible seulement 24 heures après la mise en œuvre s'est considérablement développé (jusqu'à 2 cm de large en 6 mois). Ces fissures étaient verticales et se propageaient à largeur constante sur toute la hauteur du remblai. La formation d'une croûte de surface a été observée, comme dans le cas du terril. Cette croûte était due à la cristallisation lente du CaSO_4 qui, même peu résistante, empêchait le ravinement du matériau lors de précipitations intenses.

Cette expérimentation n'a jamais été menée jusqu'au bout, puisque aucune chaussée n'a été construite sur ce remblai. Une des recommandations de cette étude était de recourir à la fraction la plus grossière du phosphogypse, et d'imperméabiliser les surfaces devant rester à l'air libre pendant plusieurs jours, par exemple par un enduit bicouche. Compte-tenu de sa très grande sensibilité à l'eau, l'utilisation du phosphogypse est à proscrire dans les zones sujettes à inondation ou à forte remontée capillaire.

L'étude a permis de mettre en évidence les phénomènes suivants (Schaeffner, 1978) :

- des variations de teneur en eau très rapides, que ce soit lors de l'imbibition ou bien lors du séchage;
- des mesures de masses volumiques apparentes très dispersées et un compactage pas homogène;
- aucun tassement significatif détecté pendant les quatre mois qui ont suivi la mise en œuvre du remblai;
- un réseau de fissures, déjà visible seulement 24 heures après la mise en œuvre, et qui s'est considérablement développé (jusqu'à 2 cm de large en 6 mois);
- une croûte de surface qui, même peu résistante, empêchait le ravinement du matériau lors de précipitations intenses.

D'autres études sur des remblais expérimentaux, de dimensions plus réduites, ont confirmé ces conclusions (Quibel, 1978), notamment, la teneur en eau d'un remblai de phosphogypse devrait être maintenue en dessous de sa valeur à l'optimum Proctor. La mise en œuvre du remblai nécessite des couches de faible épaisseur, des rouleaux lourds et un nombre de passages élevé par rapport à des matériaux plus traditionnels. Cette étude insistait à nouveau sur la nécessité de protéger la partie supérieure du remblai afin de parvenir plus facilement à un profil d'équilibre des teneurs en eau.

8.1.3 Utilisation du phosphogypse en accotement

L'avantage d'utiliser le phosphogypse en accotement, voire en terre-pleins centraux d'autoroutes, est que ces structures sont moins sollicitées mécaniquement. C'est pourquoi un accotement expérimental de phosphogypse a été réalisé sur la route nationale 28 près de Neufchâtel-en-Bray (Seine-Maritime) pour évaluer la faisabilité d'une telle valorisation (Puiatti et Vigea, 1978).

L'emploi du phosphogypse en accotement s'est avéré être soumis aux mêmes précautions que son emploi en remblai. De plus, il imposait de nombreuses contraintes tout au long du chantier. Ainsi, le transport du phosphogypse par camions bâchés était une nécessité pour éviter le dessèchement par le vent et la formation de poussières. Ce matériau n'était pas adapté à un déchargement classique par l'arrière d'un camion, car son écoulement était très difficile et le camion était obligé d'occuper toute une voie de la chaussée. Le recours à des camions tri bennes avec déchargement latéral était conseillé.

Par ailleurs, lors d'un tel chantier, le déversement de phosphogypse sur la chaussée était inévitable. En l'absence de nettoyage de cette chaussée, les véhicules amenés à y circuler soulevaient un nuage de phosphogypse sec en suspension dans l'air, à la fois dangereux sur le plan sanitaire et sur le plan de la sécurité routière. Un balayage mécanique d'une chaussée souillée par un tel dépôt n'a pas été efficace à 100%, et il a fallu attendre l'action conjuguée du vent et de la pluie pour nettoyer réellement la chaussée.

