

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ETUDE HYDROGÉOCHIMIQUE DES INTERACTIONS ENTRE DES OXYDES  
DE FER ET DES CONTAMINANTS INORGANIQUES : MISE SUR PIED D'UNE  
MÉTHODE DE DÉCONTAMINATION PAR BARRIÈRE RÉACTIVE  
PERMÉABLE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

LAURENT PILON

AOÛT 2011

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## AVANT-PROPOS

L'idée de ce projet de recherche nous est venue lors de l'été 2008, et s'est cristallisée à l'été 2009. Après plusieurs démarches auprès de partenaires miniers potentiels, nous avons mis au point un projet traitant de la décontamination d'eaux souterraines contaminées en métaux et métalloïdes par fixation dans une barrière réactive perméable.

Nos démarches visaient à effectuer des travaux *in situ* principalement pour tester des technologies qui n'ont pas encore fait leurs preuves. Puisque nous n'avons pu trouver un endroit où effectuer de tels tests dans un rayon raisonnable de l'UQAM, nous avons effectué des travaux *ex situ*. Pour compenser l'absence de tests de terrain, les travaux ont servis à déterminer et mettre au point une méthode de décontamination efficace. De plus, nous avons évalué l'efficacité à long terme de la méthode, nous l'avons optimisée pour être la plus efficace tout en maintenant des coûts de mise en œuvre les plus faibles possible. À l'hiver 2009, nous nous sommes penchés sur les processus de fixation ainsi que les processus hydrogéochimiques menant à la décontamination d'eaux souterraines par cette méthode.

Les travaux n'auraient pas été possibles sans le soutien de mon directeur de recherche, M. Alfred Jaouich, de mon superviseur en milieu de pratique, M. Philippe Giasson et de tout le personnel technique, Mme. Denise Fontaine, M. Michel Prêda, M. Raynald Lapointe et M. Pierre Cayer. Ces travaux n'auraient pas été possibles sans le soutien financier du CRSNG, du FQRNT et de ÉNUTech inc.

## TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	ii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS SIGLES ET ACRONYMES.....	ix
RÉSUMÉ.....	x
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
1.1 Revue de littérature.....	3
CHAPITRE II	
MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	14
2.1 Extractions et lixiviations.....	14
2.1.1 Instrumentation.....	15
2.2 Matériaux employés et caractérisés.....	17
2.2.1 Résidus Qit.....	17
2.2.2 H <sub>2</sub> O <sub>MET</sub> .....	18
2.2.3 Autres matériaux.....	20
2.3 Fondements et mise sur pied <i>ex situ</i> de barrières réactives perméables.....	24
2.3.1 Montage.....	24
2.3.2 Fonctionnement d'une BRP.....	25
2.3.3 Concentrations et matériaux contaminants.....	27

2.4	Montages en colonne .....	28
2.4.1	Simulation des écoulements en colonne .....	28
CHAPITRE III		
	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	32
3.1	Compositions et résultats .....	32
3.1.1	Compositions et matériaux potentiellement utiles .....	32
3.1.2	Efficacité et décontaminations .....	42
3.1.3	Technologie de décontamination et barrières .....	48
3.1.4	Perméabilité et optimisation.....	53
3.2	Modélisation et géométrie des BRP .....	53
3.2.1	Géométrie rectangulaire .....	54
3.2.2	Géométrie convexe .....	59
3.2.3	Géométrie concave.....	64
3.2.4	Géométrie à perméabilité variable .....	67
3.3	Durée de vie des BRP .....	71
3.4	Spéciation et comportement de l'arsenic en milieu aqueux .....	75
3.4.1	Les oxydes et hydroxydes de fer en milieu aqueux et l'arsenic.....	75
3.4.2	Fixation de l'arsenic par la calcite .....	80
3.4.3	Photographies au Microscope électronique à balayage .....	80
3.4.4	Autres ions mesurés et rôle du gypse.....	81
3.5	L'Amakinite.....	81
	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	84
	LISTE DES RÉFÉRENCES.....	87
	ANNEXES.....	105
4.1	Méthodologie SOXHLET .....	105
4.2	Résidus miniers et drainage minier acide et basique .....	109
4.2.1	Résidus miniers de Murdochville.....	109
4.2.2	Drainage minier basique .....	110

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1-1 - EXEMPLE DE « TRANCHEUR » À UN PASSAGE. (SITE WEB DE DEWIND ONE-PASS TRENCHING, 2010) .....	6
FIGURE 2-1 - PHOTO AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE DU RÉSIDU QIT .....	18
FIGURE 2-2 - PHOTO AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DES PARTICULES DU H2OMET.....	19
FIGURE 2-3 - POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DU RÉSIDU MINIER DE QIT SELON LA MASSE DE RÉSIDU PAR VOLUME D'EAU. ....	21
FIGURE 2-4 - OXYGÈNE DISSOUS ET TEMPS DE RÉACTION DU H2OMET SELON LA MASSE DE H2OMET PAR VOLUME D'EAU.. ....	23
FIGURE 2-5 - PH DU H2OMET EN SOLUTION AQUEUSE SELON LA MASSE DE H2OMET PAR VOLUME D'EAU.. ....	23
FIGURE 2-6 - MOBILITÉ DES MÉTAUX EN FONCTION DU PH (TIRÉ DES NOTES DE COURS SCT8470 - CARACTÉRISATION DES SOLS ET RÉSIDUS GÉOLOGIQUES, 2008).....	24
FIGURE 2-7 - DIAGRAMME TERNAIRE DE LA CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE SELON LA GRANULOMÉTRIE (TIRÉ DU SITE WEB DU MDDEP, 2010). ....	26
FIGURE 2-8 - BARRIÈRE WATERLOO DE TYPE "FUNNEL AND GATE" (TIRÉ DU SITE WEB DE L'OCETA, 2010).....	28
FIGURE 2-9 - POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION DU RÉSIDU MINIER DE QIT SELON LA MASSE DE RÉSIDU PAR VOLUME D'EAU. ....	30
FIGURE 3-1- ZOOM ET ANALYSE D'UNE PARTICULE DE PORTLANDITE. ....	35
FIGURE 3-2 - SPECTRE RAYONS X D'UNE PARTICULE DE PORTLANDITE. ....	36
FIGURE 3-3 - ZOOM ET ANALYSES D'UNE PARTICULE DE GOETHITE OU D'AMAKINITE.....	37
FIGURE 3-4 - SPECTRE RAYONS X D'UNE PARTICULE DE GOETHITE OU D'AMAKINITE. ....	37
FIGURE 3-5 - IMAGE AU MICROSCOPE À BALAYAGE D'UNE PARTICULE DE MAGNÉTITE EN TÉTRAÈDRE..	38
FIGURE 3-6 - IMAGE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE D'UNE PARTICULE D'HÉMATITE.....	38

FIGURE 3-7 - PHOTO AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE DU $H_2O_{MET}$ .	40
FIGURE 3-8 - PHOTO AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE DU $H_2O_{MET}$ .	40
FIGURE 3-9 - HISTOGRAMME DES DÉCONTAMINATIONS APRÈS 1 PASSAGE PAR BARRIÈRE RÉACTIVE PERMÉABLE.	47
FIGURE 3-10 - HISTOGRAMME DE LA CAPACITÉ À RETENIR LES ÉLÉMENTS APRÈS LESSIVAGE.	47
FIGURE 3-11 - RÉSULTATS DE DÉCONTAMINATION PAR ÉLÉMENT PAR BARRIÈRE RÉACTIVE PERMÉABLE. .....	48
FIGURE 3-12 - ÉVOLUTION DE LA CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE SELON LE CONTENU EN SABLE DE SILICE. .....	54
FIGURE 3-13 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 2 : 1. .....	56
FIGURE 3-14 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 1. .....	56
FIGURE 3-15 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 2. .....	57
FIGURE 3-16 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 10. .....	57
FIGURE 3-17 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 100. .....	58
FIGURE 3-18 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 200. .....	58
FIGURE 3-19 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 500. .....	59
FIGURE 3-20 - BRP RECTANGULAIRE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 1000.....	59
FIGURE 3-21 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 10 : 1.....	60
FIGURE 3-22 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 2 : 1.....	61
FIGURE 3-23 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 2.....	61
FIGURE 3-24 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 10.....	62
FIGURE 3-25 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 100.....	62
FIGURE 3-26 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 200.....	63
FIGURE 3-27 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 500.....	63
FIGURE 3-28 - BRP CONVEXE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 1000.....	64
FIGURE 3-29 - BRP CONCAVE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 2.....	65

FIGURE 3-30 - BRP CONCAVE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 10.....	65
FIGURE 3-31 - BRP CONCAVE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 100.....	66
FIGURE 3-32 - BRP CONCAVE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 200.....	66
FIGURE 3-33 - BRP CONCAVE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 500.....	67
FIGURE 3-34 - BRP CONCAVE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 1000.....	67
FIGURE 3-35 - BRP K-VARIABLE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 10 : 1....	69
FIGURE 3-36 - BRP K-VARIABLE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 2 : 1.....	69
FIGURE 3-37 - BRP K-VARIABLE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 1.....	70
FIGURE 3-38 - BRP K-VARIABLE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 10....	70
FIGURE 3-39 - BRP K-VARIABLE RAPPORT CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE BARRIÈRE : SOL DE 1 : 100..	71
FIGURE 3-40 - DIAGRAMME PE-PH DE L'ARSENIC (TIRÉ DE TAKENO, N., 2005).....	77
FIGURE 3-41 - DIAGRAMME PE-PH DU FER (TIRÉ DE TAKENO, N., 2005) .....	78
FIGURE 4-1 - MONTAGE EXTRACTION SOXHLET .....	107
FIGURE 4-2- MESURES PHYSICOCHIMIQUES DE L'EXTRACTION AU SOXHLET.....	108
FIGURE 4-3 - CONCENTRATIONS EN CU, ZN, PB ET AS DES RÉSIDUS MINIERES DE MURDOCHVILLE .....	110

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2-1 - EXTRACTIONS ET LIXIVIATIONS .....	16
TABLEAU 2-2 - CONCENTRATIONS DES ÉLÉMENTS SOLIDES DU RÉSIDU QIT ET DU H2OMET. ....	20
TABLEAU 2-3 - PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DU RÉSIDU QIT. ....	31
TABLEAU 2-4 - PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DU H2OMET. ....	32
TABLEAU 3-1 - RÉSULTATS DE LA LIXIVIATION ET DU CONTENU EN MÉTAUX TOXIQUES DES 2 PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES BARRIÈRES RÉACTIVES PERMÉABLES. ....	34
TABLEAU 3-2 - COMPOSITION ATOMIQUE D'UNE PARTICULE DE PORTLANDITE ISSUE DU RÉSIDU MINIER. .....	35
TABLEAU 3-3 - COMPOSITION ATOMIQUE D'UNE PARTICULE DE GOETHITE OU D'AMAKINITE. ....	36
TABLEAU 3-4 – COMPOSITION EN VOLUME DES CONSTITUANTS DES BARRIÈRES RÉACTIVES PERMÉABLES. .....	42
TABLEAU 3-5 - RÉSULTATS DE DÉCONTAMINATION DES BARRIÈRES RÉACTIVES PERMÉABLES. ....	45
TABLEAU 3-6 – EFFICACITÉ DES BARRIÈRES À DÉCONTAMINER APRÈS 1 PASSAGE. ....	46
TABLEAU 3-7 – EFFICACITÉ DES BARRIÈRES À CAPTURER DES CONTAMINANTS ADDITIONNELS. ....	46
TABLEAU 3-8 – CAPACITÉ DES BARRIÈRES À CONSERVER LES ÉLÉMENTS APRÈS AVOIR ÉTÉ LESSIVÉ. ...	46
TABLEAU 3-9 - BILAN DE MASSE RETENUE PAR MASSE DE DÉCONTAMINANT. ....	72
TABLEAU 3-10 – CHIFFRIER POUR LE CALCUL DE TAILLE ET DES COMPOSITIONS DES BARRIÈRES. ....	74
TABLEAU 4-1 - MESURES PHYSICOCHIMIQUES DE L'EXPÉRIENCE D'EXTRACTION AU SOXHLET .....	109
TABLEAU 4-2 - CONCENTRATIONS ÉLÉMENTAIRES SOLIDES RÉSIDUS MINIERES DE MURDOCHVILLE.....	109

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

UQAM	Université du Québec à Montréal
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
WHO	World Health Organization
BRP	Barrière réactive perméable
As	Arsenic
Sb	Antimoine
Se	Sélénium
Cu	Cuivre
Pb	Plomb
Zn	Zinc
Cr	Chrome
MDDEP	Ministère du Développement Durable et des Parcs
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec
C1 à C6	Barrière réactive perméable en colonne #1 à 6
pH <sub>zpc</sub>	pH de charge neutre (zero-point charge)

## RÉSUMÉ

La majorité des travaux présentés dans le présent mémoire ont été effectués entre les mois de septembre 2008 et de janvier 2010 en vue de déterminer l'efficacité d'une méthode de décontamination. Les travaux ont été effectués *ex situ* en l'absence d'un terrain adéquat au test de notre technologie et d'un partenaire désireux d'effectuer un projet pilote.

Les travaux *ex situ* ont été effectués entièrement par l'auteur du présent mémoire. Les travaux en laboratoire ont consisté en trois phases. La première phase a été d'évaluer, de façon concomitante, la possibilité de réhabiliter les résidus miniers de Murdochville et d'évaluer le potentiel de revalorisation d'un résidu industriel. La seconde phase a été de mettre sur pied une méthodologie *ex situ* pour simuler les écoulements souterrains au travers d'une BRP. La dernière phase a été de collecter les résultats, d'effectuer des analyses chimiques et d'analyser les résultats.

Les expériences de simulation des BRP ont été effectuées sur de multiples métaux, notamment l'arsenic, le cuivre, le plomb, le zinc, le chrome. Le but était de mesurer contaminée à environ 10 ppm de chacun des métaux et métalloïdes mentionnés précédemment comme temps  $t_0$  et de comparer avec des l'eau ayant passée par le système de BRP. Les BRP simulées ont décontaminées dans une proportion de 93,64 à 99,79% l'ensemble des contaminants qui lui ont été soumis. La moyenne de décontamination est de 99,46% pour l'As, 96,96% pour le Cr, 97,9% pour le Pb, 99,42% pour le Cu et 99,26% pour le Zn. La méthode est la plus efficace pour décontaminer l'arsenic, mais est efficace pour tous les autres métaux.

En comparant avec des travaux ciblés sur le même type de contaminant, il appert que la méthode de décontamination mise sur pied dans le cadre du présent mémoire offre une technologie de décontamination originale. Toutefois, la méthodologie des BRP est une méthodologie déjà existante. La technologie a fait l'objet de

modélisations numériques visant à améliorer la forme et la géométrie des BRP, ayant pour résultat de mettre en lumière le peu d'impact qu'une variation notable dans la géométrie d'une BRP peut avoir sur le débit qui y passe.

À la lumière des résultats obtenus, il sera intéressant d'appliquer la méthode décrite dans le présent mémoire et de la tester *in situ*. Il sera nécessaire de conduire des essais pilotes pour mesurer la durée de vie d'une telle barrière. Il semble que la technologie soit efficace à décontaminer les divers métaux présentés dans le présent mémoire, du moins à court terme et avec des volumes d'eau modérés.

## INTRODUCTION

Près de 57 millions de personnes sur Terre (WHO, 2001), notamment au Bangladesh, en Inde et aux États-Unis (WHO, 2001; Mandal *et al.*, 1996), ont comme seule source d'eau potable une eau souterraine contaminée en arsenic. L'arsenic est le 10<sup>e</sup> contaminant le plus dangereux et à risque pour la santé publique (Alvarez et Illman, 2006). Dans ce cadre, notre projet de recherche s'aligne autour de la problématique de la contamination des eaux souterraines en Arsenic (As), Antimoine (Sb), Sélénium (Se), Cuivre (Cu), Plomb (Pb), Zinc (Zn) et Chrome (Cr).

Bien que le principal contaminant visé par cette recherche soit l'arsenic, nous savons que l'arsenic n'est jamais un contaminant unique (Kabata-Pendias, 2000). Généralement, l'arsenic se présente accompagné de sélénium et d'antimoine (Kabata-Pendias, 2000; Frost et Griffin, 1977). Il peut également se présenter accompagné de certains métaux de base tels que le fer, le cuivre, l'étain, le zinc et le plomb (Kabata-Pendias, 2000). Toutefois, la problématique des eaux souterraines contaminées en arsenic, qui touche des millions d'êtres humains, a été peu étudiée. L'impact toxicologique et la répartition géographique de la contamination en arsenic des eaux souterraines ont néanmoins été explorés à plusieurs reprises.

Dans le cadre de ce projet de recherche, trois objectifs ont été mis de l'avant. Le 1<sup>er</sup> a été de démontrer les avenues de revalorisation du résidu industriel de QiT.

Ainsi, le potentiel de lixiviation de certains contaminants inorganiques des haldes de résidus miniers provenant de l'exploitation cuprifère de la mine Gaspé, située à

Murdochville, Qc a été évalué. Nous avons statué qu'*a priori*, les résidus miniers, ayant été traités et stabilisés, ne présentaient pas de danger pour l'être humain. Les résidus en question ont été étudiés par le passé, ayant notamment atteint des concentrations en arsenic de l'ordre de 500 mg/kg (Wang et Mulligan, 2006). Dans l'éventualité où ces résidus étaient contaminés, ce contexte aurait été idéal pour la mise sur pied *in situ* d'une technique de décontamination des eaux de surface et/ou souterraines contaminées en arsenic et autres métaux et métalloïdes.

Nous avons également caractérisé des résidus riches en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) issus de la transformation de minerai d'ilménite en pigment de peinture blanc provenant de l'usine QiT-FerTitane située à Sorel, Qc. Ce résidu est actuellement abondant et n'a pas encore été utilisé dans une voie de revalorisation quelconque. La présente recherche se distingue en utilisant ces résidus à des fins de fixation, dans un milieu aqueux anoxique, de contaminants inorganiques. La possibilité de réutiliser ces résidus, notamment comme matériel filtrant pour les eaux souterraines a été explorée. Enfin, une comparaison pour le pouvoir décontaminant et réducteur des résidus provenant de QiT à un produit synthétique commercialisé sous le nom de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{MET}}$ . Des essais de lixiviation sur ce produit pour voir son impact réel sur l'environnement ont également été menés.

Le 2<sup>e</sup> objectif a été de mettre sur pied une méthode de caractérisation et de lixiviation adaptée au contexte des résidus miniers de Murdochville. Nous avons mis sur pied une méthode utilisant un circuit fermé faisant passer en boucle la même eau dans un échantillon. Cette méthode permettait d'observer l'évolution de divers paramètres physicochimiques et de prolonger la lixiviation. Cette méthode de caractérisation n'a pas été réutilisée, puisque la problématique des résidus miniers causant du drainage de type basique n'a plus été explorée.. Comme aucun test *in situ* n'a été effectué et que le site de Murdochville n'a pas été utilisé, les résultats de ces travaux se retrouvent à en annexe du présent mémoire.

Le 3<sup>e</sup> objectif a été de mettre en place une nouvelle méthode de décontamination des eaux souterraines contaminées en divers éléments inorganiques à l'aide d'un montage permettant de simuler la circulation d'eaux souterraines au travers d'un sol et d'une barrière réactive perméable. Cet objectif fait parti du cadre du présent mémoire, qui vise à réhabiliter un aquifère contaminé au moyen d'une technologie innovatrice et originale. Des essais ont été fait avec une eau contaminée en As, Cr, Cu, Pb, Se et Zn au départ et passant au travers de notre médium pour évaluer la capacité de décontamination d'une telle barrière.

À la suite des résultats de recherche utilisant cette nouvelle technique, nous nous sommes penchés sur l'hydrogéochimie de l'arsenic. Parmi la panoplie de contaminants étudiés et décontaminés à l'aide de notre méthode, l'arsenic est le contaminant le plus dangereux et tenace au moment de l'écriture de ce mémoire. L'arsenic pose un problème particulier puisqu'il est fréquemment de source naturelle. Il est aussi régulièrement rencontré dans un contexte de drainage minier. Il est d'impossible d'éliminer, ni de traiter la source de contamination. Ainsi, l'avenue de décontamination la plus prometteuse consiste à intercepter le flux hydrogéologique provenant de la source et à le traiter.

Le premier chapitre consiste en une revue de littérature exhaustive, le second chapitre porte sur les matériaux et méthodes employés dans le cadre des travaux de recherche du présent mémoire tandis que le troisième chapitre illustre et discute les résultats obtenus. Des travaux préliminaires sont présentés en annexe.