8.1.4 Utilisation du phosphogypse en couche de forme

Pour tenter de conférer au phosphogypse une insensibilité durable à l'eau et de limiter le phénomène de fissuration, un traitement avec du ciment a été envisagé pour la réalisation d'une couche de forme (Puiatti, 1978). Il en est ressorti qu'un dosage faible (inférieur à 5%) en ciment ne jouait qu'un rôle de correcteur granulométrique sans amélioration des performances. Un dosage minimal de 7% de ciment était alors préconisé.

Dans ces conditions, les performances mécaniques de la couche de forme se développaient lentement, ce qui a conduit l'auteur de l'étude à recommander l'interdiction de la circulation pendant 14 jours après le traitement. Parmi les autres recommandations, un compactage et une teneur en eau proches des valeurs de l'optimum Proctor modifié devraient être recherchés. Par ailleurs, traité avec du ciment, le phosphogypse se révélerait être un matériau particulièrement gélif, pour lequel les performances mécaniques chuteraient de moitié pour un seul cycle gel/dégel.

8.2 - **Utilisation du phosphogypse en assises de chaussées**

8.2.1 Technique de la grave laitier

Une étude expérimentale d'une grave laitier activée au phosphogypse et à la soude a permis de tester en couche d'assise une formulation à 85% de grave, 15% de laitier, 8% de phosphogypse, et 0,2% de soude (Colombel, 1978a).

- **étude expérimentale d'une grave laitier activée au phosphogypse et à la soude**

L'activant phosphogypse/soude étudié en laboratoire possédait de bonnes performances (cf. Tableau 4), et présentait l'avantage de pouvoir utiliser du phosphogypse brut, c'est à dire simplement décanté, sans qu'il soit besoin de recourir à une neutralisation ou à un surséchage. C'est cet activant qui a fait l'objet d'une expérimentation en semi-vraie grandeur (6 m de large par 40 m de long) en avril 1977 au CETE de Rouen (Colombel, 1978a).

Lors de cette expérimentation, la formulation retenue était 85% de grave, 15% de laitier, 8% de phosphogypse, et 0,2% de soude (les pourcentages de phosphogypse et de soude font référence au poids total grave + laitier). Le granulat était une quartzite de Vignats, le laitier était un laitier granulé brut, le phosphogypse provenait d'un dépôt stocké depuis un an environ et présentait des traces de stratification, et la soude était fournie sous forme de lessive titrant 400 g de soude par kg de lessive.

La structure réalisée était composée :

- du terrain naturel constitué de tout-venant ;
- d'une couche de forme constituée de quartzite ;
- d'une couche d'assise de 35 à 40 cm de grave laitier activé au phosphogypse/soude.

Les caractéristiques mécaniques statiques mesurées lors de cette expérimentation en semi-vraie grandeur ont confirmé les résultats obtenus en laboratoire (cf. Tableau 4) : le matériau testé possédait de bonnes performances.

D'autres caractéristiques ont également été évaluées lors de cette expérimentation. La déflexion sous un essieu type de 13 tonnes a été mesurée : les valeurs à terme (180 jours) variaient entre $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $10 \cdot 10^{-2}$ mm, ce qui est tout à fait satisfaisant. Les valeurs mesurées des vitesses de Rayleigh (de 1 850 à 2 000 m/s) et des modules d'élasticité dynamique (de 24,3 à 28,4 GPa) étaient conformes à celles obtenues avec des graves traitées classiques.

Aucune fissure ni aucun gonflement n'ont été relevés au niveau de la couche d'assise expérimentale réalisée, mais l'expérimentation en semi-vraie grandeur ne permettait cependant pas de conclure définitivement sur ces points. En effet, des fissures auraient pu éventuellement se former au jeune âge, lorsque le matériau qui commençait seulement à se rigidifier exerçait cependant une forte contrainte. Quant au gonflement, c'est un inconvénient commun à toutes les techniques ayant recours à du gypse, qu'il soit naturel ou de synthèse.

En conclusion, l'utilisation du phosphogypse en tant que liant supplémentaire de la grave laitier activée à la soude s'avère possible. Elle permettrait même de valoriser des granulats ou des laitiers qui seraient mal considérés pour une activation à la soude seule.

Les caractéristiques mécaniques statiques mesurées lors de cette expérimentation en semi-vraie grandeur ont confirmé les résultats obtenus en laboratoire (cf. Tableau 4) : le matériau testé possédait de bonnes performances. Les autres caractéristiques évaluées (déflexion sous un essieu type de 13 tonnes,

vitesse de Rayleigh, modules d'élasticité dynamique) étaient conformes à celles obtenues avec des graves traitées classiques.

En conclusion, l'utilisation du phosphogypse en tant que liant supplémentaire de la grave laitier activée à la soude s'avère possible. Elle permettrait même de valoriser des granulats ou des laitiers qui seraient mal considérés pour une activation à la soude seule.

8.2.2 Technique des cendres volantes

Lors d'une étude expérimentale d'un mélange cendres volantes / phosphogypse / chaux en couche de fondation sur des routes et autoroutes à fort trafic, une auscultation des ces tronçons a été réalisée 3 à 5 ans après leur mise en œuvre (Andrieux *et al.*, 1978).

Sur les 140 carottes prélevées, 95% se trouvaient en excellent état, du point de vue de la résistance à la traction et de l'état de cohésion. Les conclusions de cette étude sont de recommander lors du recours à un mélange ternaire cendres volantes / chaux / phosphogypse :

- la réalisation d'une étude préalable lorsque les cendres volantes et le phosphogypse sont de qualité inconnue;
 - la surveillance de la fabrication et de la mise en œuvre;
 - la réalisation d'études systématiques de gonflement en immersion.
- **étude expérimentale d'un mélange cendres volantes / phosphogypse / chaux**

Un mélange ternaire (composé de 91% de cendres volantes, 4% de chaux vive et 5% de phosphogypse) a été utilisé en couche de fondation sur plus de 150 km de routes et autoroutes à fort trafic (de T_1 à T_0 avec une moyenne de 18% de poids lourds) dans le nord de la France. Une auscultation des ces tronçons a été réalisée 3 à 5 ans après leur mise en œuvre (Andrieux *et al.*, 1978).

Sur les 140 carottes prélevées, 95% se trouvaient en excellent état. La résistance à la traction, déterminée par essai de compression diamétrale sur les carottes, était comprise entre 0,35 et 0,7 MPa. Les déflexions restaient inférieures à 15 centièmes de millimètre. L'état de cohésion était meilleur que celui de couches de fondation réalisées en grave laitier dans des conditions de trafic et de support identiques.

Cependant, la réalisation d'une planche expérimentale dans des conditions éloignées des conditions optimales (vent violent imposant des teneurs en eau élevées pour éviter l'envol des poussières, fortes pluies quelques jours après la mise en œuvre...) a laissé apparaître une dégradation généralisée des 2 à 3 cm supérieurs de la plate-forme : vagues de 5 à 8 cm d'épaisseur, bourrelets étroits et hauts de 5 à 7 cm...

Les recommandations suivantes s'imposent lors du recours à un mélange ternaire cendres volantes + chaux + phosphogypse :

- réalisation d'une étude préalable lorsque les cendres volantes et le phosphogypse sont de qualité inconnue ;
- surveillance de la fabrication et de la mise en œuvre ;
- réalisation d'études systématiques de gonflement en immersion.

8.2.3 Technique des graves ciment

Aucune étude à une échelle satisfaisante n'a été recensée, validant l'emploi du phosphogypse dans les liants routiers.

9 Bibliographie

9.1 Publications

Abdel-Moneim Ayadi, 1993. « Elimination du cadmium dans l'acide phosphorique ». Informations Chimie vol. 345, pp. 66-67.

Ammar E., Sassadate K., Bouzid J., Sato H., Lasrem A., Medhioub K., 1991. « Impact des rejets industriels du complexe chimique de Gabès sur l'environnement marin. » Symposium International sur la Géologie Urbaine, Sfax (Tunisie), pp. 348-359.