## CHAPITRE I

### REVUE DE LITTÉRATURE

Les travaux font suite aux travaux de nombreux auteurs, et nous nous sommes notamment penchés sur les travaux effectués précédemment concernant la méthodologie employée, notamment les barrières réactives perméables, les expériences en colonnes *ex situ* et la géochimie des éléments à décontaminer. La géochimie de l'arsenic a été étudiée de façon quasi exclusive puisque les résultats n'étaient pas prévisibles compte tenu de la littérature concernant la géochimie de l'arsenic qui est répandue. Enfin, nous avons étudié les travaux traitant de la géographie des cas de contamination des eaux souterraines et de surfaces contaminées en arsenic.

#### 1.1 Revue de littérature

Les travaux et résultats de ce mémoire sont basés sur de nombreuses références pour la mise sur pied de diverses expériences ou encore pour l'interprétation de résultats de lixiviation, d'extraction, etc. De plus, les travaux utilisent les guides et limites pour les contaminants dans les eaux souterraines au Québec ainsi qu'à l'international (Cantor, 1996, CEAEQ, 1994, 1998, 2001, 2003, 2004, 2006, 2008, MDDEP, 1999, 2001, 2002, 2004, EPA, 1983, 1986, 1988, WHO, 1996). L'échantillonnage des eaux a été effectué selon les normes en vigueur (Rainwater et

Thatcher, 1960). L'analyse des résultats des sols, des analyses des solides ainsi que de l'extraction des barrières usées a été faite selon la méthodologie décrite par Clément et al (1998). Spécifiquement, nous avons consulté au besoin certains articles pour l'analyse de l'arsenic total (Butler, 1988), pour l'analyse de la spéciation de l'arsenic (Comber, 1989, Tamari *et al.*, 1989) et enfin pour différencier l'arsenic inorganique du méthylarsenic (Odanaka *et al.*, 1983, Fishman et Friedman, 1989).

Deux méthodes pour évaluer la performance d'une technologie de décontamination par barrière réactive perméable sont présentement employées. Il y a, telle qu'utilisée dans notre recherche, la méthode des colonnes. Celle-ci fait circuler une eau contaminée naturellement ou artificiellement au travers d'une barrière confinée dans une colonne (Artinger *et al.*, 1998, Gavaskar *et al.*, 1998, Krueger *et al.*, 1998, Zheng *et al.*, 2001, Patterson *et al.*, 2002, Magga *et al.*, 2008). La seconde méthode est d'utiliser des traceurs tels que le chlore pour suivre le chemin employé par les contaminants dans un aquifère (Krueger *et al.*, 1998, Morrison, 2003). La première méthode demande seulement une installation simple, avec ou sans pompe péristaltique tandis que la seconde demande une étude *in situ* et donc d'avoir accès à un terrain contaminé ainsi que de pouvoir y effectuer un suivi rigoureux. Il faut également pouvoir mettre sur place la technologie à étudier. La méthode utilisant les traceurs est celle qui sera le plus près de la réalité. Par contre, les expériences par colonnes offrent une excellente indication sur le comportement réel d'une barrière réactive perméable.

La technologie des barrières réactives perméables est une technologie relativement récente, mais a fait l'objet d'une littérature abondante. De multiples aspects des barrières réactives perméables peuvent être étudiés, notamment leur effet sur le comportement hydraulique des eaux souterraines (McMahon *et al.*, 1999), leur mise en place, etc. Les barrières réactives peuvent faire l'objet notamment de modélisation pour prévoir le débit qui circulera dans celles-ci, mais surtout pour évaluer l'impact que la barrière réactive perméable produit sur l'aquifère et les

écoulements souterrains. Ces modélisations peuvent être perfectionnées, et demandent des appuis mathématiques solides pour permettre de bien simuler et donc par surcroît permettre d'optimiser les barrières réactives perméables (Das, 2002, Painter, 2004, Matott *et al.*, 2006, Klammler et Hatfield, 2008). Un aspect important des barrières réactives perméables est la géotechnique associée à leur mise en œuvre. Les barrières réactives perméables sont par définition une perturbation du sol et peuvent provoquer un déséquilibre et doivent être planifiées en conséquence (Day *et al.*, 1999). Plusieurs méthodes existent pour la mise en place, mais les plus populaires sont la mise en place avec un « trancheur » qui forme une tranchée de la largeur voulue et qui remplace directement le matériel retiré par le matériel de la barrière réactive perméable, et également l'excavation à l'aide d'une pelle mécanique, meilleur marché et plus accessible (Di Molfetta et Sethi, 2006).



Figure 1-1 - Exemple de « trancheur » à un passage. (Site web de DeWind One-Pass Trenching, 2010)

La figure 1-1 illustre un instrument d'installation d'une BRP, notamment en faisant une tranchée jusqu'à une profondeur de 50 pieds.

Un critère important à considérer avant la mise en place de la barrière réactive perméable est l'hétérogénéité du sol et donc de la conductivité hydraulique de l'aquifère (Eykholt *et al.*, 1999). Au fil des ans, la technologie des barrières réactives perméables a fait l'objet de plus en plus d'utilisations et a rencontré plusieurs problèmes, dont de nombreux sont liés à l'utilisation de fer métallique en nanoparticules dans sa composition. Un des problèmes du fer métallique est sa propension à s'oxyder. Cela cause l'effet pervers de boucher les pores de l'aquifère. Lorsque les pores se bouchent, les eaux souterraines empruntent rapidement des chemins préférentiels, ce qui rend la barrière beaucoup moins efficace (Furukawa *et al.*, 2002, Johnson *et al.*, 2008). Un autre problème des barrières réactives perméables à fer métallique est leur tendance à libérer de l'hydrogène en milieu acide, causant une accumulation de pression au sein de la barrière la rendant inefficace ou causant un risque d'explosion (Zhang *et al.*, 2005). Les barrières réactives perméables à fer métallique sont aussi répandues parce qu'elles sont très efficaces et ce malgré les pertes d'efficacité possibles précédemment mentionnées (Liang *et al.*, 2005). De plus, il a été démontré que les barrières réactives perméables, si leur durée de vie dépasse 10 ans, sont nettement supérieures, en coûts et en contrôle de la contamination, au système qualifié de « Pump-and-Treat » (Higgins et Olson, 2009). Les solutions de recharge à une BRP usée demeure soit d'excaver les matériaux et les remplacer ou d'implanter un système de « Pump-and-Treat ».

Dans l'étude de la décontamination de l'arsenic, il est très utile d'évaluer la spéciation de l'arsenic. Ainsi, l'arsénite As(III) peut être oxydé vers sa forme la moins toxique l'arséniate As(V) (Masscheleyn *et al.*, 1991). L'arséniate est généralement prédominant en milieu oxydant et l'arsénite en milieu réducteur. Sous des conditions de pH normal pour la majorité des eaux souterraines, l'arséniate est présent sous forme de complexe, ou d'oxyanion, tel que  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . L'arsénite est

fréquemment présent sous forme de complexe neutre, tel que  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (Hem, 1985). La force des réactions d'adsorption et de désorption varie selon la spéciation et donc par rapport aux solides puisque la charge électrostatique d'un oxyde a un impact important sur sa capacité à retenir diverses formes d'ions (Jolivet *et al.*, 1994, Baig *et al.*, 2010). L'arsénite est généralement considéré comme la forme la plus intensément toxique, par rapport à l'arséniate As (V) (Naqvi *et al.*, 1994). Il a été également prouvé que l'arsénite est plus puissant pour la toxicité chronique que l'arséniate (Lantz *et al.*, 1994, Kochhar *et al.*, 1996, Moore *et al.*, 1997). Il a été démontré que l'exposition prolongée à l'arsenic peut mener à des cancers de la peau, des poumons, des reins, de la vessie et du foie ainsi que causer le diabète (Aten *et al.*, 1980, Chen *et al.*, 1988, 1990 et 1992, Morrison *et al.*, 1989, Coronado-Gonzalez *et al.*, 2007). La spéciation de l'arsenic dépend largement du potentiel redox et du pH de la solution lorsqu'il est en milieu aqueux (Robertson, 1989). La limite pour la concentration en arsenic, sans égard quant à la spéciation des espèces, est établie à 10 ppb ou encore 10  $\mu\text{g/L}$ . Cette limite est valide pour les eaux souterraines et pour l'eau de consommation, que ce soit établi par l'EPA (2001), le WHO (2001) ou le MDDEP (2004).

Le drainage minier acide est régulièrement associé à de hautes teneurs en arsenic, soit en arsénite As(III) ou en arséniate As(V) puisque l'arsenic a une très grande affinité pour les minerais sulfurés (Cullen *et al.*, 1989, Cheng *et al.*, 2009). Il est connu que les haldes de résidus miniers ayant une très haute teneur en sulfures ont tendance à produire de grandes quantités d'acide sulfurique. Le phénomène de coprécipitation de l'arsenic peut décontaminer rapidement une solution contaminée lorsqu'une grande quantité d'hydroxydes de fer précipite, hors de la phase aqueuse, pendant une réaction de neutralisation. L'arsenic a tendance à coprécipiter avec les oxydes de fer (Waychunas *et al.*, 1993) ce qui a pour effet qu'ils peuvent agir comme une source d'arsenic ou comme une trappe à arsenic pour les eaux souterraines. On y lit d'ailleurs que le processus de relâche de l'arsenic adsorbé est un résultat de la

dissolution de la phase solide, plutôt qu'une désorption. De plus, toutes les formes d'arsenic peuvent être adsorbées sur des argiles et des oxydes métalliques par des complexes de sphères internes et externes (Gupta et Chen, 1978, Sherman et Randall, 2003, Kundu et Gupta, 2007). L'impact des carbonates pour le relâchement de l'arsenic dans un sol riche en carbonates a été étudié récemment (Bauer *et al.*, 2008).

Les réactions entre l'arséniate et les oxydes de fer sont particulièrement importantes pour la décontamination de l'arsenic. Les oxydes de fer sont largement répandus dans la géosphère et dans les environnements hydrogéologiques, que ce soit sous forme minérale ou d'altération (Dzombak et Morel, 1990, Waychunas *et al.*, 1993). Il est connu par contre que l'arséniate a tendance à se désorber des oxydes de fer à mesure que la valeur du pH augmente vers des valeurs basiques (Fuller et Davis, 1989, Dzombak et Morel, 1990). Le lien entre la capacité d'adsorption et le pH des oxydes de fer semble être causé par un changement de la charge nette de surface variant de positif à négatif pour la majorité des oxydes de fer. Par exemple, la goethite a un  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  (pH de charge neutre) de 7,7 et de 8,0 pour la ferrihydrite (Dzombak et Morel, 1990, Stumm et Morgan, 1996). Lorsque le pH atteint des valeurs au-dessus de 8, la charge de surface des oxydes peut repousser les anions comme l'arséniate. Il semble par contre que les réactions d'adsorption dépendantes du pH, autres que celles entre l'arséniate et les oxydes de fer, soient des contrôles importants sur la mobilité de l'arsenic (Reedy *et al.*, 2007, Clemente *et al.*, 2008, Nath *et al.*, 2009). Cette situation s'illustre par une baisse de l'adsorption de l'arsénite sur des oxydes de fer entre un pH de 6 et un pH de 9 (Dzombak et Morel, 1990). Il n'est malheureusement pas spécifié quels sont les oxydes de fer, notamment puisque l'hématite a un  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  oscillant près de 9, l'amakinite tout près de 12. Il est donc pris pour acquis que ces données sont pour des oxydes de fer tels que la ferrihydrite, la magnétite et la goethite.

L'arsenic est connu pour être sensible à la remobilisation par échange sur les surfaces adsorbantes avec les phosphates et les sulfates, lorsque complexé. L'arsenic

est très similaire au phosphore, d'un point de vue chimique, et a donc une affinité avec celui-ci, ce qui explique sa propension à remobiliser l'arsenic (Hingston *et al.*, 1971; Livesey et Huang, 1981; Manning et Goldberg, 1996, Sadiq, 1997, Antelo *et al.*, 2010). L'arsenic peut être analysé pour établir l'arsenic total, la spéciation de l'arsenic ou encore les proportions d'arsenic organique et inorganique dans un échantillon. L'arséniate As(V) est la forme la plus soluble et la plus présente, mais des données ont démontré que l'arsénite est probablement plus abondant qu'anticipé (National Research Council, 1999). L'arsenic a tendance à être largement influencé par les réactions d'oxydoréduction, notamment la réduction de l'arséniate en arsénite. Ce phénomène peut favoriser la mobilité de l'arsenic puisque l'arsénite est généralement moins fortement adsorbé (Manning et Goldberg, 1997).

Comme résultat de la dépendance de l'adsorption de l'arsenic aux oxydes de fer par rapport au pH, des variations dans le pH des eaux souterraines peuvent favoriser autant l'adsorption que la désorption. Comme la diagenèse des phases solides (interactions roche/eau) consomme généralement des  $H^+$  (Stumm et Morgan, 1996), le pH des eaux souterraines a tendance à augmenter avec le temps de résidence. L'altération progressive des minéraux en milieu aqueux par météorisation a tendance à modifier la structure des minéraux au niveau moléculaire et donc de modifier la capacité à adsorber l'arsenic. Par exemple, l'altération de la ferrihydrite ( $FeOOH \cdot 0.4H_2O$ ) en goethite ( $FeOOH$ ) réduit la capacité d'adsorption du minéral altéré (Dzombak et Morel, 1990, Fuller *et al.*, 1993). Des études récentes ont d'ailleurs tenté de déterminer la séquence d'extraction de l'arsenic selon les liens avec divers minéraux en reproduisant *in situ* les conditions de météorisation d'un sol amendé (Haffert et Craw, 2007, Anawar *et al.*, 2010).

Un des principaux problèmes liés à l'arsenic est sa capacité à s'introduire dans les environnements terrestres et aquatiques à l'aide de processus géologiques, naturels et anthropogéniques. La majorité des émissions d'arsenic anthropiques sont des émissions atmosphériques dues à la production de cuivre et à la combustion du

charbon, à raison de  $2,5 \times 10^4$  tonnes d'As/an pour le réservoir atmosphérique. On retrouve aussi des émissions dans la pédosphère et la lithosphère au travers de déchets de toutes sortes à raison de 2,8 à  $9,4 \times 10^4$  tonnes d'As/an (Matschullat, 2000). En ce qui concerne les contaminations d'origines naturelles, il existe 245 minéraux porteurs d'arsenic connus actuellement, qui sont sujets à relâcher de l'arsenic, lorsque météorisés. De plus, plusieurs minéraux sulfurés ont tendance à contenir une proportion importante d'arsenic malgré l'absence d'arsenic dans leur structure chimique. Le plus important est la pyrite, qui peut contenir jusqu'à 0,5% de sa masse en arsenic sous forme de solution solide (National Research Council, 1997). Le record de la plus haute concentration rapportée à ce jour d'eau contaminée en arsenic est de  $850\,000 \mu\text{g/L}$  ou 850 ppm, soit 85 000 fois la concentration maximale permise. L'eau a été échantillonnée dans une source acide à Iron Mountain, en Californie (Nordstrom *et al.*, 1999).

Bien que les liens entre les oxydes de fer et l'adsorption de l'arsenic aient été explorés précédemment, il existe plusieurs autres méthodes émergentes visant à décontaminer les eaux souterraines contaminées en arsenic. Une avenue récemment explorée a étudié la possibilité de décontaminer une source active d'arsenic en fixant et en stabilisant les haldes de résidus miniers en ajoutant une couche neutralisante de calcium (Camacho *et al.*, 2009). On a également expérimenté avec de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) activée afin d'adsorber l'arsenic sur un autre produit ferreux que les oxydes de fer (Guo *et al.*, 2008). Tel que mentionné précédemment, le fer métallique ( $\text{Fe}^0$ ) est fréquemment utilisé dans les barrières réactives perméables et a donc été testé pour la décontamination avec l'arsenic. De plus, nous l'avons utilisé comme produit jalon pour comparer nos résultats (Manning, *et al.*, 2002, Lien et Wilkin, 2005, Wilkin *et al.*, 2009, Noubactep, 2010). Il existe également des méthodes faisant appel à du charbon activé dopé au fer ferreux et au fer ferrique (Muñiz *et al.*, 2009). L'utilisation d'un filtre pédologique naturel pour la fixation de l'arsenic et du fer a également été étudiée (Nemade *et al.*, 2008) ainsi que l'utilisation de l'osmose

inverse pour fixer l'arsenic et le fluor (Schneiter et Middlebrooks, 1983). Une technique traduite littéralement comme étant la « supplémentation d'électrons », qui permet d'améliorer la réduction des nitrates et de prévenir la passivation du fer, a aussi été mise au point (Luo *et al.*, 2010). L'utilisation d'indicateurs naturels pouvant montrer si l'arsenic est atténué naturellement dans l'environnement a été mise au point (Lin et Puls, 2003).

L'arsenic est un contaminant problématique pour de nombreuses raisons. Il est grandement toxique comme cela a été exprimé précédemment, mais surtout, il est largement répandu. De nombreuses études de caractérisation ont été effectuées pour évaluer l'ampleur des contaminations en arsenic et déterminer la localisation du problème.

La problématique de la contamination en arsenic des sols, des sédiments, des eaux de surface au Québec et au Canada a été abordée fréquemment dans la littérature scientifique. Toutefois, la problématique des eaux souterraines contaminées en arsenic a été très peu abordée, souvent conjointement avec la contamination des eaux de surface et la lixiviation de résidus miniers. Ainsi, des sédiments contaminés en arsenic ont été retrouvés et analysés dans la portion Sud-ouest du Lac St-Pierre (Saint-Laurent *et al.*, 2010). Le Lac St-Pierre est une portion élargie du fleuve St-Laurent de très faible profondeur. De multiples études se sont penchées sur la lixiviation des résidus miniers riches en arsenic, particulièrement des résidus miniers de mines d'or (Zhang *et al.*, 2009, Meunier *et al.*, 2011, Coussy *et al.*, 2011). On a retrouvé par le passé une forte contamination en arsenic à Murdochville, Qc, à proximité de la fonderie de cuivre associé à la mine de cuivre de Murdochville. Des indices de contamination en arsenic ont été décelés dans un lichen à proximité de la fonderie en question (Aznar *et al.*, 2008). Récemment, des études sur l'impact des exploitations des sables bitumineux en Alberta ont démontrées que l'exploitation des sables bitumineux apporte des concentrations toxiques en arsenic dans les cours d'eau de surface, notamment la rivière Athabasca (Kelly *et al.*, 2010) . Les travaux

présentés dans le présent mémoire ne sont pas les premiers travaux dans le domaine de la décontamination de l'arsenic des sols et/ou de l'eau souterraine effectués au Québec et au Canada. À cet effet, une méthode de décontamination de l'arsenic, des métaux lourds et des contaminants organiques persistants dans les sols a été mise au point récemment (Rivero-Huguet et Marshall, 2011).

Quelques pays sont particulièrement touchés par la contamination en arsenic. L'Inde est particulièrement atteinte, tant à l'Ouest qu'à l'Est, mais la zone la plus touchée et documentée est la région du Bengale. Le Bengale est la région traversée par le Gange qui forme à son embouchure le delta du Gange-Brahmapoutre, un immense delta, parmi ceux qui évacuent la plus grande quantité de sédiments au monde. Le Bengale traverse également la frontière de l'Inde au Bangladesh, ce qui fait que ce pays est tout aussi touché (Hoque *et al.*, 2000, Johnston et Sarker, 2007, Halim *et al.*, 2009). L'aquifère de la région est un cas extrêmement particulier puisqu'il a été démontré que les écoulements régionaux ont tendance à s'inverser lors de la saison des moussons, ce qui cause un problème technique très important (Bagla et Kaiser, 1996, Chandra Sekhar, 2003, Pandey *et al.*, 2002, 2006, Mukherjee-Goswami *et al.*, 2008, Bhattacharyya et Kapil, 2010).

On retrouve de la contamination en arsenic dans le nord de la Chine, dans la région de Taiyuan (Guo *et al.*, 2007), tout comme dans le centre-sud de la Chine, dans la région de Xiangjiang (Chai *et al.*, 2010). Une littérature abondante et de nombreuses preuves témoignent de la contamination des eaux souterraines et des sols en Chine (Xie *et al.*, 2009). Une hypothèse pour expliquer les nombreux cas de contamination en arsenic en Asie est que les sédiments marécageux près de la surface agissent comme filtre des eaux souterraines et relâchent de l'arsenic dans l'aquifère. Les sédiments marécageux proviennent généralement de l'érosion de la chaîne himalayenne (Polizotto *et al.*, 2008).