Andrieux P., Bivert B., Dron R., 1978. « Utilisation du phosphogypse en assises de chaussée Le phosphogypse; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière». Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII , Chapitre III, pp 54-68.

Arocena J. M., Rutherford P. M., Dudas M. J., 1995. "Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product." The Science of the Total Environment, vol. 162, pp. 149-160.

Astesan A., 1978. « Activation par le gypsonat de sables traités au laitier granulé. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. » LCPC (ed)., Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre II.2, pp 44-49.

Battelle Memorial Institute, 1999. "Background report on fertilizer use, contaminants and regulations". Technical report n° 747-R-98-003, U. S. Environmental Protection Agency, Washington (USA), 131 pages.

Berish C. W., 1990. "Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida". Chang W. F.(ed), Proceedings of the third International Symposium on Phosphogypsum, Orlando (USA). Publication n° 01-060-083, Florida Institute of Phosphate Research, Bartow (USA), volume I, pp. 1-29.

Burnett William C., Cowart James B., LaRock Paul, Hull Carter D., 1995. "Microbiology and radiochemistry of phosphogypsum." Technical report n° 05-035-115, Florida Institute of Phosphate Research, Bartow (USA), 225 pages.

Carbonell-Barrachina A., DeLaune R. D., Jugsujinda A., 2002. "Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions." Waste Management, vol. 22, pp. 657-665.

Charfi Fourati Faouzia, Bouaziz Jamel, Belayouni Habib, 2000. "Valorisation du phosphogypse de Tunisie en vue de son utilisation comme substituant au gypse naturel dans la fabrication du ciment ». Déchets, Sciences et Techniques, vol. 20, pp. 24-32.

Colombel J.-H., 1978a. « Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière », LCPC (ed)., Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre II.1, pp 16-43.

Colombel J.-H., 1978b. "Etude d'une grave-laitier activée au gypsonat. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière». LCPC, (ed)., Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII """, Chapitre II.3, pp 50-53.

Conklin Craig, 1992. "Potential uses of phosphogypsum and associated risks; background information document". Technical report n° 402-R-92-002, U. S. Environmental Protection Agency, Washington (USA), 124 pages.

Daligand Daniel, 2002. « Plâtre ». Techniques de l'Ingénieur, volume "Traité de Construction", réf. CA (C910), 16 pages.

Darmoul B., 1979. « Recherches sur la pollution du golfe de Gabès par les rejets d'industries chimiques. Etude expérimentale de la toxicité du phosphogypse. » Thèse de doctorat, spécialité Océanographie et biologie marine, Faculté des Sciences de Tunis, Tunis (Tunisie), 135 pages.

Davister A., 1998. "Phosphogypsum: a waste (more or less harmful) or a ressource ?" In IFA Technical Conference, Marrakech.

D'Avout d'Auerstaedt L., 1976. « Utilisation d'un déchet industriel modifié dans les travaux routiers : phosphogypse et gypse sodé. » Nuisances et Environnement, vol. 51, pp. 39-40.

Demirbas Ayhan, 1996. "Optimizing the physical and technological properties of cement additives in concrete mixtures." Cement and Concrete Research, vol. 26 (11), pp. 1737-1744.

Garg Mridul, Singh Manjit, Kumar Rakesh, 1996. "Some aspects of the durability of a phosphogypsum - lime - fly ash binder". *Construction and Building Materials*, vol. 10 (4), pp. 273-279.

Germain P., Leclerc G., Simon Serge, 1995. « Transfer of polonium-210 into *Mytilus edulis* (L.) and *Fucus vesiculosus* (L.) from the baie de Seine (Channel coast of France). » *The Science of the Total Environment*, vol. 164 (2), pp. 109-123.

Ghafoori Nader, Chang Wen F., 1986. "Engineering characteristics of dihydrate phosphogypsum-based concrete." Lloyd Jr. G. M.(ed.), *Proceedings of the third workshop on by-products of phosphate industries*, Tampa (USA). Publication n° 01-031-046, Florida Institute of Phosphate Research, Bartow (USA), pp. 185-210.

Ghannouchi Rachid, 1989. « Diagnostic de la pollution des eaux du golfe de Gabès par le complexe chimique. Proposition d'un traitement. » Mémoire, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre (France).

Haridasan P. P., Maniyan C. G., Pillai P. M. B., Khan A. H., 2002. "Dissolution characteristics of ^{226}Ra from phosphogypsum." *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 62, pp. 287-294.

Hudson Robert B., Dolan Michael J., 1982. "Phosphoric acids and phosphates." Grayson M. and Eckroth D. (eds)., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York (USA), vol. 17, third edition, pp. 426-472.

Johnson J. R., Traub R. J., 1996. "Risk estimates for uses of phosphogypsum." Technical report n° 05-041-124, Florida Institute of Phosphate Research, Bartow (USA), 17 pages.

Kongshaug Gunnar, Brentnall Bernard A., Chassey Keith, Gregersen Jan-Helge, Stokka Per, Persson Bjørn, Kolmeijer Nick W., Conradsen Arne, Legard Torbjørn, Munk Harald, Skauli Øyvind, 1991. "Phosphate fertilizers". Elvers B., Hawkins S. and Schulz G. (eds)., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, New York (USA), vol. A19, fifth edition, pp. 421-463.

Kouloheris A. P., 1980. „Chemical nature of phosphogypsum as produced by various wet phosphoric acid process." In Borris D. P. and Boody P. W., eds., *PHOSPHOGYPSUM*, *Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum : utilization and/or disposal of phosphogypsum; potential barriers to utilization : Lake Buena Vista (USA)*. Publication n° 01-001-017, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), reprinted 1987, pp. 7-33.

Kumar S., 2000. "Fly ash - lime - phosphogypsum cementitious binder: a new trend in bricks." *Materials and Structures*, vol. 33, pp. 59-64.

Kumar Sunil, 2003. "Fly ash / lime / phosphogypsum hollow blocks for walls and partitions." *Building and Environment*, vol. 38, pp. 291-295.

Laiche T. P., Scott L. M, 1991. "A radiological evaluation of phosphogypsum." *Health Physics*, vol. 60 (5), pp. 691-693.

Lin Kuo-Ting, Nanni Antonio, Chang Wen F., 1986. "Engineering properties of dihydrate phosphogypsum, portland cement and fine aggregate mixtures." Lloyd Jr. G. M. (ed), *Proceedings of the third workshop on by-products of phosphate industries* : Tampa (USA). Publication n° 01-031-046, Florida Institute of Phosphate Research : Bartow (USA), pp. 161-184.

Mahjoubi H., Charfi A. H., Labidi S., Chahed N., Mtimet S., 2000. « Estimation des expositions associées à la présence du radon 222 dans les usines de traitement de phosphates et leurs environnements en Tunisie. » *Radioprotection*, vol. 35 (2), pp. 201-215.

Maison Annabel, Héry Michel, Mouton Claude, 2002. « Protection des travailleurs sur les chantiers de réhabilitation de sites industriels pollués. » Publication n° ED 866, INRS : Paris (France), 209 pages.

Mangin S., 1978. « Généralités. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. » LCPC (ed), *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, numéro spécial VII, Chapitre I, pp 7-13.

Moisset Jacques, 1980. "Radium removal from phosphogypsum." In Borris D. P., Boody P. W. (eds), *PHOSPHOGYPSUM, Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum: utilization and/or disposal of phosphogypsum; potential barriers to utilization* : Lake Buena Vista (USA). Publication n° 01-001-017, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), reprinted 1987, pp. 384-397.

Öztürk A., Suyadal Y., Oguz H., 2000. "The formation of belite phase by using phosphogypsum and oil shale." *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 967-971.