On retrouve quelques cas de contamination ailleurs dans le monde, notamment aux États-Unis, dans le bassin de la rivière Willamette en Oregon qui a fait

l'objet d'études abondantes depuis une très longue période (Goldblatt, 1963, Frank, 1973, Helm et Leonard, 1977, Frank et Collins, 1978, Gonthier, 1983, Leonard et Collins, 1983, Nadakavukaren *et al.*, 1984, Welch *et al.*, 1988, Broad et Collins, 1996, Orzol *et al.*, 2000). Il existe également des cas de contamination documentés en Nouvelle-Zélande (Haffert et Craw, 2007), en Slovaquie (Pesch *et al.*, 2002), au Chili (Ferreccio *et al.*, 2000, Oyarzun *et al.*, 2006), au Mexique (Mahlknecht *et al.*, 2004), en Idaho (Mok *et al.*, 1988), en Pennsylvanie, dans les Appalaches du Nord (Peters, 2008) et enfin dans l'air de Los Angeles (Rabano *et al.*, 1989). On remarque que les contaminations les plus documentées sont certainement celles aux États-Unis, tandis que les contaminations les plus étendues et touchant le plus de gens sont en Inde, au Bangladesh et en Chine.

## CHAPITRE II

### MATÉRIAUX ET MÉTHODES

De par la nature d'un des résidus étudiés dans cette recherche, un manque de méthodes de caractérisation appropriée pour ce type de matériel a posé problème, qui vraisemblablement serait plus sensible aux pluies neutres qu'aux pluies acides, et donc faisant en sorte que certaines méthodes de caractérisation visant à acidifier le lixiviat de départ ne semblaient pas adéquates. Il est connu, certains métalloïdes fréquemment présents dans les résidus miniers sont plus mobiles en milieu neutre à basique ou plus toxique. Il a été nécessaire d'innover et défricher pour mettre au point une méthodologie et des techniques de caractérisation adéquates pour extraire des contaminants potentiels qui auraient pu être occultés et pour déterminer l'efficacité réelle de notre méthode.

#### **2.1 Extractions et lixiviations**

Les diverses expériences de caractérisation et de lixiviation ont été effectuées selon les normes mises de l'avant par le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) du Gouvernement du Québec (CEAEQ 2006 et 2008). La méthodologie employée est explicitée en détail dans les documents du MDDEP. Le matériel nécessaire pour ces expériences était constitué de cylindres gradués, de bouteilles en plastique, d'un culbuteur mécanique, d'un broyeur à billes

de tungstène et de plaques chauffantes. Les réactifs nécessaires étaient constitués de divers acides, dont de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), d'eau distillée, de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ).

**Tableau 2-1 - Extractions et lixiviations**

Méthode	Temps	pH	Composants	Ratio	Notes
CTEU-9	7 j	6,5	Eau ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1 : 4	Dissolution des sels et éléments mobiles
SPLP	18 h	4,2	Acide Nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) Acide Sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	1 : 20	Simulation pluies acides
TCLP	48 ou 18 h	2,88 à 4,93	Acide Acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	1 : 20	Mobilité des métaux et revalorisation
Métaux totaux	30 m	<1	Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )	-	Extraction des métaux

Les procédures visaient généralement à extraire à un degré divers les éléments inorganiques contenus dans le résidu à l'étude. Diverses analyses complémentaires ont été conduites utilisant des appareils d'adsorption atomique, de fluorescence aux rayons X et de diffraction des rayons X, permettant entre autres d'évaluer les concentrations de divers éléments dans les lixiviats, d'évaluer les concentrations pour chaque élément à l'état solide ainsi que d'avoir un aperçu de la composition minéralogique d'un résidu. Le tableau 2-1 illustre la méthodologie employée pour les diverses lixiviations et extractions.

### 2.1.1 Instrumentation

#### 2.1.1.1 Mesures physicochimiques

Les mesures physicochimiques pour les BRP ont été mesurées à l'aide d'une sonde multi paramètres Hannah HI 9828. Des mesures de potentiel d'oxydoréduction, de pH, de pourcentage d'oxygène dissous, de solides totaux dissous et de salinité ont été conduites sur les lixiviats obtenus. Les lixiviats sont le produit du traitement des barrières contaminées et des eaux traitées. Des mesures pour déterminer le plafond à

partir duquel les résidus QiT et le  $H_2O_{MET}$  atteignent le potentiel d'oxydoréduction optimal par masse ont été faites.

#### 2.1.1.2 Minéralogie et concentrations solides

Les analyses minéralogiques ont été conduites à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X. Les échantillons réduits en poudre ont été mesurés à l'aide d'un appareil Siemens D-5000P avec radiation  $C_{\alpha}K$  de 0,179025nm.

Les analyses des éléments solides et de leurs concentrations ont été mesurées aux moyens de spectrométrie de fluorescence aux rayons X. Les analyses de fluorescence aux rayons X ont été faites à l'aide d'un appareil Bruker S4 Pioneer et du logiciel Spectra plus.

Les analyses au microscope électronique à balayage ont été faites à l'aide d'un appareil Hitachi S-4300SE/N (VP-SEM) pour déterminer la taille moyenne des particules, leur composition et observer la structure et la cristallographie.

#### 2.1.1.3 Concentrations des éléments liquides

Les divers éléments dissous dans les eaux traitées lors des tests de colonne ainsi que dans les lixiviats ont été analysés. Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique modèle GDC 906 Atomic Absorption Spectrometer. Les analyses pour le Cu, Zn, Pb, Cd et Cr ont été faites à la flamme tandis que les analyses d'As ont été faites à la fournaise.

## 2.2 Matériaux employés et caractérisés

### 2.2.1 Résidus QiT

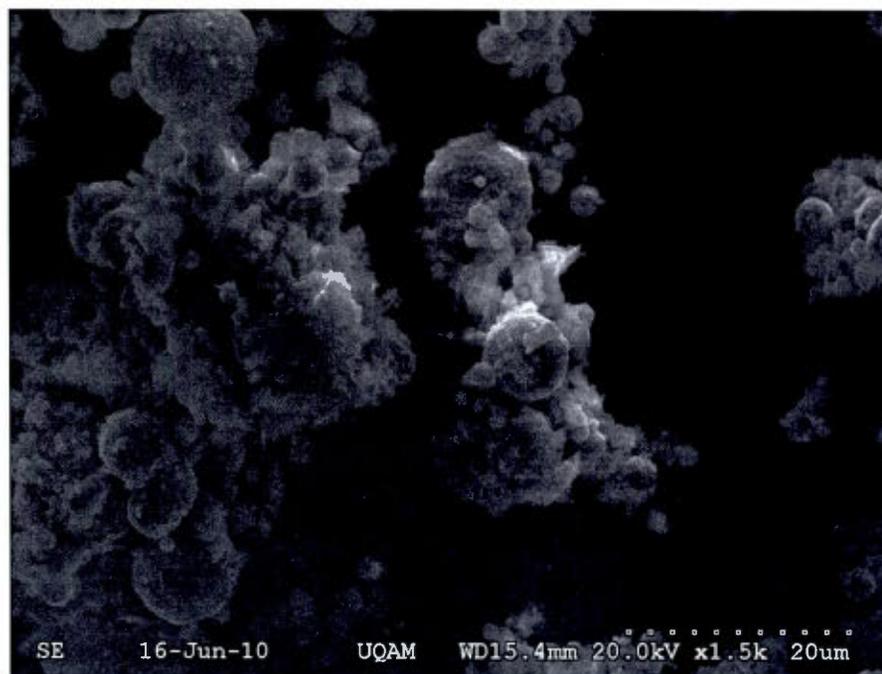


Figure 2-1 - Photo au microscope électronique à balayage du résidu QiT

Les résidus issus du dépoussiéreur central de l'usine QiT-FerTitane ont des propriétés leur permettant d'être réutilisés et revalorisés pour être utilisés en décontamination. Nous avons décidé de les comparer à un produit synthétique et commercialisé ayant les mêmes visées. Avant de pouvoir les réutiliser, il a été nécessaire de prouver que les résidus ne sont pas nocifs pour l'environnement et les résultats ont été comparés avec le  $H_2O_{MET}$ . Les résidus de QiT sont un produit de la transformation de l'ilménite ( $FeTiO_3$ ) en pigment blanc par extraction du titane. Le résidu formé par un tel procédé est riche en fer, particulièrement en magnétite ( $Fe_3O_4$ ). La magnétite est critique à la fixation des métaux dans la technologie élaborée lors de

ce mémoire. Les résidus contiennent également une part importante d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La figure 2-1 illustre le résidu de QiT au MEB.

### 2.2.2 $\text{H}_2\text{O}_{\text{MET}}$

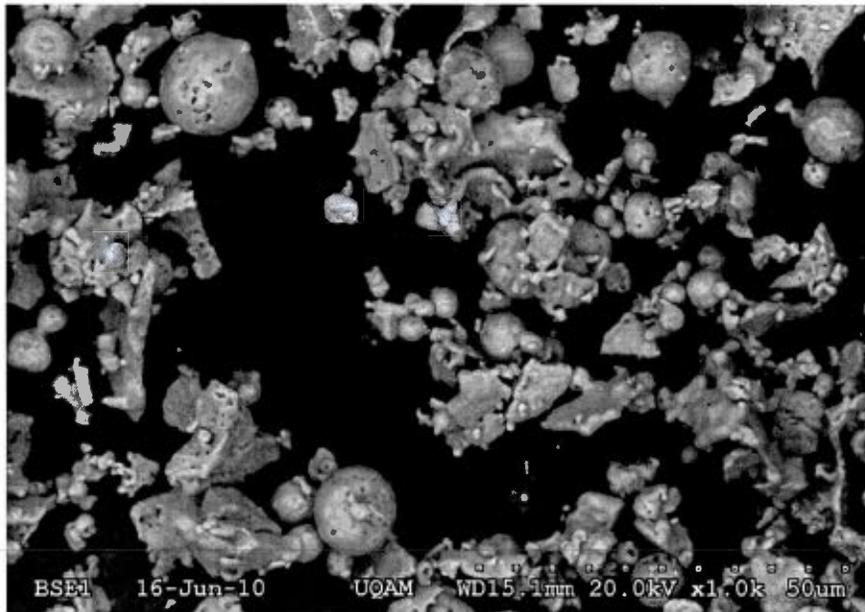


Figure 2-2 - Photo au microscope électronique à balayage de la granulométrie et des particules du  $\text{H}_2\text{O}_{\text{MET}}$ .

Le  $\text{H}_2\text{O}_{\text{MET}}$  est constitué de Fer métallique avec une valence nulle à plus de 99%. On y retrouve surtout quelques impuretés de chrome, de vanadium et de titane. La figure 2-2 illustre la forme des particules de fer métallique du  $\text{H}_2\text{O}_{\text{MET}}$ .

Tableau 2-2 - Concentrations des éléments solides du résidu QiT et du H2OMET.

Résidu QIT		H2OMET	
Élément	Concentration (%)	Élément	Concentration (%)
Fe	70,6	Fe	99,14
Ca	16,3	Cr	0,232
Na	6,53	V	0,196
S	2,012	Ti	0,127
Al	1,15	Si	0,072
K	0,891	Ni	0,0585
Ti	0,759	Mn	0,0563
Si	0,752	Al	0,037
Mg	0,27	Cu	0,028
Cl	0,182	S	0,023
Zn	0,119	P	0,019
V	0,0842	Total :	99,9888
Ni	0,0812		
Cr	0,0779		
Mn	0,0482		
Cu	0,0434		
Pb	0,0426		
P	0,019		
Sr	0,0143		
Total :	99,9888		

Comme l'indique la photo au microscope électronique à balayage, ce produit a une structure de métal déchiqueté et est généralement uniforme. La taille des particules est de l'ordre de quelques nanomètres. Le tableau 2-2 illustre la composition chimique du résidu QiT et du H<sub>2</sub>O<sub>MET</sub>.

La surface spécifique de ce produit est telle qu'il peut exploser s'il reçoit un choc mécanique violent. Il doit donc être entreposé de façon sécuritaire.

### 2.2.3 Autres matériaux

Dans le cadre des différentes expériences, notamment les montages en colonne, certains matériaux ont été utilisés soit pour augmenter le potentiel d'hydrolyse, tel que des copeaux de bois, soit pour augmenter la perméabilité, tel qu'avec le sable de silice, ou encore la calcite et le gypse pour modifier la réponse aux variations du potentiel d'oxydoréduction. La poudre de gypse utilisée avait une densité variant entre 1,1 et 1,2; la poudre de calcite une densité variant entre 1,3 et 1,4; le H<sub>2</sub>O<sub>MET</sub>

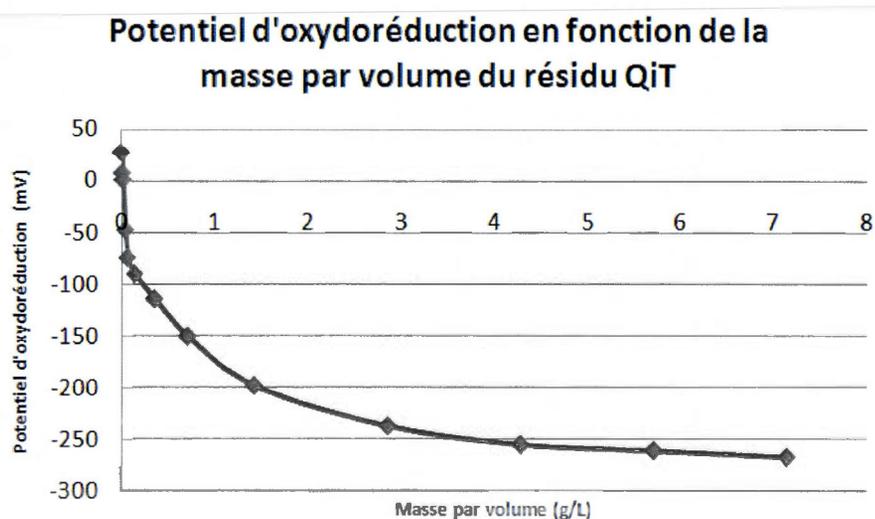


Figure 2-3 - Potentiel d'oxydoréduction du résidu minier de QIT selon la masse de résidu par volume d'eau.

une densité estimée de 3,5 et le résidu de QiT une densité mesurée de 2,47. Les copeaux de bois provenaient du Jardin Botanique de Montréal et avait une granulométrie allant du silt grossier au gravier. Les copeaux de bois ont été étuvés pour réduire leur humidité près de 0% et étaient composés à 20% de litière et à 80% de matière organique cellulosique. La figure 2-3 illustre le potentiel d'oxydoréduction du résidu minier de QiT selon la masse de matériaux en fonction du volume d'eau distillée auquel il est ajouté. La figure 2-4 illustre l'évolution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau à laquelle on a ajouté progressivement du  $H_2O_{MET}$ . On y aperçoit qu'ils sont inversement proportionnels. La figure 2-5 illustre le potentiel d'oxydoréduction pour le  $H_2O_{MET}$  comme pour le résidu QiT à la figure 2-3. La figure 2-6 montre la relation entre la mobilité de divers métaux et le pH de la solution pour des pH inférieurs à 7.

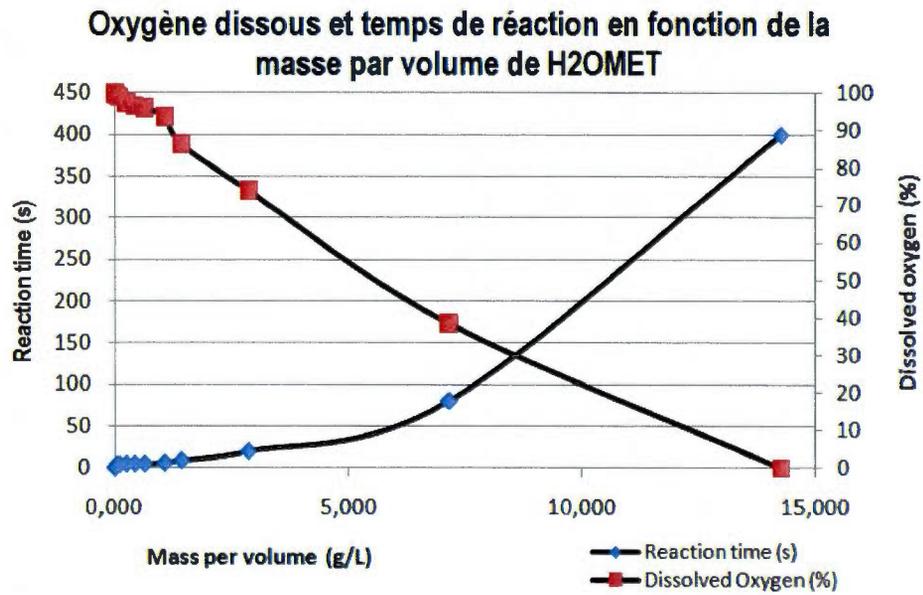


Figure 2-4 - Oxygène dissous et temps de réaction du H2OMET selon la masse de H2OMET par volume d'eau.

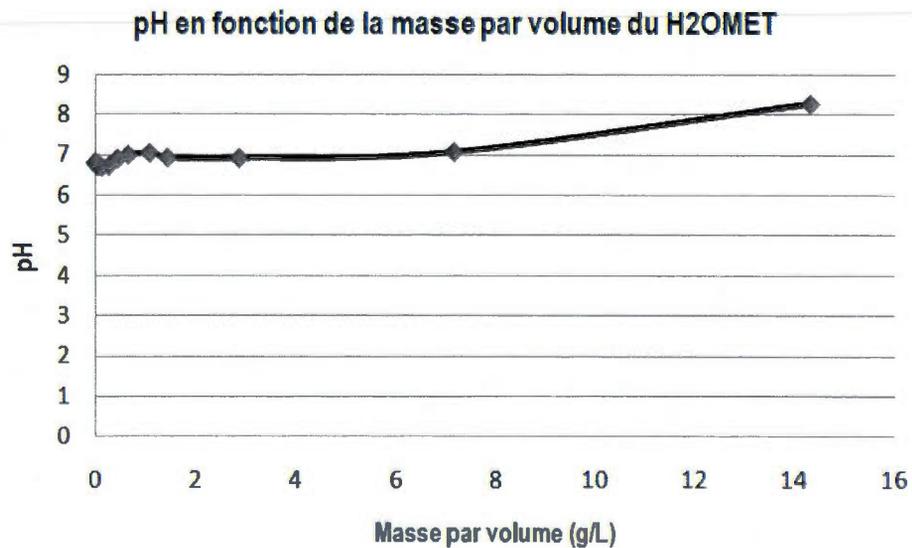
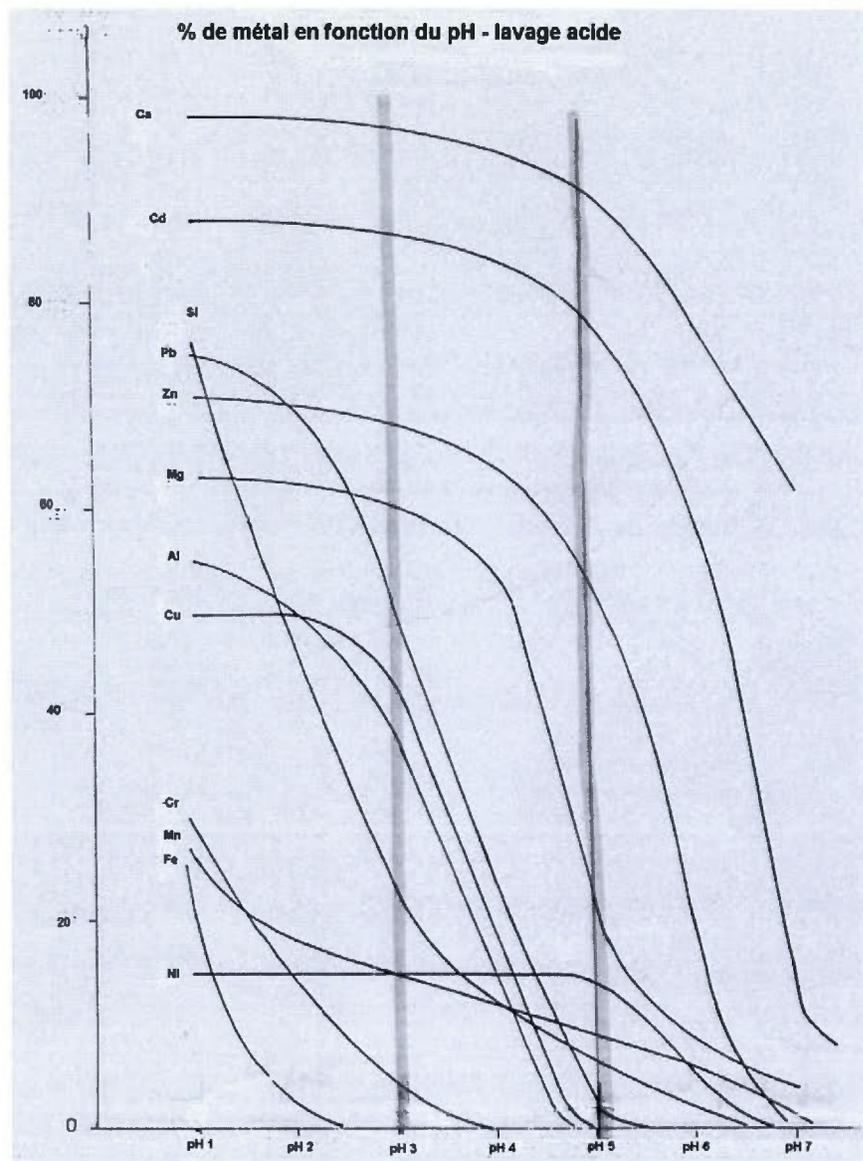


Figure 2-5 - pH du H2OMET en solution aqueuse selon la masse de H2OMET par volume d'eau.



## 2.3 Fondements et mise sur pied *ex situ* de barrières réactives perméables

### 2.3.1 Montage

Le montage employé pour la simulation *ex situ* d'une barrière réactive perméable recrée un gradient hydraulique naturel. Aucune pompe péristaltique n'est employée. Toutefois, ce montage a quelques désavantages. Si la conductivité hydraulique de la barrière est peu élevée, de l'ordre de  $10^{-4}$  cm/s et moins, le montage peut stagner pendant 2 semaines et plus. Cependant, avec des conductivités hydrauliques près de la valeur d'un sable grossier à fin, le montage peut s'écouler en moins d'une semaine. Les volumes employés sont tout de même importants, ce qui fait en sorte que les barrières sont saturées pendant une période de temps prolongée. Ceci est bénéfique pour l'expérience, puisque nous devons atteindre un point où le milieu aqueux est anoxique. Pour faciliter le transfert de l'eau au travers de la colonne, un erlenmeyer de 4 litres a été utilisé.

Les travaux utilisant cette méthodologie se sont étalés sur une période de 10 mois. Certaines expériences ont pris près d'un mois et demi à compléter. De plus, de nombreuses barrières ont été écartées, puisque la durée des expériences était trop longue. Lorsque les temps de transit sont trop longs, des précipités ainsi que des minéraux se forment, ce qui a pour effet de fausser les données. Les précipités ont été analysés en diffraction aux rayons X et étaient des sels et des carbonates de zinc et de cuivre. On a retrouvé de la smithsonite ( $ZnCO_3$ ) et de la malachite ( $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ ). Dans les expériences avec des temps de transport raisonnables (de l'ordre de 3 jours à 1 semaine), aucuns précipités n'avaient le temps de se former et le cuivre et le zinc étaient facilement fixés dans les barrières.

Les fluctuations de la nappe phréatique ont été simulées en procédant à des expériences multiples avec les mêmes barrières. Ce procédé a pour but d'évaluer la résistance aux intempéries et aux battements de la nappe des barrières réactives perméables. Pour ce faire, nous procédons par des moments où la barrière réactive

perméable est complètement saturée. Cette période est suivie par des moments où elle devient presque sèche. Ce procédé simule ainsi un passage de la zone saturée à la zone vadose. Puisque les capacités des barrières réactives perméables à fixer les contaminants en milieu anoxique sont évalués, ceci la plonge par la suite en milieu oxydant. Cette technique a permis d'évaluer si les barrières relâchaient certains éléments qui avaient été fixés préalablement. La figure 2-7 illustre la relation entre la conductivité hydraulique d'un sol et sa granulométrie.

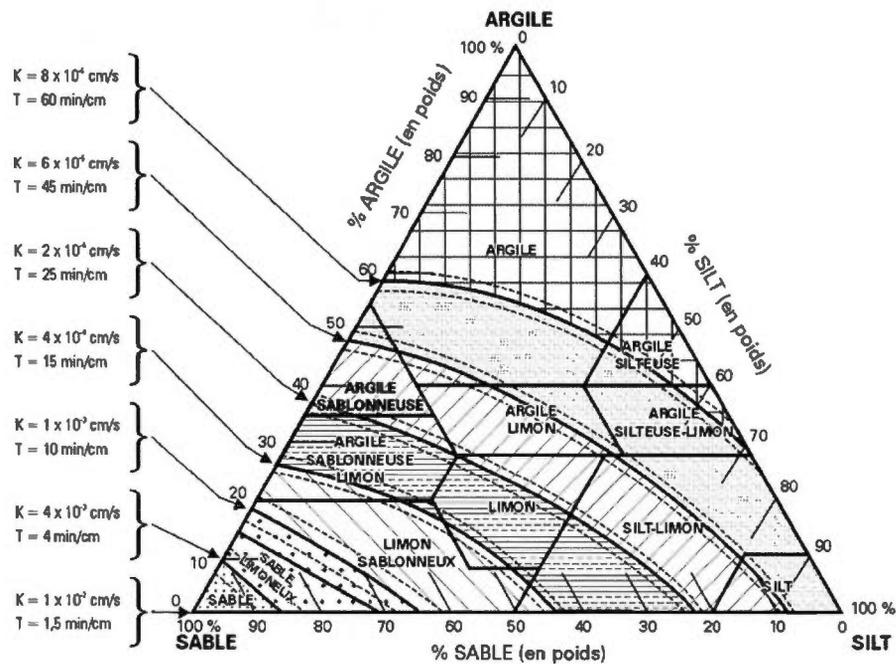


Figure 2-5 - Diagramme ternaire de la conductivité hydraulique selon la granulométrie (Tiré du site web du MDDEP, 2010).

### 2.3.2 Fonctionnement d'une BRP

Il a été décidé d'employer et de modifier la technologie des barrières réactives perméables pour plusieurs raisons. Elles sont une méthode de décontamination à long terme, efficace, et généralement moins coûteuse que le « pump and treat » ou encore

une excavation. Les barrières réactives perméables demandent généralement un traitement de la source active de contamination. Par contre, les contaminants que nous avons isolés pour notre projet, notamment l'arsenic, sont fréquemment des contaminants d'origine naturelle. Au Bengale, la contamination est due à la météorisation de la géologie et de la forte érosion de l'Himalaya. Dans un contexte où la source de contamination ne peut être éliminée, la barrière réactive perméable est la seule option viable pour une décontamination des eaux souterraines. Les barrières réactives perméables ont plusieurs variantes. L'une d'elles est la barrière Waterloo, telle qu'illustrée à la figure 2-8. L'option de la barrière réactive perméable utilisant une bande de matériel linéaire a été retenue. Dans un contexte de contamination à grande échelle, où les eaux souterraines sont utilisées abondamment dans un but d'irrigation, il est essentiel de ne pas altérer leur flux. Or, la barrière Waterloo ne permet pas ceci, elle agit plutôt comme un entonnoir qui dévie le flux des eaux souterraines et le ralentit considérablement. De plus, il y a également un danger que le panache de contamination contourne l'entonnoir. Nous avons fait des modélisations numériques pour évaluer la géométrie et les conductivités hydrauliques optimales qui seront présentées un peu plus loin dans le présent document.

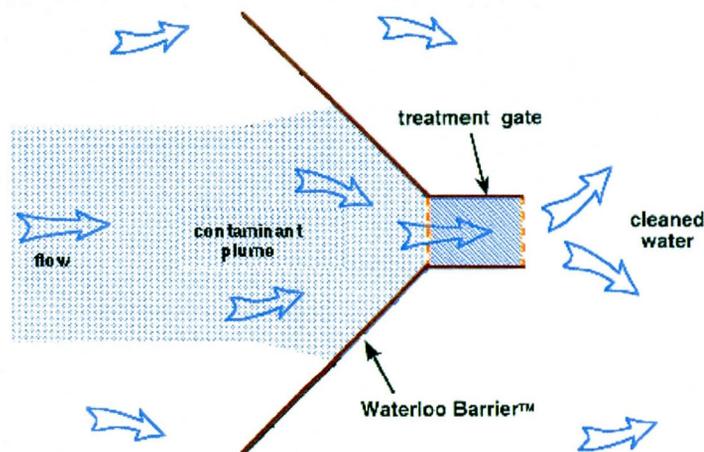


Figure 2-6 - Barrière Waterloo de type "Funnel and Gate" (Tiré du site web de l'OCETA, 2010).

### 2.3.3 Concentrations et matériaux contaminants

Les barrières réactives perméables ont toutes été soumises au même traitement. Nous avons contaminé 4 L d'eau avec de l'arsenic, du sélénium, du chrome, du zinc, du cuivre et du plomb. Le sélénium a été écarté des contaminants employés relativement tôt puisque les résultats n'étaient pas bons. Nous avons tenté d'atteindre une concentration de 10 mg/L pour chaque contaminant. Pour déterminer la masse de contaminant nécessaire nous avons employé la formule suivante :

$$\text{Conc.} \times \text{Volume} \times \left[ \frac{1}{1 - \left( \frac{\text{Masse moléculaire} - \text{Masse molaire de l'élément}}{\text{Masse moléculaire}} \right)} \right]$$

Il a été assumé que la solubilité de chaque sel employé était parfaite et que l'activité de chaque élément était égal à sa concentration. Ceci donne les résultats que qui sont exposés dans les prochaines sections, c'est-à-dire que les eaux contaminées de départ ont des concentrations qui varient et qui ne sont pas de 10 mg/L. L'eau utilisée pour des fins de dilution était l'eau de l'aqueduc de la ville de Montréal, en provenance du fleuve St-Laurent. Cette eau est légèrement chlorée, relativement riche

en sels, mais ne contient pas de fluor. De l'eau distillée n'a pas été utilisée puisqu'il n'était pas désirable que l'eau soit trop agressive. Il fallait avoir une eau qui se rapproche le plus possible de la composition d'une eau souterraine naturelle. Également, nombreux chlorures ont été utilisés dans la contamination des eaux. L'impact du chlore de l'eau de l'aqueduc de la ville de Montréal n'a donc pas d'importance.

## **2.4 Montages en colonne**

Les travaux préliminaires de cette recherche ont fait ressortir la nécessité d'élaborer une méthodologie pour tester une technologie servant à fixer les métaux et les métalloïdes en milieu aqueux. Nous avons retenu une variante modifiée, mais plutôt fidèle, d'une expérience en colonne telle que décrite par Gavaskar et al (1998).

### *2.4.1 Simulation des écoulements en colonne*

Les colonnes employées mesuraient 8 cm de diamètre et 80 cm de longueur. 10 à 20 cm des colonnes était rempli par les matériaux à l'essai pour être employés comme barrière réactive perméable. 60 à 70 cm des colonnes étaient remplis de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ) stérile. En milieu naturel, il est fort possible que les sols seraient composés d'une portion de particules fines et que le milieu naturel impacterait l'efficacité de la BRP. Il serait possible d'induire un facteur de retard, ou encore de fixer des métaux et métalloïdes dissous. Il est certain que cette méthode n'est pas le reflet exact de la réalité, mais il donne une bonne indication de l'efficacité potentielle d'une telle technologie, mais aussi d'un milieu plutôt défavorable. Ainsi, il est probable que la méthode serait plus efficace en milieu naturel puisque le sable de silice n'a aucune interaction avec le milieu. L'eau était amenée à la colonne par gravité. De l'eau distillée fournie par l'UQAM a été utilisée pour effectuer les dissolutions des sels. Le pH de cette eau variait légèrement, mais demeurait généralement à proximité d'un pH de 6. Le volume du réservoir était de 4 L et chaque passage dans les colonnes utilisait

le volume maximal du réservoir. Les traitements ont pris en moyenne plus d'un mois, parfois deux à effectuer. Pour réaliser le plus grand nombre d'expériences et varier les compositions, aucunes répétitions de compositions de barrières identiques n'ont été effectuées. Malgré la présence de quelques erreurs de manipulation, qui ont donné des concentrations de départ inférieures au niveau souhaité, les résultats sont constants et fiables. La simplicité du montage, tel qu'illustré à la figure 2-9, minimise les variations possibles et limite au maximum les possibilités que le montage fausse les données. L'absence de matrice fine dans les sols de la colonne rend potentiellement l'expérience plus rigoureuse que des tests *in situ* l'auraient été. Enfin, toutes les expériences ayant été effectuées avec l' $H_2O_{MET}$  en témoin, c'est-à-dire sans aucun ajout, n'ont pas été concluantes, la BRP formant systématiquement une cuirasse d'oxydes de fer imperméable. Les tableaux 2-3 et 2-4 montrent les paramètres physicochimiques du résidu QiT et du  $H_2O_{MET}$  tel qu'illustré aux figures 2-3 à 2-5 pour la caractérisation des matériaux.

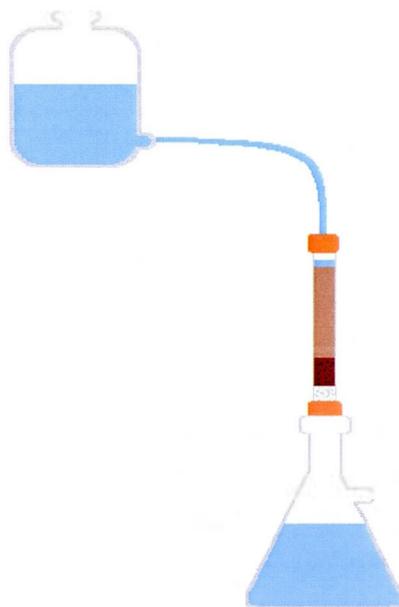


Figure 2-9 - Montage en colonne. Réservoir au-dessus de la colonne.

Tableau 2-3 - Propriétés physicochimiques du résidu QIT.

Résidu QIT

Volume: 700 mL

Masse (g)	Masse/Volume (g/L)	pH	Potentiel d'oxydoréduction (mV)	%O <sub>2</sub>	Conductivité électrique (µS)	Solides totaux dissous (mg/L)
0	0,000	6,86	27,7	68	12	6
0,003	0,004	7,76	7,7	95,9	11	5
0,007	0,010	7,8	1,2	96	12	6
0,027	0,039	9,03	-47	96	37	16
0,044	0,063	9,85	-74	96	57	26
0,1	0,143	10,1	-89,8	75,7	60	30
0,25	0,357	10,7	-114	88,4	190	95
0,5	0,714	11	-150	92,1	362	182
1	1,429	11,3	-198	91,6	636	319
2	2,857	11,5	-237	92,7	1110	558
3	4,286	11,7	-255	93	1650	835
4	5,714	11,8	-260,8	93,8	2230	1130
5	7,143	11,9	-267	94,2	2790	1410

Tableau 2-4 - Propriétés physicochimiques du HZOMET.

HZOMET

Volume: 700 mL

Masse (g)	Masse/Volume (g/L)	pH	Potentiel d'oxydoréduction (mV)	%O <sub>2</sub>	Conductivité électrique (µS)	Solides totaux dissous (mg/L)	Temps (s)
0	0,000	6,83	4,5	99,7	11	6	0
0,002	0,003	6,79	1,8	99,8	11	5	1
0,017	0,024	6,75	0,4	99,8	11	5	2
0,035	0,050	6,74	-1,4	99,2	11	5	4
0,075	0,107	6,71	-3,2	98,9	11	5	4
0,175	0,250	6,73	-35,4	97,4	11	6	5
0,3	0,429	6,91	-71,5	96,5	12	6	5
0,45	0,643	7,01	-80,7	95,9	12	6	5
0,75	1,071	7,06	-104	93,6	12	6	6
1	1,429	6,94	-108	86,3	12	6	9
2	2,857	6,93	-118,5	74	12	6	20
5	7,143	7,08	-138,8	38,6	12	6	80
10	14,286	8,26	-505,9	0	15	7	400

## **CHAPITRE III**

### **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

Le véritable travail de recherche de ce mémoire était de mettre sur pied une technique de décontamination innovante. Cette technique fait appel à des concepts d'hydrogéologie et d'écologie industrielle. D'une part, cette technique utilise la technologie des barrières réactives perméables, technologie qui a fait ses preuves. D'autre part, elle favorise un processus de revalorisation d'un résidu minier qui n'a pas encore été employé comme décontaminant dans un contexte de contamination inorganique.

#### **3.1 Compositions et résultats**

##### *3.1.1 Compositions et matériaux potentiellement utiles*

Parmi les barrières constituées, plusieurs facteurs ont été analysés. Les barrières ont été installées afin de déterminer leur durée de vie, leur perméabilité optimale, leur potentiel de décontamination et finalement, quels matériaux peuvent rehausser leur capacité de décontamination à long terme. Au total, un résidu riche en magnétite issu de résidus miniers, un produit synthétique et commercialisé, du sable de silice, de la

sciure de bois, du gypse broyé et de la calcite broyée ont été employés dans les barrières.

**Tableau 2-1 - Résultats de la lixiviation et du contenu en métaux toxiques des 2 principaux constituants des barrières réactives perméables.**

	Concentrations (mg/L) H <sub>2</sub> O <sub>MET</sub>				Concentrations (mg/L) résidu QiT			
	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb
CTEU-9	<0,035	<0,035	0,025	<0,1	<0,035	<0,035	0,04	<0,1
SPLP	<0,035	<0,035	<0,02	<0,1	<0,035	<0,035	<0,02	<0,1
TCLP	<0,035	<0,035	<0,02	<0,1	<0,035	<0,035	<0,02	<0,1
Métaux totaux	16,04	0,53	0,31	<0,1	10,98	39,92	0,44	15,7

Le résidu minier de QiT est composé principalement d'hématite, de magnétite et de portlandite. Le tableau 2-1 illustre les résultats des essais de lixiviation effectués sur le résidu QiT et sur le H<sub>2</sub>O<sub>MET</sub>. Les figures 3-1, 3-3, 3-5 et 3-6 illustrent la forme des particules du résidu de QiT, notamment des feuillettes de portlandite, les tétraèdres de magnétite, et les sphères d'hématite. Il semble que la portlandite est un sous-produit résiduel de la transformation de l'ilménite en pigment blanc à l'usine QIT-FerTitane, qui utiliserait ce produit comme laitier. Certaines images montrent la goethite ou encore l'amakinite. En l'absence de données sur l'hydrogène et sur la spéciation du fer il est impossible de les différencier. De plus, ces minéraux apparaissent lorsque le résidu a été en milieu aqueux, après séchage. Une particule d'hématite a un aspect plutôt particulier dans les images qui suivent. On y aperçoit que la particule est striée. La majorité des particules d'hématite sont parfaitement sphériques, ce qui nous porte à croire que ces particules ont été refondues dans le processus de séparation chimique et/ou mécanique employé à l'usine de transformation. On y retrouve des particules tétraédriques, qui sont vraisemblablement des particules de magnétite. Par contre, l'analyse d'une particule aux rayons X a montré un contenu 3 fois plus élevé en fer qu'en oxygène, donnant une formule du type Fe<sub>3</sub>O. Cependant, le diffractomètre à rayons X n'a jamais détecté ce type de minéral. De plus, la cristallographie de la particule rappelle la

cristallographie cubique, en spinelle et tétraédrique de la magnétite. Les tableaux 3-2 et 3-3 indiquent les mesures effectuées à l'aide de la sonde à rayons X du microscope électronique à balayage. Les particules de magnétite étaient particulièrement difficiles à observer malgré leur abondance. Étant donné leur magnétisme, elle s'enfuyait de la sonde du MEB.

Tableau 2-2 - Composition atomique d'une particule de portlandite issue du résidu minier.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.15	08.83
<i>OK</i>	33.87	54.13
<i>CaK</i>	48.04	30.65
<i>FeK</i>	13.94	06.38
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

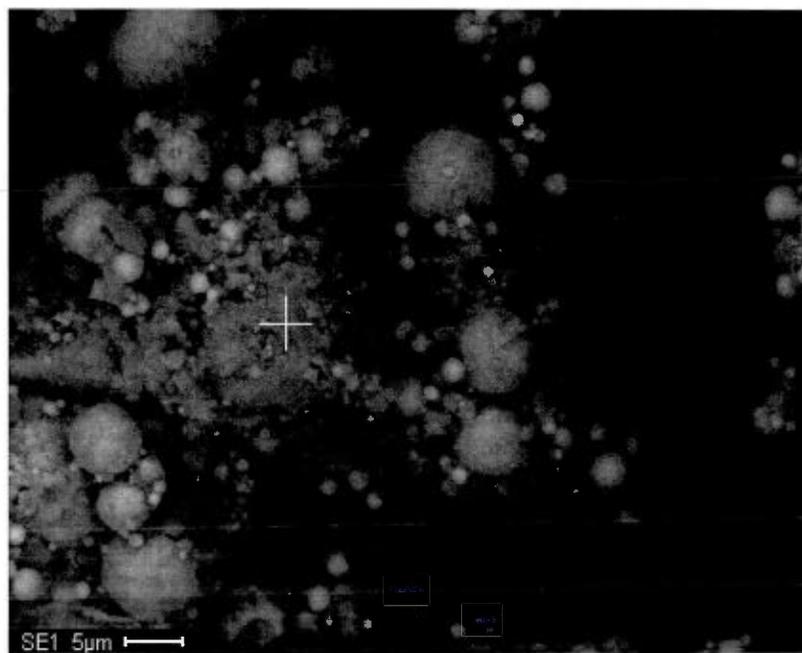


Figure 2-1- Zoom et analyse d'une particule de portlandite.