Potgieter J. H., Howell-Potgieter S. S., 2001. "A plant investigation into the use of treated phosphogypsum as a set-retarder in OPC and an OPC/fly ash blend." *Minerals Engineering*, vol. 14 (7), pp. 791-795.

Puiatti D., 1978. « Traitement du phosphogypse au ciment pour réutilisation en couche de forme. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière.» LCPC (ed), *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, numéro spécial VII, Chapitre VII.1, 123-131.

Puiatti D., Vigea G., 1978. « Accotement expérimental en phosphogypse sur la RN 28 près de Neufchâtel-en-Bray; conditions de mise en œuvre. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière» LCPC (ed), Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre VII.2, pp 132-140.

Quibel A., 1978. « Remblais expérimentaux au CER de Rouen; étude de la pollution et du comportement mécanique. » LCPC (ed), Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII "Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière", Chapitre VI.1, pp 99-109.

Raverdy M., 1978. « Etude d'un liant à base de phosphogypse et de laitier. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière» LCPC (ed), Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre IV, pp 69-77.

Roessler Charles E., 1990. "Radon emanation from roads constructed with phosphogypsum aggregates." Chang W. F. (ed), Proceedings of the third International Symposium on Phosphogypsum : Orlando (USA). Publication n° 01-060-083, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), volume I, pp. 30-43.

Rouis Badreddine, 1991. « Contribution à l'utilisation de sous-produit industriel ; application au cas du phosphogypse de Sfax. » Thèse de doctorat, spécialité Mécanique, Université Joseph Fourier (Grenoble I) : Grenoble (France), 182 pages.

Rutherford P. M., Dudas M. J., Arocena J. M., 1996. "Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product." The Science of the Total Environment, vol. 180 (3), pp. 201-209.

Savostianoff Dmitri, 1993. « France : nouveau recul de la fertilisation. » Informations Chimie, vol. 345, pp. 60-63.

Savostianoff Dmitri, Didier René, 1993. « Acide phosphorique, les leçons de la crise. » Informations Chimie, vol. 345, pp. 69-80.

Saylak Donald, 1995. "Design, construction and evaluation of experimental stabilized gypsum roadbases." Proceedings of the Phosphogypsum Fact-Finding Forum : Tallahassee (USA). Publication n° 01-132-117, Florida Institute of Phosphate Research: Bartow (USA), pp. 93-98.

Schaeffner M., 1978. « Premiers résultats relatifs aux conditions de stockage et d'utilisation du phosphogypse dans les remblais routiers. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière» LCPC (ed), Bulletin

de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII, Chapitre V, pp 80-98.

Scholten L. C., Timmermans C. W. M., 1996. "Natural radioactivity in phosphate fertilizers." *Fertilizer Research*, vol. 43, pp. 103-107.

Schrödter Klaus, Bettermann Gerhard, Staffel Thomas, Hofmann Thomas, eds., 1991. "Phosphoric acids and phosphates". Elvers B., Hawkins S., Schulz G. (eds.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH: New York (USA), vol. A19, fifth edition, pp. 465-503.

Sfar Felfoul H., Clastres P., Carles-Gibergues A., Ben Ouezdou M., 2001. « Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse ; l'exemple de la Tunisie. » *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, vol. 849, pp. 186-191.

Sfar Felfoul Hayet, Ouertani Nizar, Clastres Pierre, Benouezdou Mongi, 2002. « Amélioration des caractéristiques du phosphogypse en vue de son utilisation en technique routière. » *Déchets, Sciences et Techniques*, vol. 28, pp. 21-25.

Simon Serge, Sarthou Jean-Marc, 1996. « Bilan de santé d'un estuaire en convalescence . » *SPI en Seine, Le Magazine de l'environnement industriel*, vol. 7, p. 4.

Singh Manjit, 2000. "Influence of blended gypsum on the properties of Portland cement and Portland slag cement." *Cement and Concrete Research*, vol. 30 (8), pp. 1185-1188.