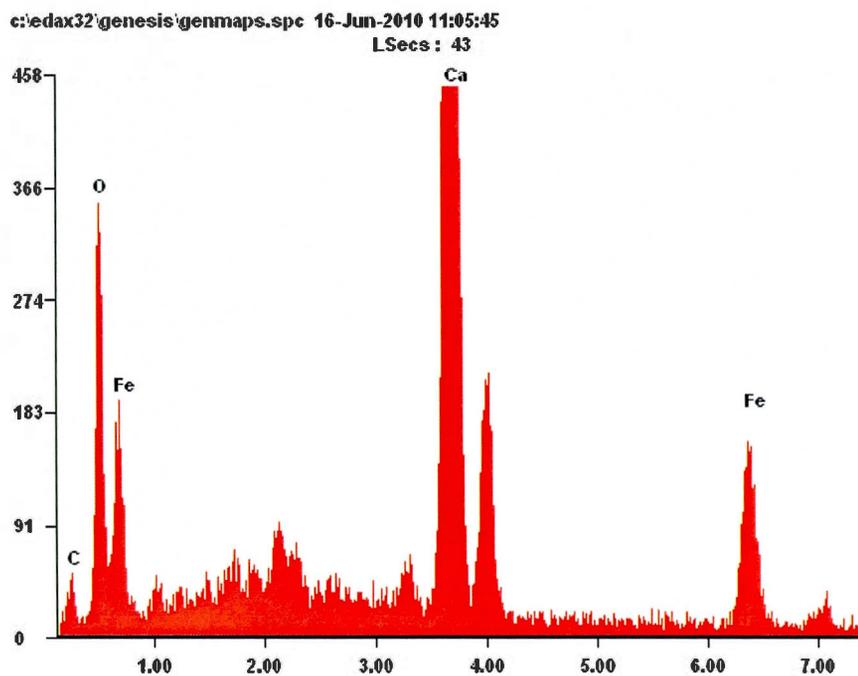


Figure 2-2 - Spectre rayons X d'une particule de portlandite.

Tableau 2-3 - Composition atomique d'une particule de goethite ou d'amakinite.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	34.15	64.41
<i>FeL</i>	65.85	35.59
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

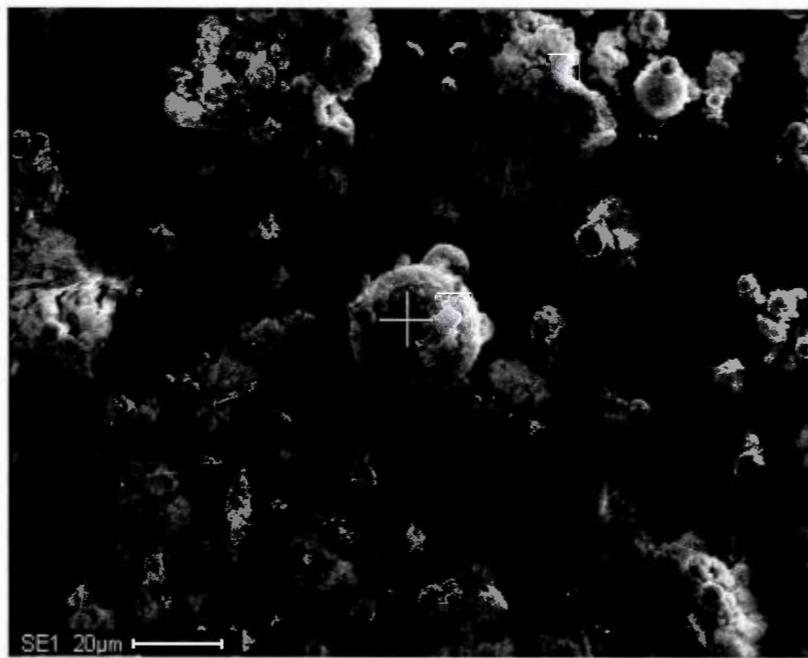


Figure 2-3 - Zoom et analyses d'une particule de goethite ou d'amakinite.

c:\edax32\genesis\genmaps.spc 16-Jun-2010 11:15:03  
LSeccs : 42

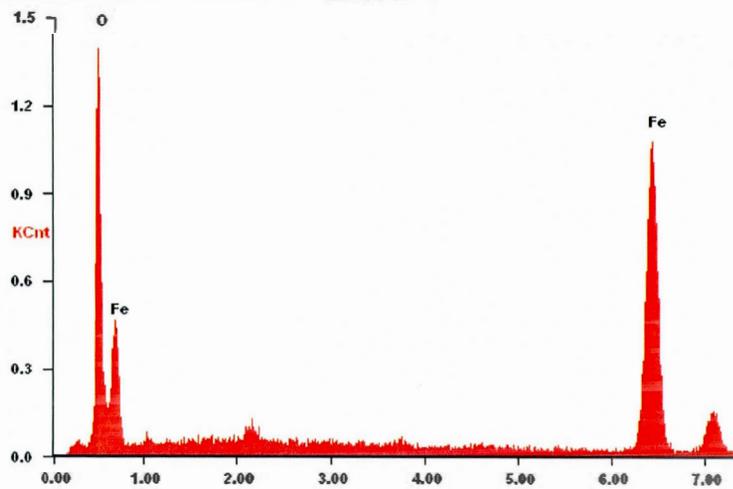


Figure 2-4 - Spectre rayons X d'une particule de goethite ou d'amakinite.

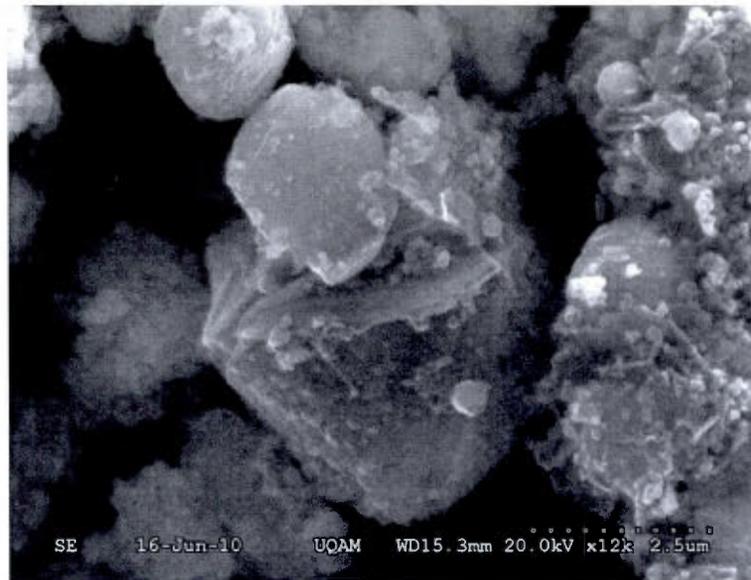


Figure 2-5 - Image au microscope à balayage d'une particule de magnétite en tétraèdre.



Figure 2-6 - Image au microscope électronique à balayage d'une particule d'hématite.

Le  $H_2O_{MET}$  a été utilisé comme produit de référence avec le résidu minier de QIT. Le  $H_2O_{MET}$  est composé à 99,9% de poussières nanométriques de fer métallique. On y retrouve quelques traces de titane, de nickel, de vanadium et de chrome. Les figures 3-7 et 3-8 illustrent la morphologie des particules, qui ressemblent à du métal déchiqueté. On observe avec les photos au microscope électronique à balayage, qu'avec la taille et la forme des particules, la surface spécifique du  $H_2O_{MET}$  est beaucoup plus élevée que celle du résidu minier de QIT. Les analyses aux rayons X et au diffractomètre ont démontré que le  $H_2O_{MET}$  est presque composé à 100% de fer métallique. Or, ce dernier est beaucoup plus réactif que ses oxydes. Ceci, à notre avis, a un impact sur la longévité potentielle de barrières composées de ces 2 constituants.

D'un côté, la forte réactivité du fer métallique et la très haute surface spécifique des particules font que le  $H_2O_{MET}$  réagit très rapidement. Ceci peut gaspiller son pouvoir décontaminant et réducteur dans un laps de temps beaucoup plus court que le résidu minier de QIT. Le  $H_2O_{MET}$  est à ce point réactif qu'il est même explosif. Il peut produire, si soumis à des chocs, des réactions d'oxydation instantanées. De plus, le  $H_2O_{MET}$  est très sensible aux acides. Lorsque soumis au test d'extraction des métaux totaux à l'aide d'eau régale, le  $H_2O_{MET}$  s'oxyde instantanément et dégage une quantité de chaleur importante. Mis en contact avec un acide faible, soit de l'acide acétique avec un pH de 4,2, il réagit moins, mais tout de même avec vigueur. Nous croyons que ce produit, malgré d'excellents résultats de décontamination, est inapproprié dans le cadre du contrôle d'une contamination de type drainage minier acide. Dans une telle situation, les pH peuvent rôder autour de 1 – 2 lorsque les résidus sont riches en pyrite et en sulfures qui se transforment en acide sulfurique. Le fer en s'oxydant tendrait à former une cuirasse et devenir pratiquement imperméable.

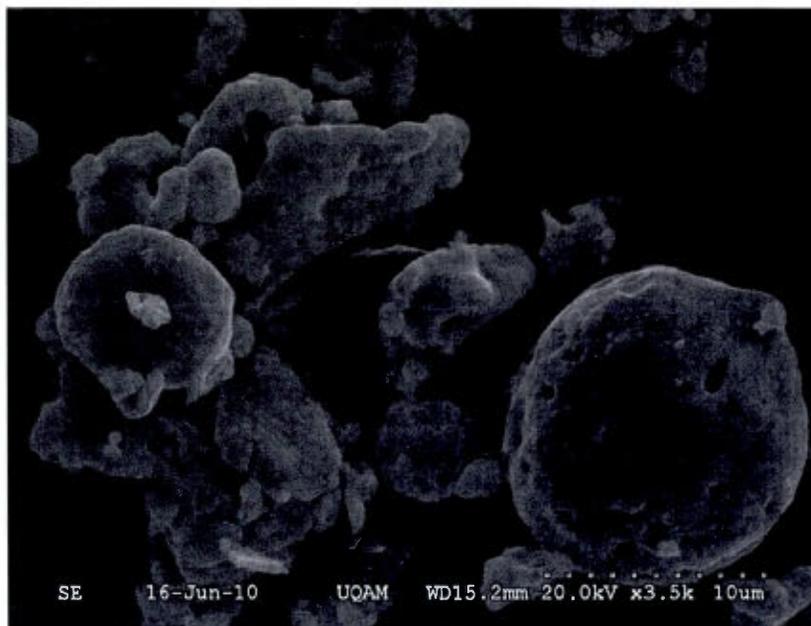


Figure 2-7 - Photo au microscope électronique à balayage du  $H_2O_{MET}$ .

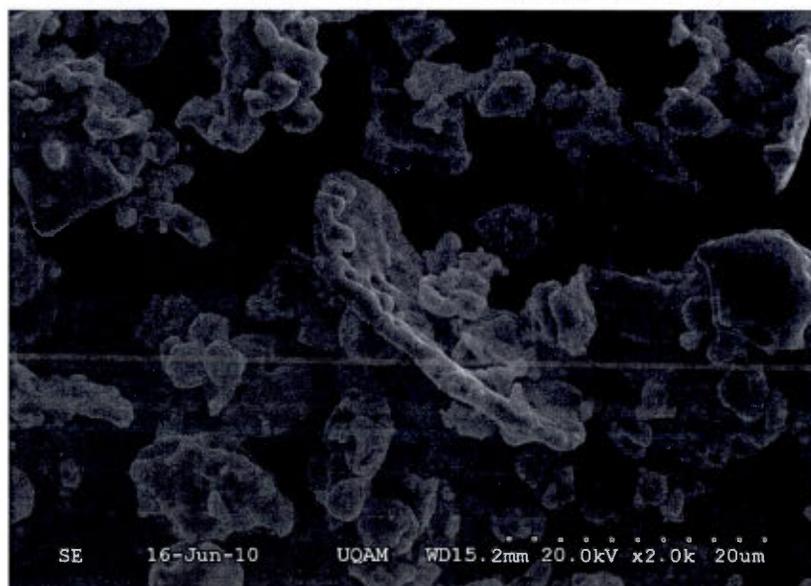


Figure 2-8 - Photo au microscope électronique à balayage du  $H_2O_{MET}$ .

Le sable de silice a été utilisé, tel que démontré à la section 3.1.4, pour augmenter la perméabilité de la barrière. Les premières barrières effectuées n'utilisaient pas de silice pour augmenter la perméabilité des barrières et ont eu pour effet d'avoir des temps de résidence excessivement élevés. L'ajout de silice a permis d'augmenter la porosité et la conductivité hydraulique des matériaux employés dans les BRP, ce qui a eu pour effet de diminuer le temps de résidence et de rendre les résultats plus près de la réalité, si la technologie devait être implantée avec des sols graveleux ou sablonneux. La silice est généralement inerte et est utilisée dans les installations hydrogéologiques comme matériel filtrant et comme barrière tampon entre le sol et la crépine des puits d'observation. C'est pour cela que nous avons employé ce matériel. De plus, la silice est très peu soluble, ce qui la rend idéale pour des opérations à long terme sans causer de danger pour la santé publique.

Dans le but de favoriser les réactions d'oxydoréduction, dans les barrières réactives perméables, des matériaux ayant un potentiel de réduction en l'absence de l'oxygène ont été employés ainsi que des matériaux ayant un pouvoir tampon puissant. Ainsi, du gypse a été utilisé pour mettre en solution des ions sulfates et de la sciure de bois comme source de matière organique. En absence d'oxygène, une série de matériaux ont un pouvoir réducteur qui peut être utilisé pour modifier le potentiel redox d'une solution aqueuse. La matière organique est la première utilisée en l'absence d'oxygène pour réduire et hydrolyser le milieu aqueux. Par la suite, en ordre, le fer ferreux et le fer ferrique sont utilisés comme réducteurs et finalement d'autres ions tels que les ions sulfates.

Finalement, nous avons étudié l'impact de la calcite broyée sur l'efficacité des barrières. La calcite broyée ne joue pas de rôle de fixation et au mieux un rôle très mineur dans les réactions d'oxydoréduction. La calcite a été employée pour protéger les eaux d'une acidification et pour protéger la barrière en agissant comme tampon. Le tableau 3-4 illustre la composition en volumes des différentes barrières développées.

Tableau 2-4 – Composition en volume des constituants des barrières réactives perméables.

	Résidu ferreux (cm <sup>3</sup> )	H2OMET (cm <sup>3</sup> )	SiO2 (cm <sup>3</sup> )	Composition des barrières			Volume approximatif (cm <sup>3</sup> )
				Sciure de bois (cm <sup>3</sup> )	Gypse broyé (cm <sup>3</sup> )	Calcite broyée (cm <sup>3</sup> )	
C1	50	-	-	50	-	-	100
C2	20	-	40	40	-	-	100
C3	-	20	40	40	-	-	100
C4	10	-	10	40	20	20	100
C5	20	-	80	-	-	-	100
C6	40	-	160	-	-	-	200

### 3.1.2 Efficacité et décontaminations

Afin d'évaluer le potentiel de décontamination et de déterminer l'efficacité des barrières réactives perméables, nous avons procédé à plusieurs analyses. Tout d'abord, les barrières réactives perméables ont été mises sur pied suivant le protocole décrit précédemment. Chaque barrière visait à évaluer un critère particulier, ou encore à améliorer l'efficacité et optimiser le procédé de décontamination. Ultiment, le but était de quantifier la méthode et à établir une marche à suivre qui soit numérique, avec des éléments prédéterminés. Ainsi, la barrière 1, dans le présent travail, est la première barrière fonctionnelle mise sur pied. Nous avons préalablement fait environ 4 barrières qui visaient à mettre au point la méthodologie. Les barrières n'ont pas été testées et ne cherchaient pas à évaluer un potentiel de décontamination. Ces barrières visaient à déterminer une méthodologie de simulation qui se rapprochait de la réalité. Généralement, les barrières n'ont pas produit de résultats, soit parce qu'un problème s'est présenté, comme pour le  $H_2O_{MET}$  qui a bloqué l'eau, ou que l'eau résultante présentait des propriétés indésirables, notamment la présence fréquente de précipitats en surface. Ces précipitations ont été analysés au DRX et ont montré qu'ils étaient constitués de calcium, de carbone et de zinc.

Un critère méthodologique a été établi pour évaluer l'efficacité de nos barrières. Tout d'abord, nous nous basons sur des calculs stœchiométriques pour nos dilutions. Cependant, l'activité de nos contaminants n'a jamais été égale à la concentration calculée. L'activité est généralement inférieure à la concentration, mais parce que notre solution de départ est seulement de l'eau minéralisée, le potentiel de mise en solution pour certains éléments était moindre qu'avec un acide fort. Par contre, pour évaluer logiquement et concrètement le potentiel réel, il est nécessaire d'utiliser une eau d'une composition similaire à une eau souterraine. Ainsi, chaque eau de départ contaminée a été échantillonnée et analysée en spectrométrie d'absorption atomique. Dans les données qui suivent, l'eau de départ est toujours nommée comme étant P0.

Chaque colonne, par ordre chronologique, a reçu un chiffre d'identification. C1 représente donc la colonne 1, la première colonne à avoir été l'objet d'une expérience. P0 représente le temps initial avant le démarrage de l'expérience, et la série qui suit, P1 à Pn, représente les passages de décontamination dans la colonne d'expérimentation. Les tableaux 3-5 à 3-8 représentent, dans un premier temps, les données brutes et, dans un second temps, les données analysées. Trois propriétés des barrières ont été déterminées avec ces résultats. D'abord, le pouvoir de décontamination et l'efficacité de chaque barrière après un passage unique a été déterminé. Ce critère nous permet donc de déterminer si la barrière est apte à retenir les contaminants et de calculer la masse de contaminant et le volume d'eau qu'une barrière est capable de décontaminer. Chaque barrière a été pesée précisément et chacune a été, après usage, étuvée pour pouvoir analyser les teneurs en contaminants dans les barrières usées. Le second critère analysé est l'efficacité après des passages multiples. Ce qui nous a permis de déterminer si une barrière saturée et contenant une certaine quantité de contaminant, était capable de poursuivre une décontamination. Ceci a un impact sur la longévité des barrières et est un critère d'efficacité pour notre méthode de décontamination. Tel que décrit précédemment, les barrières réactives perméables de nos jours sont souvent du type qu'on implante et qu'on laisse pour une période de plusieurs décennies.

Le potentiel de longévité a été évalué en utilisant le débit potentiel d'un aquifère de sable comme exemple. Pour faire un autre calcul, il suffit de reprendre les mesures, mais de modifier la valeur du débit de l'aquifère. Ces calculs se retrouvent dans le 3<sup>e</sup> chapitre. Ainsi, en connaissant la concentration de certains contaminants et le débit, nous pouvons extrapoler le flux de contaminant. En connaissant ce flux, il est possible d'établir la longévité d'une barrière en sachant la capacité de rétention d'un contaminant par unité de masse de barrière. Chaque barrière mise sur pied a été analysée en utilisant les données présentées pour établir le potentiel de longévité.

Enfin, un troisième critère d'évaluation a été établi, qui est la perte d'éléments dû au lessivage. Ceci permet d'évaluer si une barrière stoppe et conserve les contaminants plutôt que de les relâcher dans l'aquifère après avoir décontaminé. Il est possible d'observer, en analysant les données brutes, que les concentrations de départ ne sont pas uniformes ni constantes. Entre autres, la barrière C3 a des concentrations de départ qui sont toutes très basses. Il s'agit fort probablement d'erreurs de manipulations et de variation dans le pH de l'eau de départ qui fait varier la solubilité des différents sels employés. Par contre, puisque nous connaissons la valeur de départ, il est tout de même possible d'évaluer le potentiel de décontamination, la longévité d'une barrière et sa capacité à retenir les éléments et contaminants. Une analyse du lien entre chaque composition de barrière et les résultats de décontamination se trouve dans une des sections suivantes. Il s'agit toutefois d'une analyse plutôt qualitative, puisque souvent les masses de décontaminant, dans les barrières, étaient exagérées par rapport à la concentration des contaminants. Les tableaux 3-5 à 3-8 illustrent les résultats de décontamination et indiquent divers critères de performance des barrières. Ces tableaux sont illustrés aux figures 3-9 à 3-11.

**Tableau 2-5 - Résultats de décontamination des barrières réactives perméables.**

	C1		C2				C3			
	C1-P0	C1-P1	C2-P0	C2-P1	C2-P2	C2-P3	C3-P0	C3-P1	C3-P2	C3-P3
<b>As (ppb)</b>	2718	<20	3210	<20	<20	<20	3322	<20	<20	<20
<b>Cr (ppb)</b>	8169	<200	7103	<200	<200	<200	3143	<200	<200	<200
<b>Pb (ppb)</b>	8011	<100	8260	<100	<100	<100	1599	<100	165	<100
<b>Cu (ppb)</b>	10171	<35	10127	<35	<35	<35	2160	<35	38	<35
<b>Zn (ppb)</b>	10532	<35	9770	81	62	100	1841	<35	<35	<35
	C4			C5			C6			
	C4-P0	C4-P1	C4-P2	C4-P3	C5-P0	C5-P1	C5-P2	C6-P0	C6-P1	C6-P2
<b>As (ppb)</b>	9588	<20	<20	<20	7048	43,78	224,6	5647	26,4	59,82
<b>Cr (ppb)</b>	8607	<200	<200	<200	8905	<200	<200	9757	<200	<200
<b>Pb (ppb)</b>	7423	<100	<100	<100	9360	111	165	7250	<100	227
<b>Cu (ppb)</b>	9170	<35	<35	<35	9330	36	<35	9054	<35	66
<b>Zn (ppb)</b>	8188	<35	<35	<35	5924	<35	<35	9024	<35	<35

Tableau 2-6 – Efficacité des barrières à décontaminer après 1 passage.

		Décontamination, premier passage				
		$\Delta$ As (%)	$\Delta$ Cr (%)	$\Delta$ Pb (%)	$\Delta$ Cu (%)	$\Delta$ Zn (%)
BRP	C1	99,26	97,55	98,75	99,66	99,67
	C2	99,38	97,18	98,79	99,65	99,17
	C3	99,40	93,64	93,75	98,38	98,10
	C4	99,79	97,68	98,65	99,62	99,57
	C5	99,38	97,75	98,81	99,61	99,41
	C6	99,53	97,95	98,62	99,61	99,61

Tableau 2-7 – Efficacité des barrières à capturer des contaminants additionnels.

		Efficacité passages multiples				
		$\Delta$ As (%)	$\Delta$ Cr (%)	$\Delta$ Pb (%)	$\Delta$ Cu (%)	$\Delta$ Zn (%)
BRP	C2	99,38	97,18	98,79	99,65	98,98
	C3	99,40	93,64	93,75	98,38	98,10
	C4	99,79	97,68	98,65	99,62	99,57
	C5	96,81	97,75	98,24	99,62	99,41
	C6	98,94	97,95	96,87	99,27	99,61

Tableau 2-8 – Capacité des barrières à conserver les éléments après avoir été lessivé.

		Perte d'éléments				
		$\Delta$ As (%)	$\Delta$ Cr (%)	$\Delta$ Pb (%)	$\Delta$ Cu (%)	$\Delta$ Zn (%)
BRP	C2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
	C3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	C5	2,57	0,00	0,58	-0,01	0,00
	C6	0,59	0,00	1,75	0,34	0,00

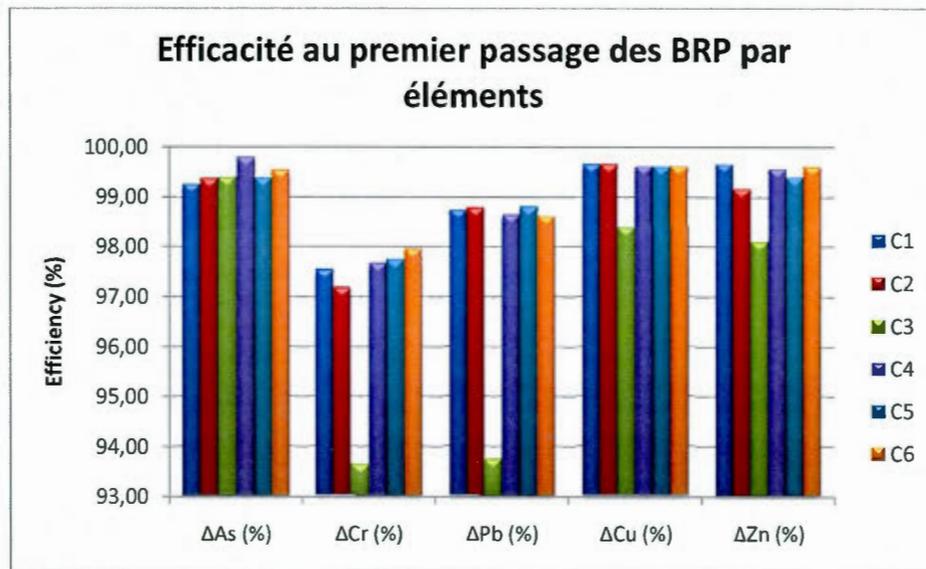


Figure 2-9 - Histogramme des décontaminations après 1 passage par barrière réactive perméable.

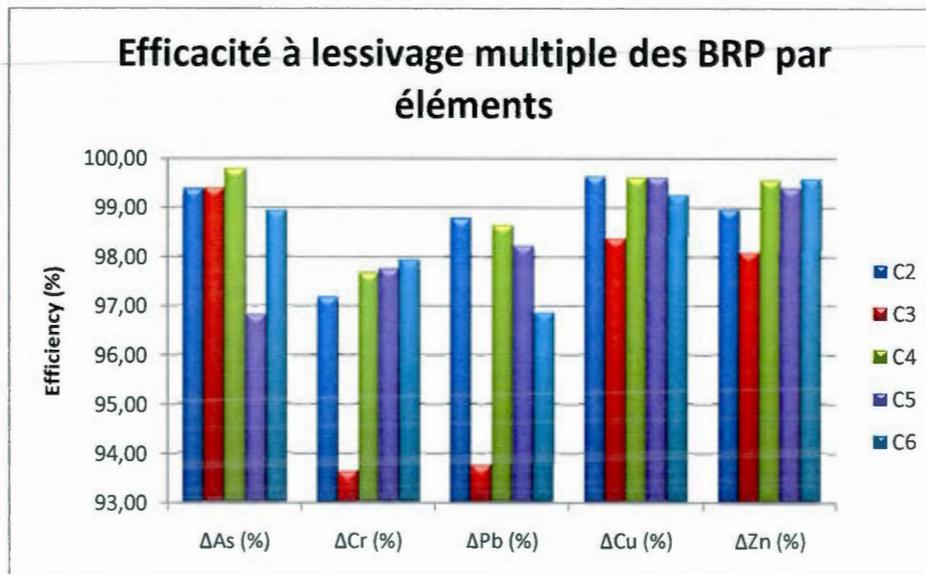


Figure 2-10 - Histogramme de la capacité à retenir les éléments après lessivage.

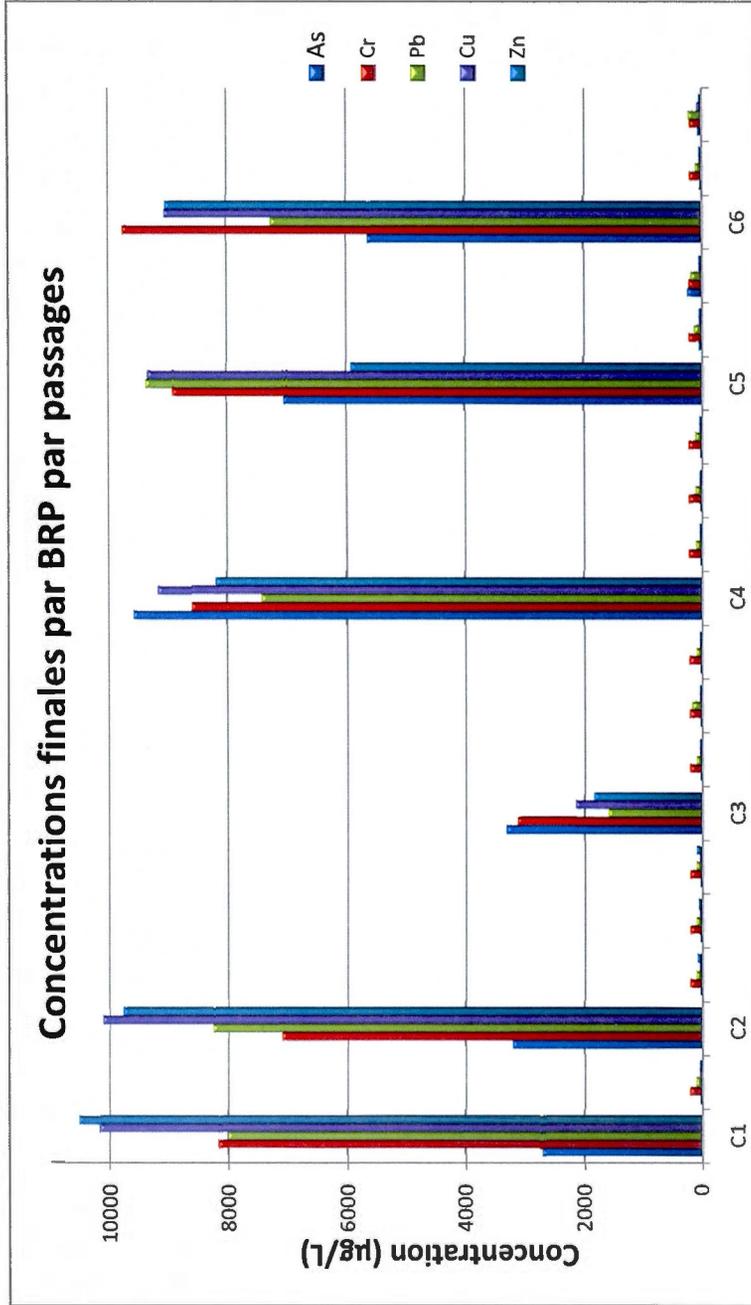


Figure 2-11 - Résultats de décontamination par élément par barrière réactive perméable.

### 3.1.3 Technologie de décontamination et barrières

Il a été possible de présenter une technologie de décontamination pour 5 métaux, notamment pour l'arsenic, selon les résultats précédents. Il a été remarqué parmi les résultats précédents que le matériau des barrières, ayant le plus d'impact sur le potentiel de décontamination est la sciure de bois. Ce résultat était celui que nous attendions pour plusieurs raisons. Le bois, en raison de sa composition exclusive en cellulose, se décompose de façon lente et prolongée, ce qui permet une hydrolyse à très long terme de l'eau contaminée. Le bois étant de nature organique, il agit comme réducteur puissant. Étant très poreux, le bois est un matériau qui nous a permis de réduire la quantité de sable de silice nécessaire. De plus, lorsqu'il est ajouté à la barrière réactive perméable, il augmente les capacités de celle-ci et diminue la quantité de matériau ferreux requis. Ceci augmente l'efficacité et la rentabilité de la technologie. Il a été observé, avec les barrières, que le gypse et la calcite ont peut-être un impact positif, mais il est difficile de l'identifier avec certitude. Avec les différentes compositions de barrières mises au point, les effets des matériaux employés lors des tests en laboratoire ont été ciblés. Cela a permis de voir le potentiel à long terme du résidu minier de QIT, la performance du résidu minier de QIT seul, la performance du  $H_2O_{MET}$ , l'effet des copeaux de bois sur la performance des barrières et la masse de contaminants pouvant être extraits par masse de matériau décontaminant. La barrière C1 étant composée de résidus miniers et de sciure de bois, le potentiel de cette combinaison a pu être observé. Il a été observé que celle-ci décontaminait facilement l'arsenic, le chrome, le plomb, le cuivre et le zinc de l'eau dans des mesures allant de 97,55% à de 99,67%. Il a été tenté d'observer si, en réduisant la quantité de résidu minier, en augmentant la porosité de la barrière et en augmentant la proportion de copeaux de bois, la barrière demeurait aussi performante. La barrière C2 était elle aussi composée de résidus miniers et de sciure de bois. Des résultats indiquant que cette combinaison est efficace pour la décontamination de

l'arsenic, du chrome, du plomb, du cuivre et du zinc de l'eau dans des mesures allant de 97,18 % à 99,65 % ont été obtenus.

Il a été entrepris, à ce moment, d'effectuer des passages de décontamination additionnels pour évaluer la résistance au lessivage des barrières réactives perméables que nous mettions en place. Des analyses de lixiviation et d'extraction des métaux ont également été effectuées. Ceci avait pour but d'étudier davantage la résistance au lessivage des barrières réactives perméables et la proportion de contaminants retenus plutôt que précipités.

Avec la barrière C2, il a été observé qu'il était possible de réduire la quantité de résidu minier et préserver sa capacité de décontamination. Ce résultat nous a permis d'abaisser le seuil de masse de contaminants par masse de décontaminant que nous tentions d'établir à ce moment. La barrière C3 a été mise au point pour évaluer, sur un pied d'égalité, le  $H_2O_{MET}$  avec une barrière composée de résidus miniers de QIT ayant démontré son efficacité. Une erreur de manipulation non détectée a fait en sorte que les concentrations de départ, de la barrière C3, étaient plus faibles que la barrière comparative, de l'ordre de 50 %. Les deux barrières, ayant à être comparées, ont atteint au premier passage la totalité des seuils de détection de l'appareil employé. Cependant, la barrière C3, à son passage P2, a relâché une petite quantité de Pb et de Cu. Ceci nous permet de conclure que le  $H_2O_{MET}$  est aussi efficace que les résidus miniers de QIT et l'inverse est également vrai.

La barrière C4 a été une tentative de trouver d'autres matériaux pouvant jouer le même rôle que la sciure de bois. Les résultats ont été tout aussi excellents que ceux des barrières C1 et C2, ce qui n'a pas permis de discréditer un des matériaux comme étant inefficace et de déterminer si ces matériaux amélioreraient les qualités des barrières réactives perméables. Il est impossible d'établir si la combinaison de résidus miniers et de copeaux de bois permettait simplement d'abaisser le seuil. Il est impossible de déterminer si la poussière de gypse et de calcite avait un quelconque

impact sur ce seuil et donc une qualité rentabilisable pour la mise au point de cette technologie de décontamination.

2 barrières qui ont été mises au point pour vérifier une donnée que nous avons acquise à ce moment et que nous ne possédions pas précédemment ont été mises au point. Le seuil de capacité de réduction par unité de masse des résidus miniers de QIT et du  $H_2O_{MET}$  était connu. Le  $H_2O_{MET}$  étant un produit commercialisé pour ce genre d'applications, nous avons préféré concentrer nos efforts sur le résidu minier. Nous avons mis au point les barrières C5 et C6 pour isoler l'effet du résidu minier et pour vérifier si le seuil mesuré était réellement valable. Le seuil concernait le volume d'eau par masse de matériau ferreux. Tel que mentionné précédemment, nous avons utilisé 4 litres d'eau contaminée pour les essais. La limite pour le résidu minier est de 4g/L. Les données de composition des barrières ont été fournies en unités de volume. La densité du résidu minier est d'environ 2,5. On peut calculer que 20 mL de résidu correspond à 50 grammes. Nous avons effectué 3 passages et avons fait passer 12 litres d'eau. L'eau qui était recirculée dans les colonnes était l'eau qui avait déjà été contaminée et décontaminée chaque passage additionnel visait à évaluer la capacité de la technologie à retenir les métaux fixés. L'eau qui était filtrée par le système avait généralement un pH de 11,8 à 12, lorsque du résidu de QiT était utilisé tandis que d'un pH d'environ 8 pour l'utilisation de  $H_2O_{MET}$ . Les expériences en colonne ont pris au départ environ 2 semaines par passage pour faire écouler entièrement quatre litres d'eau. Ces expériences, de par leur temps de résidence trop élevé, ne représentaient pas un cas applicable en pratique et ont donc été écartées. Le temps de résidence pour les colonnes était généralement de l'ordre de 5 à 8 jours. Ceci équivaut à un débit de  $10^{-2}$  à  $7 \times 10^{-3}$   $cm^3/s$ . Compte tenu de la superficie de 19,64  $cm^2$  de la colonne, les vitesses d'écoulement sont de l'ordre de  $4,71 \times 10^{-4}$  à  $3,36 \times 10^{-4}$   $cm/s$ . Le volume initial était de quatre litres, et le volume final était de l'ordre de 3,9 litres. Le potentiel d'oxydoréduction des eaux décontaminés était stable entre -185 et -210 mV pour les colonnes à base de résidu de QiT et d'environ -10 à -20 pour les colonnes à

base de  $H_2O_{MET}$ . Aucune mesure de spéciation des espèces en arsenic n'a été effectuée.

Nous avons observé, grâce aux barrières C5 et C6, que plus on passait de l'eau, plus les barrières avaient tendance à libérer les contaminants, ce qui est un effet absolument indésirable. En unités de masse et au terme d'un bilan de masse, les résultats demeurent excellents puisque plus de 98 % de la masse décontaminée est préservée. La barrière C5, ayant la même quantité de résidu minier que la barrière C1, nous avons pu observer l'efficacité de la sciure de bois et du résidu minier de façon précise. Nous savons que le résidu minier de QIT, riche en magnétite, est un excellent décontaminant. Il est encore plus efficace lorsque couplé à de la sciure de bois et il est tout aussi efficace lorsque la barrière est très poreuse. De plus, les poussières de gypse et de calcite ont probablement un effet positif sur la barrière.

Le résidu minier de QIT se compare avantageusement au  $H_2O_{MET}$ . Un des effets indésirables de l'ajout de sciure de bois et de matière organique est la possibilité que l'eau décontaminée soit odorante. L'eau issue du processus de décontamination, décrit précédemment, peut présenter des odeurs désagréables liées à la sciure de bois ou à une forte quantité de fer. L'eau issue d'une telle barrière est décontaminée, mais non potable. Le pH peut être légèrement basique, oscillant autour de 8 – 8,5, ce qui n'est pas nécessairement un problème. Un filtre au charbon activé peut corriger ce défaut sans difficulté. L'ajout d'une couche de charbon activé additionnelle, après la barrière réactive perméable, peut être une option si l'eau est considérée pour être directement consommée. Il est aussi possible que l'eau, si elle est pompée à une grande distance de la barrière réactive perméable, ait été naturellement filtrée en passant au travers d'un système naturel de filtration dans les aquifères.

Il est possible d'ajouter de la poussière de gypse et de calcite qui peuvent améliorer la longévité de la barrière. Il serait préférable d'effectuer un suivi au-delà du temps prescrit, pour le volume d'eau décontaminé qui aura passé au travers de la barrière réactive perméable, si d'autres matériaux sont ajoutés. Il faut s'assurer

d'ajouter un matériau relativement grossier et inerte, comme du sable de silice, et d'effectuer des essais au préalable pour établir une conductivité hydraulique qui fasse en sorte que la technologie fonctionne.

### 3.1.4 Perméabilité et optimisation

Pour s'assurer que la barrière réactive perméable fonctionne adéquatement, il faut que l'eau souterraine continue son chemin sans altérer sa direction. Ainsi, pour s'assurer que la barrière soit suffisamment perméable, nous avons mélangé à nos résidus du sable de silice. La granulométrie des résidus se rapproche d'un silt, à la limite d'une argile. De plus, nous avons employé des fragments de bois et d'autres matériaux. L'ajout de ces matériaux augmente la perméabilité de la barrière. La figure 3-12 illustre la progression de la conductivité hydraulique selon le contenu en sable de silice. Le résidu minier étant déjà oxydé, il pose moins de risques de créer une cuirasse, contrairement au  $H_2O_{MET}$ .

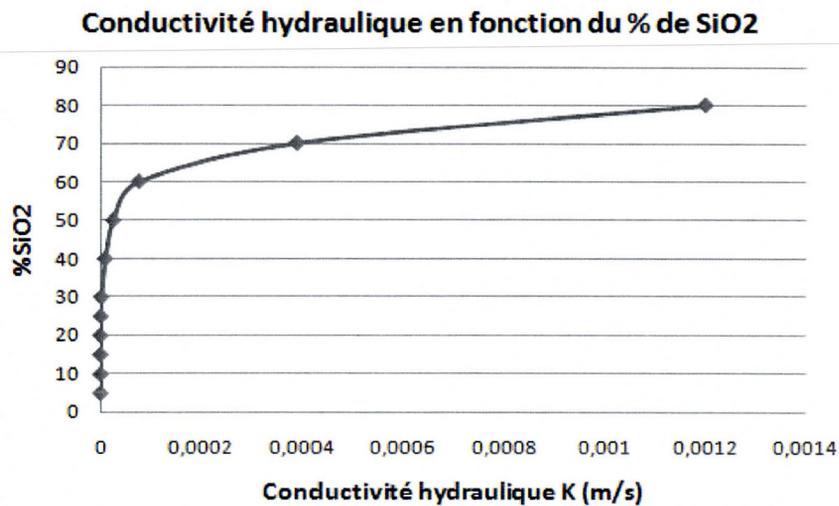


Figure 2-12 - Évolution de la conductivité hydraulique selon le contenu en sable de silice.