Singh Manjit, 2002. "Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture." *Cement and Concrete Research*, vol. 32 (7), pp. 1033-1038.

Singh Manjit, Garg Mridul, 2000. "Making of anhydrite cement from waste gypsum." *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 571-577.

Singh Manjit, Garg Mridul, Verma C. L., Handa S. K., Kumar Rakesh, 1996. "An improved process for the purification of phosphogypsum." *Construction and Building Materials*, vol. 10 (8), pp. 597-600.

Smadi Mohammad M., Haddad Rami H., Akour Ahmad M., 1999. "Potential use of phosphogypsum in concrete." *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1419-1425.

Smith Paul A., Theys Tibaut, 1998." Gypsum, a profitable, saleable product ?" IFA Technical Conference : Marrakech.

van der Heijde H. B., Klijn P.-J., Passchier W. F., 1988. "Radiological impacts of the disposal of phosphogypsum." *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 24 (1/4), pp. 419-423.

Vautrain J., Gestin F., 1978. « Utilisation du phosphogypse en remblai ; étude de la compressibilité. Le phosphogypse ; utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière » LCPC (ed.), *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, numéro spécial VII, Chapitre VI.2, pp 110-116.

Wenk Robert J., Henkels Paul L., eds., 1982. "Calcium sulfate." Grayson M., Eckroth D. (eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons: New York (USA), vol. 4, third edition, pp. 437-448.

Wirsching Franz, ed., 1991. "Calcium sulfate." Gerhartz W. (ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH : New York (USA), vol. A4, fifth edition, pp. 555-584.

Zakharova Tatiana, Tatàno Fabio, Menshikov Valery, 2002. "Health cancer risk assessment for arsenic exposure in potentially contaminated areas by fertilizer plants: a possible regulatory approach applied to a case study in Moscow region (Russia)." *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 36, pp. 22-33.

9.2 Documents techniques

Gorlé D., 1985. « Le phosphogypse comme matériau de remblai routier. » Rapport technique n° CR 28/85, Centre de Recherches Routières: Bruxelles (Belgique), 187 pages.

LCPC, SETRA, 1992. « Réalisation des remblais et des couches de forme « ; guide technique. SETRA: Bagneux (France), vol. II : annexes techniques.

Ouzon Sam, Makhoul Bassem, 1979. « Perspectives d'utilisation du phosphogypse, sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique ». *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*, vol. 556, pp. 71-80.

Simon Serge, 1990. « Commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution en estuaire et en baie de Seine. » Brochure, Cellule de Suivi du Littoral Haut-Normand : Le Havre, 36 pages.

Simon Serge, Elkaim Bernard, Chouquet Bruno, 2000. « Rapport annuel sur la surveillance de la faune benthique à proximité des rejets de phosphogypses en estuaire de Seine. » Rapport technique n° 60, Commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution en estuaire et en baie de Seine : Le Havre, 45 pages.

SNC-Lavalin, 1993. « Etude de l'impact sur l'environnement des rejets de phosphogypse des unités SIAPE et SAEPA à Gabès (Tunisie). » Phase 1 : étude préliminaire. Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais, Société Arabe des Engrais Phosphatés et Azotés: Tunis (Tunisie). Rapport technique, vol. 1 "Texte".

10 Auteurs et relecteurs

Auteurs OFRIR1	Guillaume Gay (INERIS)
Relecture d'experts et contributeurs OFRIR1	Jean-Claude Auriol (LCPC), Yves Brosseaud (LCPC), François De Larrard (LCPC), Jérémie Domas (INERIS), Guillaume Gay (INERIS), Agnès Jullien (LCPC), Vincent Lédée (LCPC), Patrice Piantone (BRGM), Pierre Silvestre (CETE Est),
Relecture comité de pilotage	Laurent Château (ADEME), Pierre Dupont (SETRA), Hervé Vanlaer (Ministère/DPPR)
Date de mise en ligne, version finale	Août 2003, révision juillet 2006