### 3.2 Modélisation et géométrie des BRP

Un modèle hydrogéologique a été mis au point pour évaluer les différentes géométries possibles pour une barrière réactive perméable. Le concept de barrière réactive perméable, tel que présenté précédemment, nécessite peu d'améliorations, mais la forme de la barrière peut en améliorer l'efficacité. Le but est de pouvoir réduire la conductivité hydraulique de la barrière pour augmenter la quantité de matériel décontaminant. Ceci permet de réduire la largeur de la barrière. Ainsi, le modèle a été mis au point à l'aide de Processing ModFlow v5.3. Le maillage est de 30 mailles par 30 mailles, qui font chacune 30 mètres de largeur et 30 mètres de longueur.

Le gradient hydraulique fait 10 mètres de hauteur au total, sur une longueur de 900 mètres, pour un gradient 1,1%. Le gradient s'apparente donc à un gradient naturel. La conductivité hydraulique du sol en place est de  $10^{-3}$  m/s, et la barrière réactive perméable est un horizon où la conductivité hydraulique varie. L'outil PMPATH de Processing ModFlow a été utilisé pour modéliser visuellement le parcours de l'eau et donc des contaminants transportés par advection dans l'aquifère. Les lignes équipotentielles ont été tracées, ainsi que le sens d'écoulement général en tout point. Pour bien illustrer le phénomène et l'évolution des écoulements souterrains, de nombreuses figures ont été ajoutées pour chaque cas étudié.

#### 3.2.1 Géométrie rectangulaire

Les figures 3-13 à 3-20 sont des modélisations successives faites avec des valeurs décroissantes de conductivité hydraulique associées aux barrières réactives perméables. Celles-ci sont visibles en jaune. La géométrie rectangulaire, ou perpendiculaire, est la forme généralement utilisée. On observe qu'à des conductivités hydrauliques faibles, la barrière n'a à peine besoin d'être plus large que le panache à décontaminer. À des conductivités hydrauliques plus élevées, la largeur de la barrière réactive perméable doit excéder la largeur du panache pour réussir à le

capturer. Lorsque la barrière excède la conductivité hydraulique du milieu, on observe qu'elle agit presque comme un aimant pour les eaux souterraines. La barrière de type rectangulaire semble complètement inefficace à partir d'un ratio des conductivités hydrauliques de l'ordre de 1 : 100, soit une conductivité hydraulique de  $10^{-3}$  m/s pour le sol et une conductivité hydraulique de  $10^{-5}$  m/s pour la barrière.

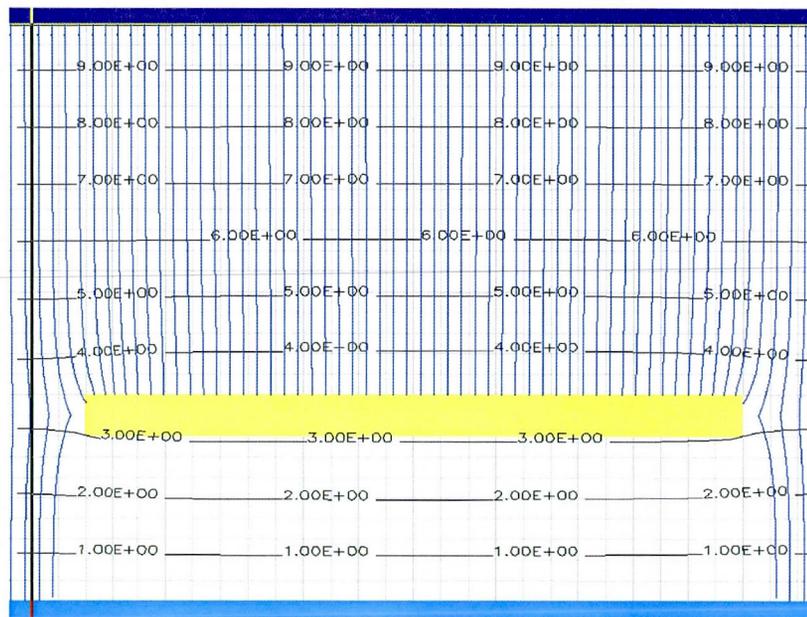


Figure 2-13 – BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 2 : 1.

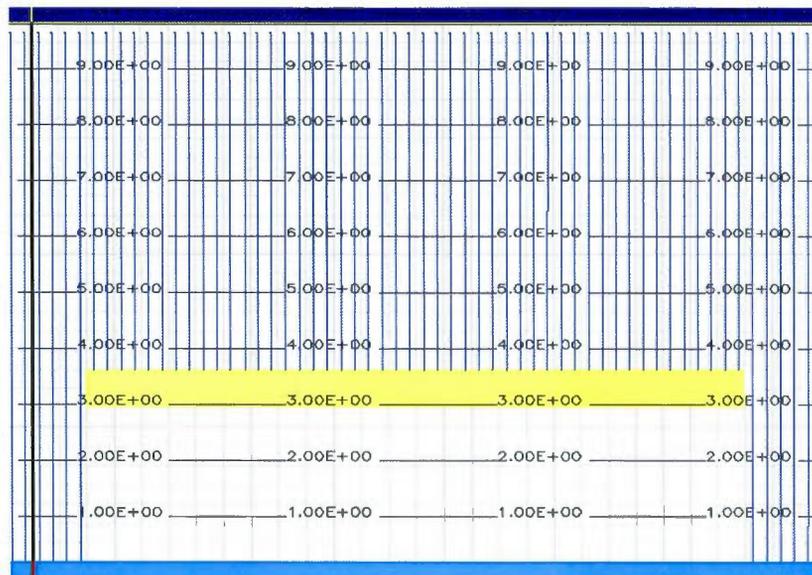


Figure 2-14 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 1.

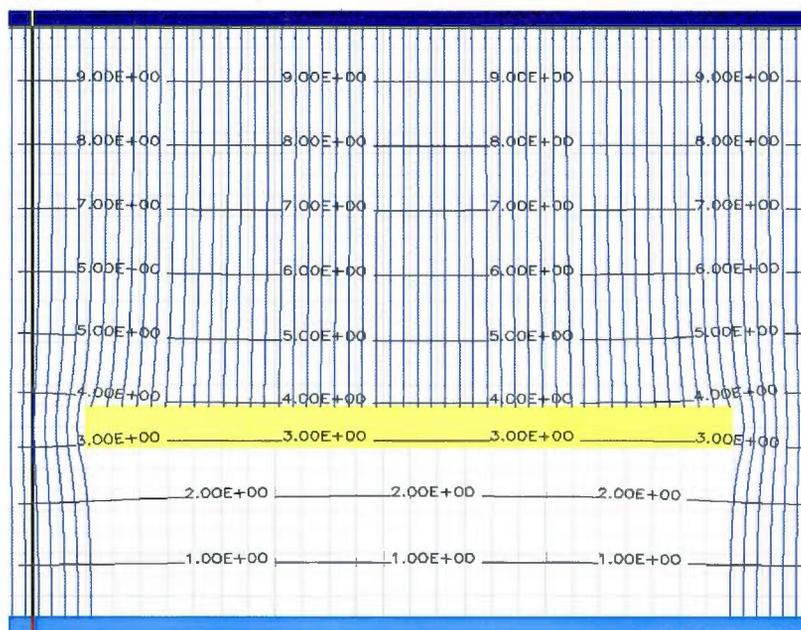


Figure 2-15 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 2.

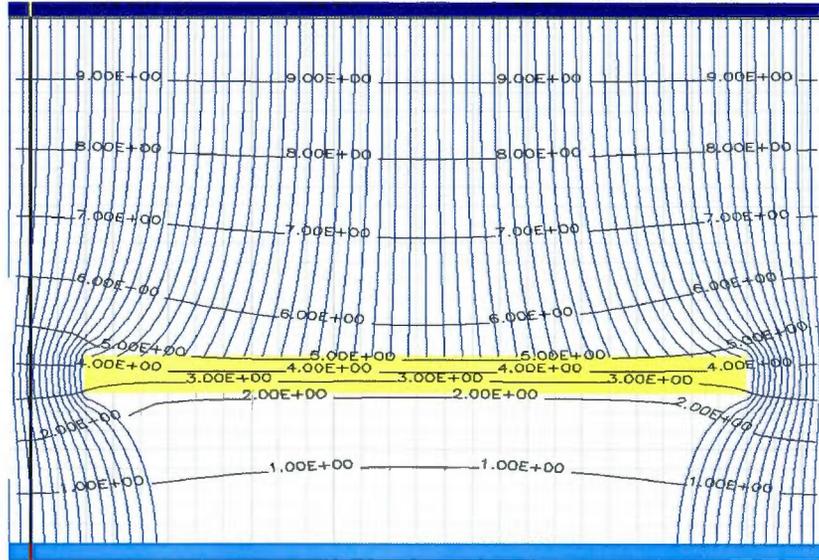


Figure 2-16 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 10.

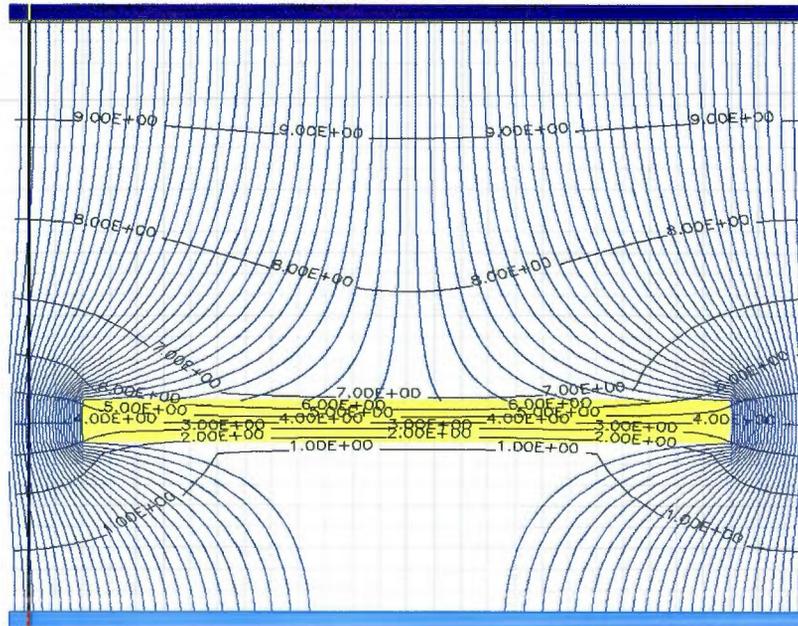


Figure 2-17 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 100.

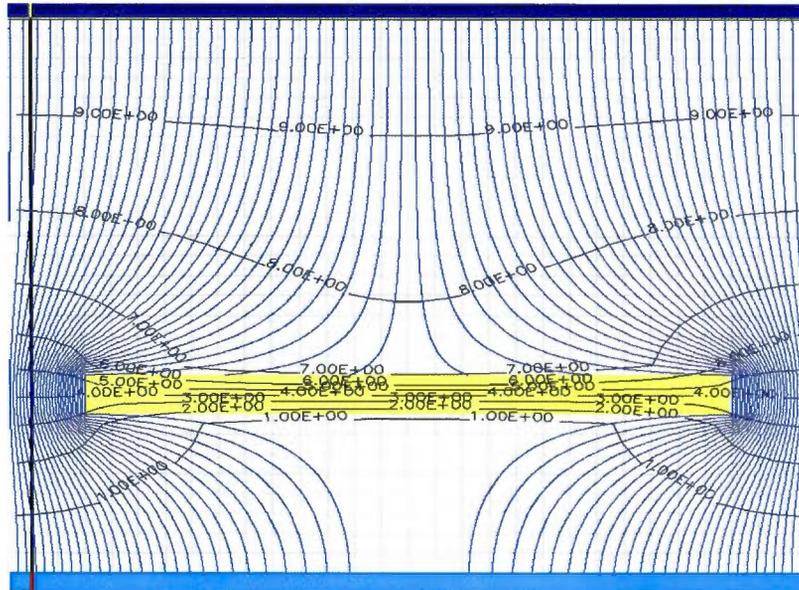


Figure 2-18 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 200.

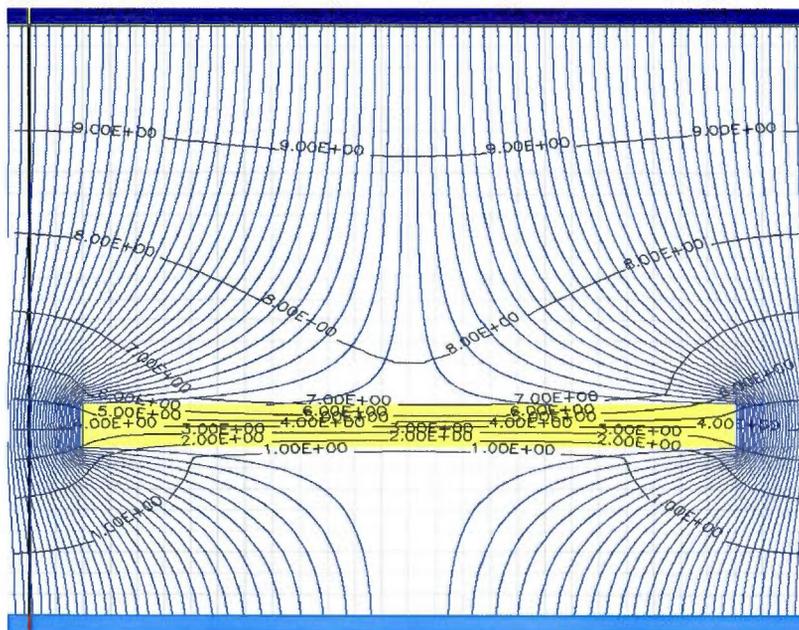


Figure 2-19 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 500.

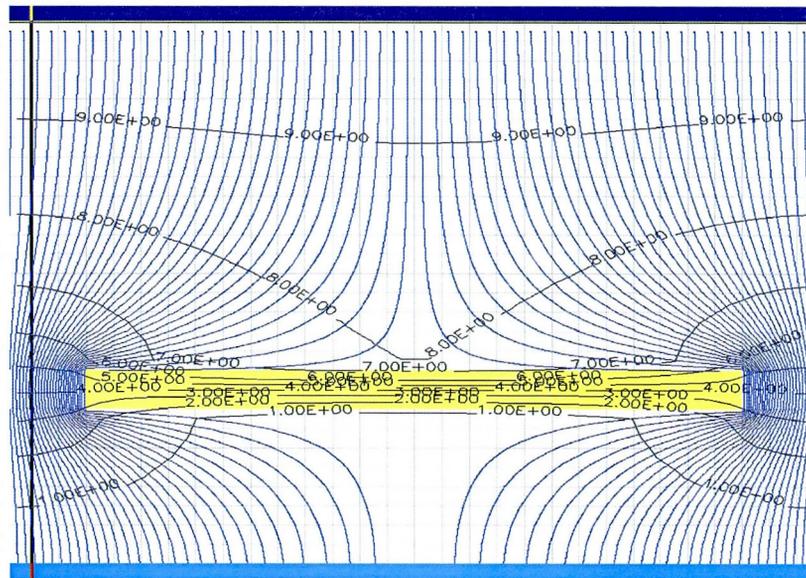


Figure 2-20 - BRP rectangulaire rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 1000.

### 3.2.2 Géométrie convexe

Les figures 3-21 à 3-28 sont des modélisations successives faites avec des valeurs décroissantes de conductivité hydraulique associées aux barrières réactives perméables. Cette section illustre la géométrie apparentée à une lentille convexe, telle qu'utilisée en optique. On observe qu'à des conductivités hydrauliques faibles, la barrière n'a à peine besoin d'être plus large que le panache à décontaminer. À des conductivités élevées, les eaux contournent la barrière plus facilement. Par contre, la barrière convexe semble plus efficace que la barrière rectangulaire, pour un ratio de 1 : 100 et c'est aussi à partir de ce point que la barrière devient largement inefficace. Cette forme de barrière est tout à fait adéquate pour une mise en place *in situ*, et pourrait être légèrement plus efficace que la barrière rectangulaire, pour une largeur équivalente. Par contre, de par sa forme, pour sa largeur, ce type de barrière utilise plus de matériel.

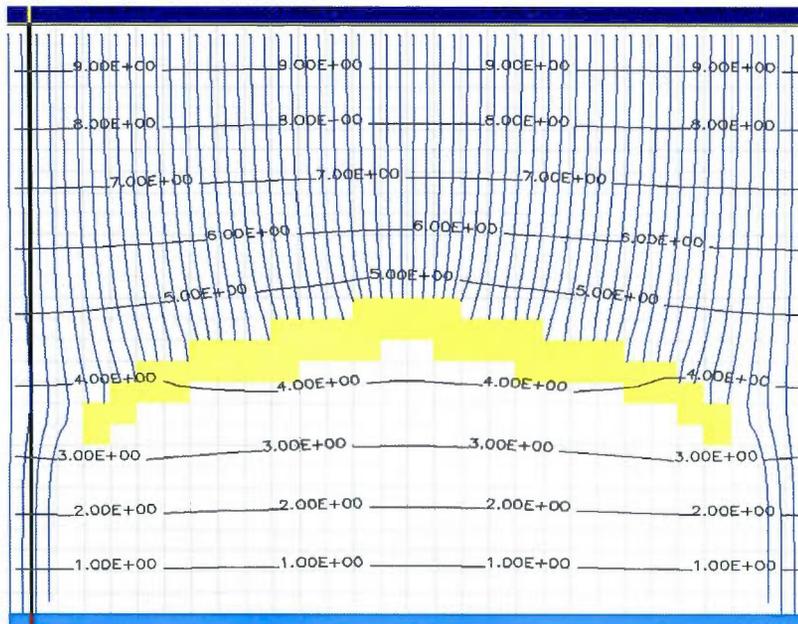


Figure 2-21 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 10 : 1.

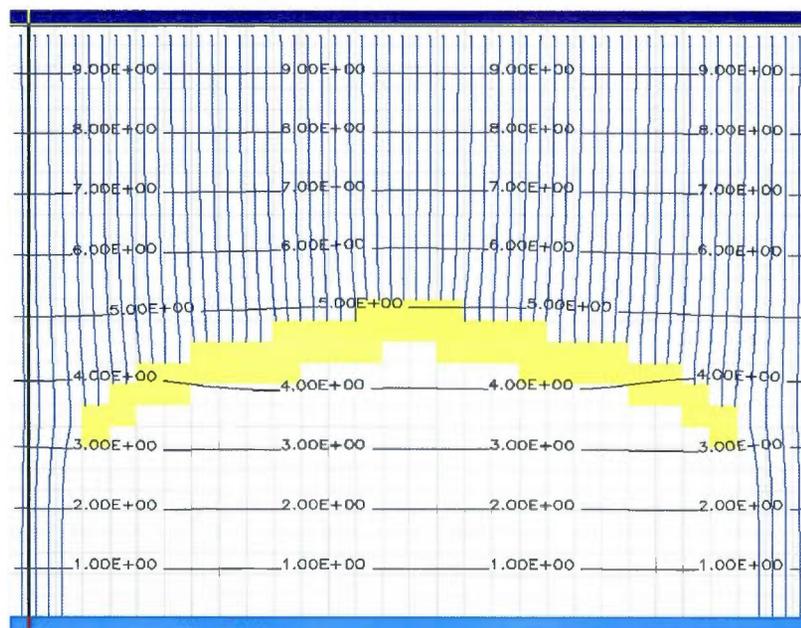


Figure 2-22 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 2 : 1.

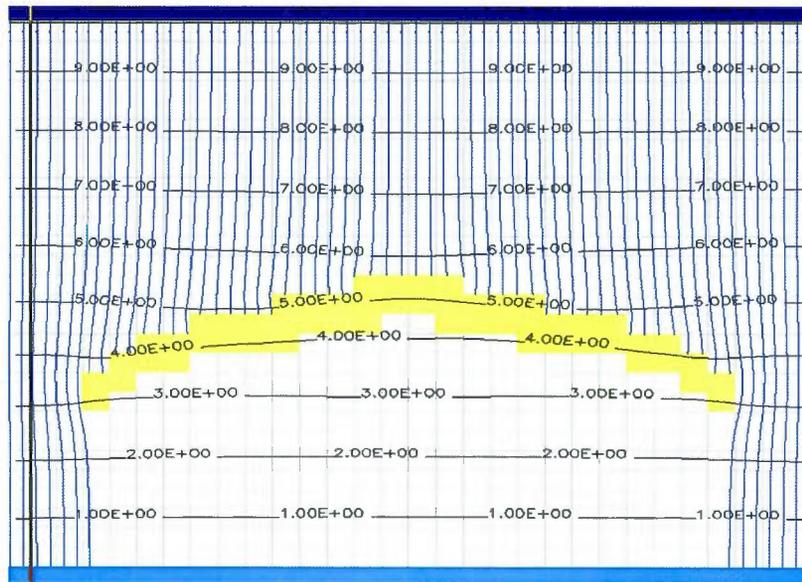


Figure 2-23 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 2.

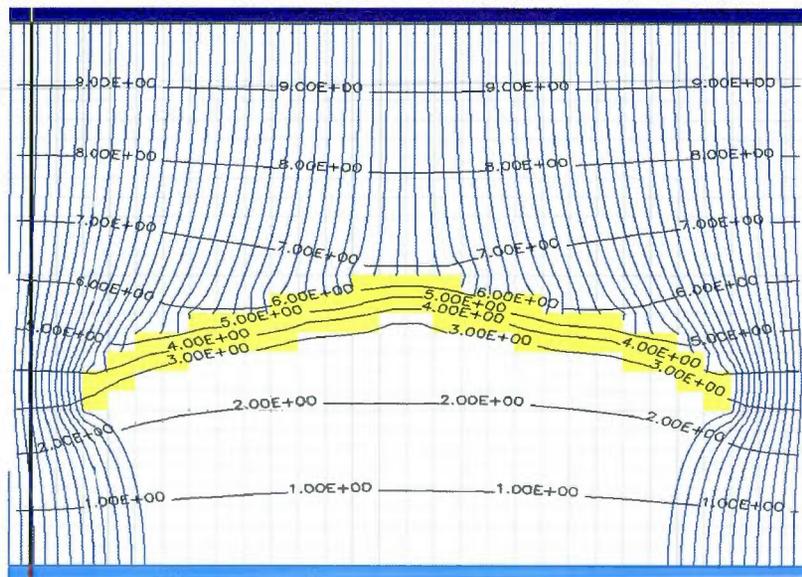


Figure 2-24 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 10.

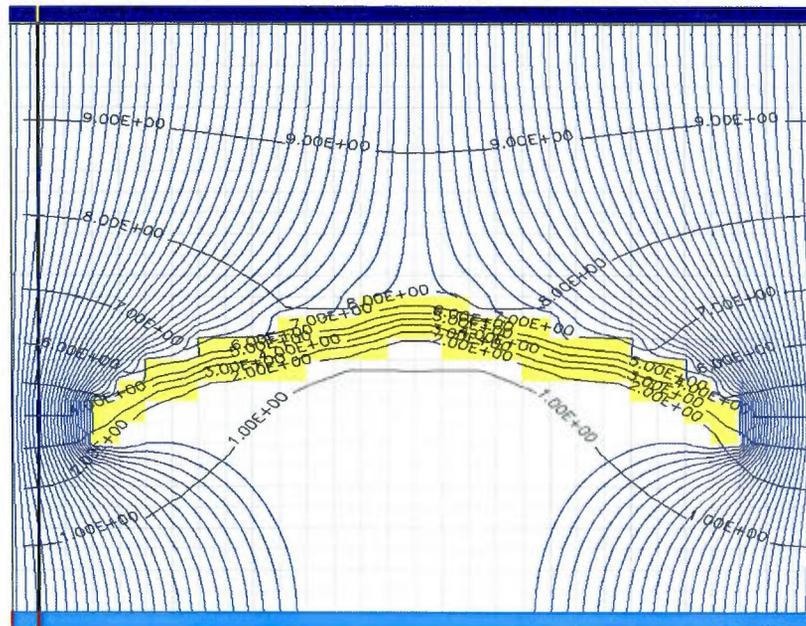


Figure 2-25 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 100.

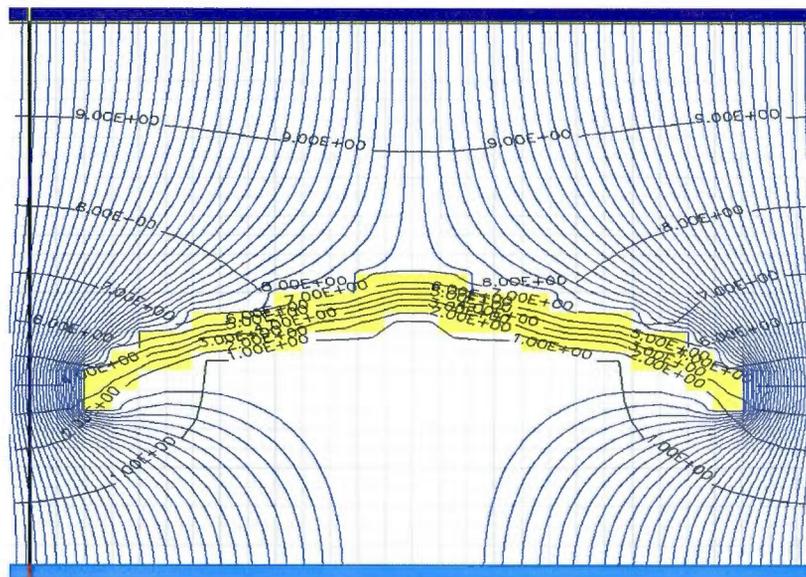


Figure 2-26 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 200.

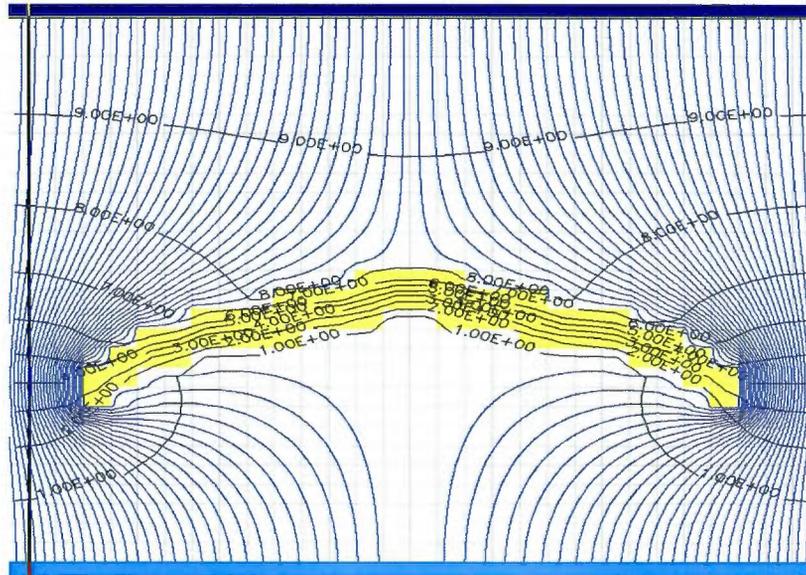


Figure 2-27 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 500.

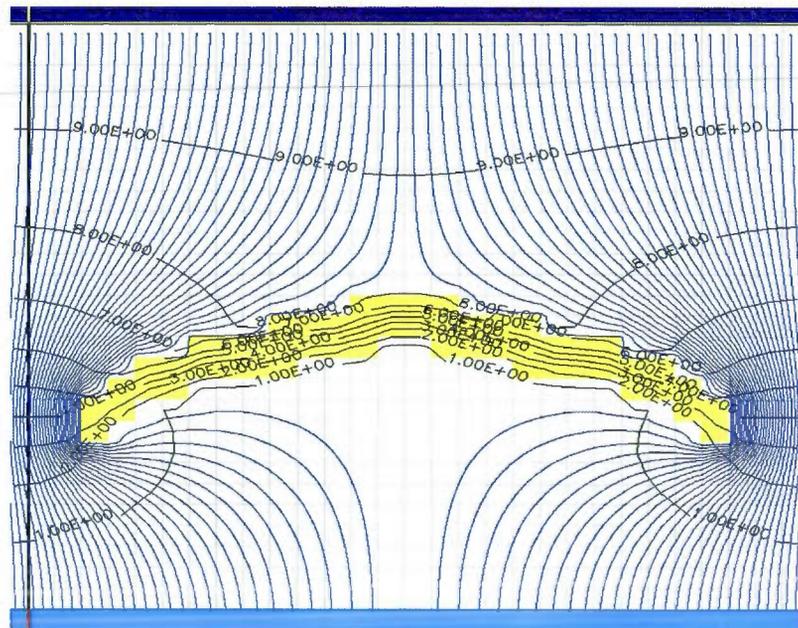


Figure 2-28 - BRP convexe rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 1000.

### 3.2.3 Géométrie concave

Les figures 3-29 à 3-34 sont des modélisations successives faites avec des valeurs décroissantes de conductivité hydraulique associées aux barrières réactives perméables. Cette section illustre la géométrie apparentée à une lentille concave, telle qu'utilisée en optique. On observe qu'à des conductivités hydrauliques faibles, la barrière n'a à peine besoin d'être plus large que le panache à décontaminer. À des conductivités élevées, les eaux épousent la forme de la barrière et remontent le courant. Ceci semble être un effet indésirable puisqu'il inverse le courant des eaux souterraines. Cette barrière pourrait être légèrement plus efficace que la barrière rectangulaire, pour une largeur équivalente. Par contre, de par sa forme, pour sa largeur, ce type de barrière utilise plus de matériel. Cette barrière semble particulièrement efficace à des ratios faibles, tel que 1 : 2 et 1 : 10, ce qui permet d'économiser du matériel.

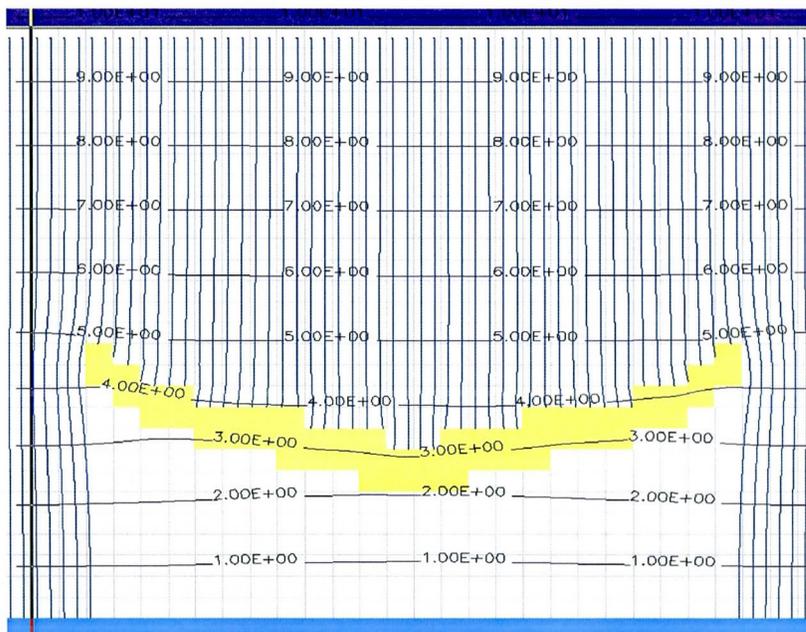


Figure 2-29 - BRP concave rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 2.

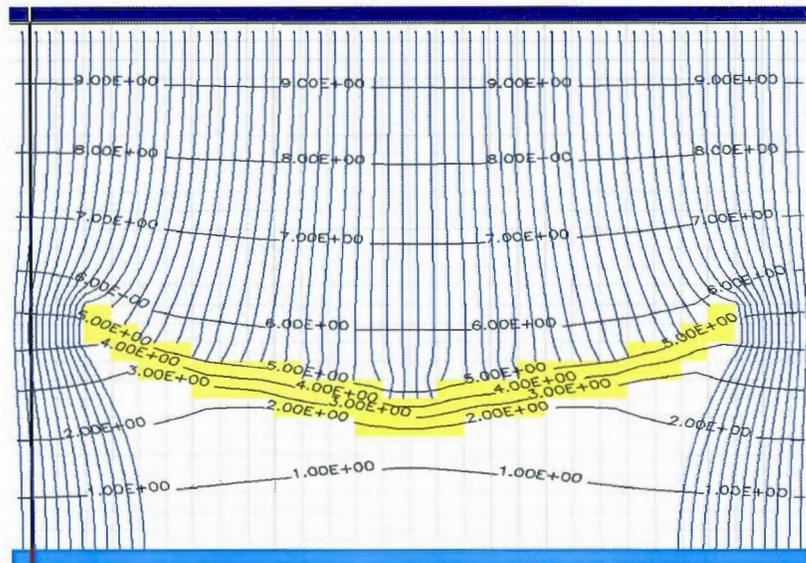


Figure 2-30 - BRP concave rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 10.

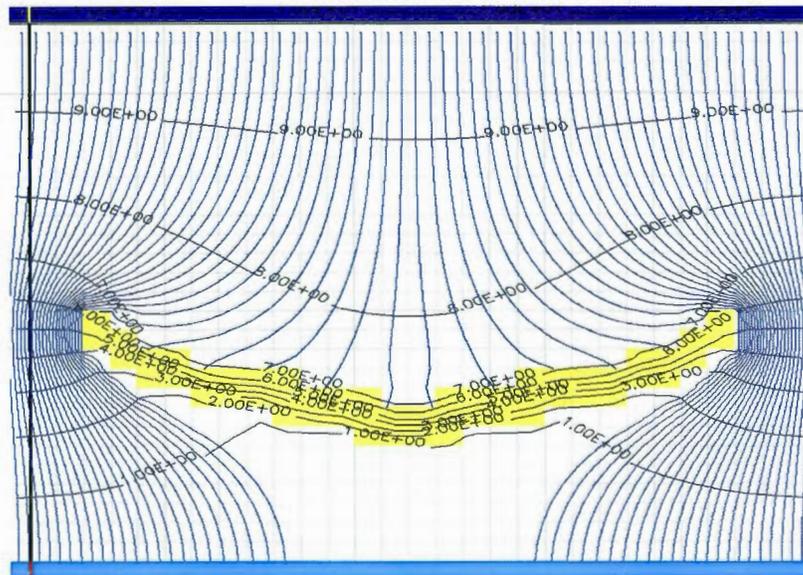


Figure 2-31 - BRP concave rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 100.

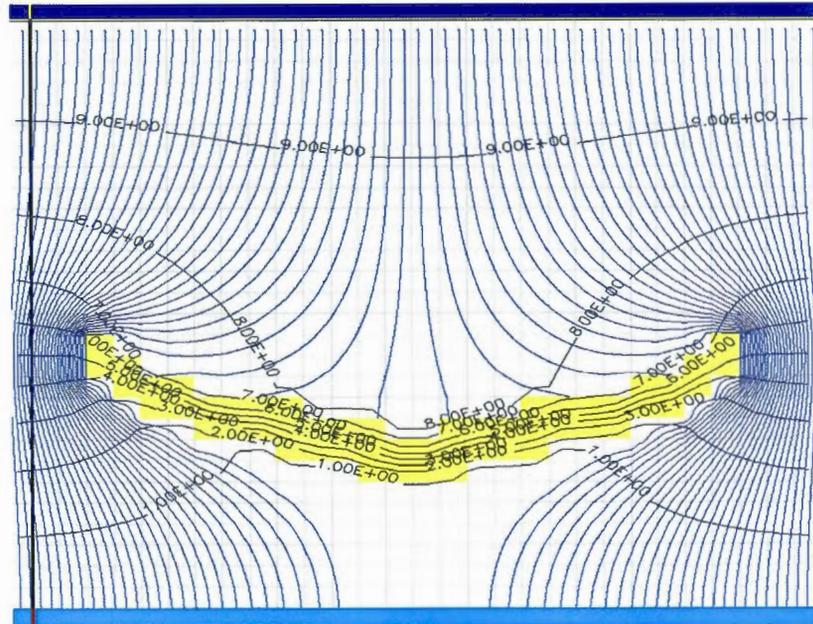


Figure 2-32 - BRP concave rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 200.

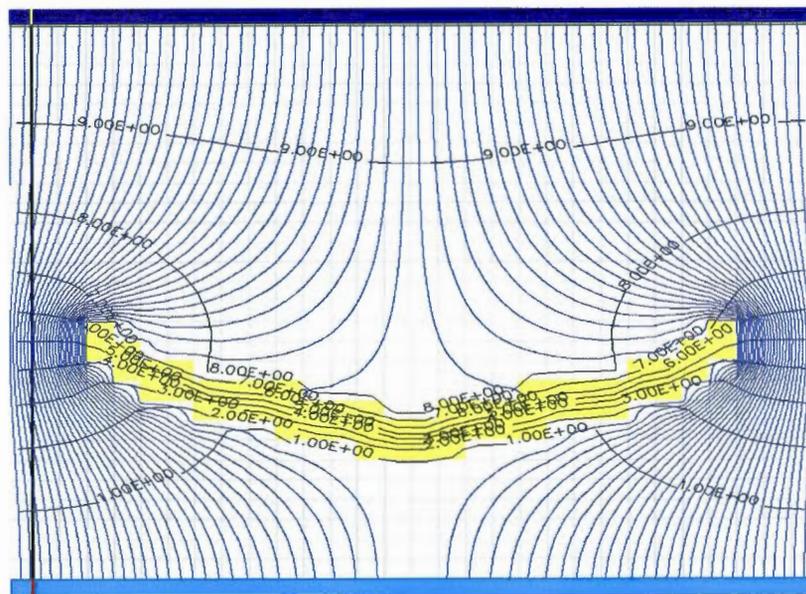


Figure 2-33 - BRP concave rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 500.

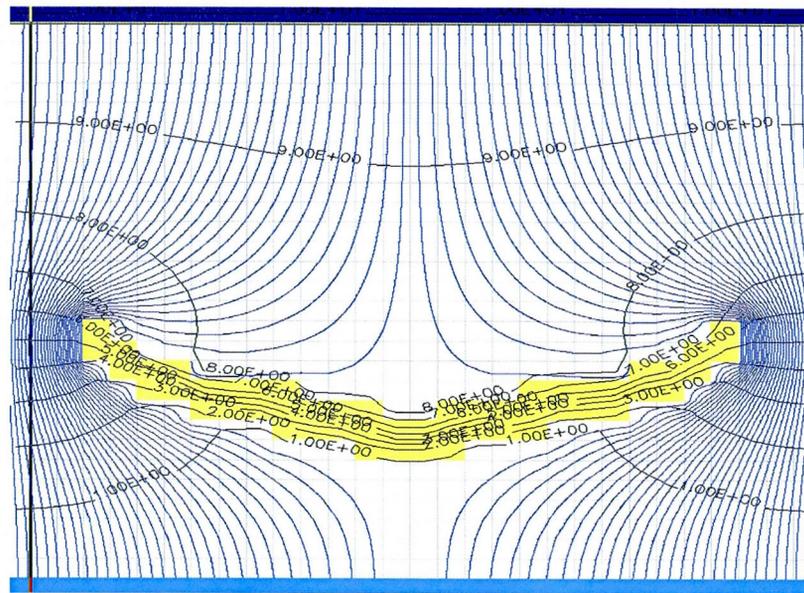


Figure 2-34 - BRP concave rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 1000.

### 3.2.4 Géométrie à perméabilité variable

Les figures 3-35 à 3-39 sont des modélisations successives faites avec des valeurs décroissantes de conductivité hydraulique associées aux barrières réactives perméables, visibles en jaune. La ligne noire indique une limite imperméable. Cette section illustre la géométrie apparentée à une barrière Waterloo, avec des sections imperméables. On observe sensiblement le même phénomène qu'avec les autres barrières : à partir d'un ratio 1 : 100, la barrière devient inefficace. Cette dernière est particulièrement utile avec un très large panache, permettant de focaliser et de concentrer les eaux souterraines au même endroit. Cependant, l'effet de concentration est facilement contourné par les eaux souterraines, ce qui pousse à se questionner sur l'efficacité, dans une telle situation, d'une barrière Waterloo en entonnoir.

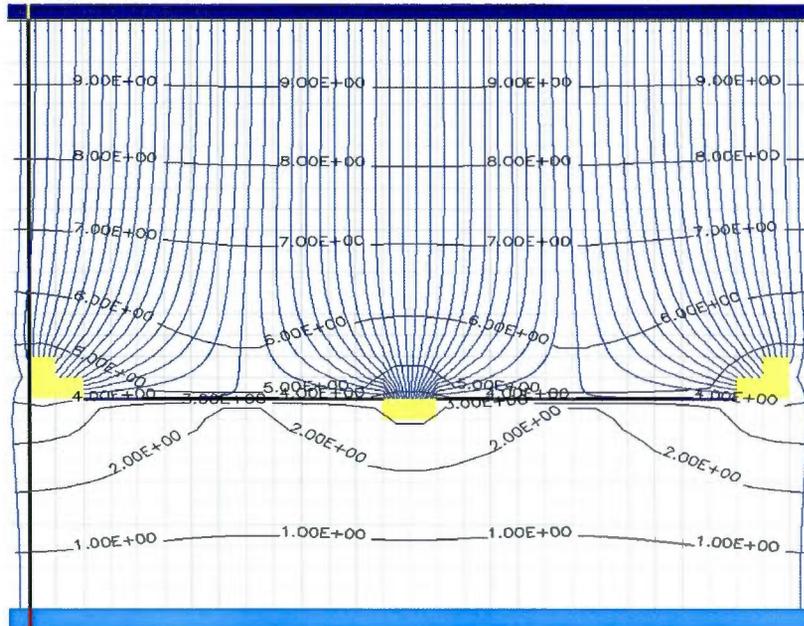


Figure 2-35 - BRP K-variable rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 10 : 1.

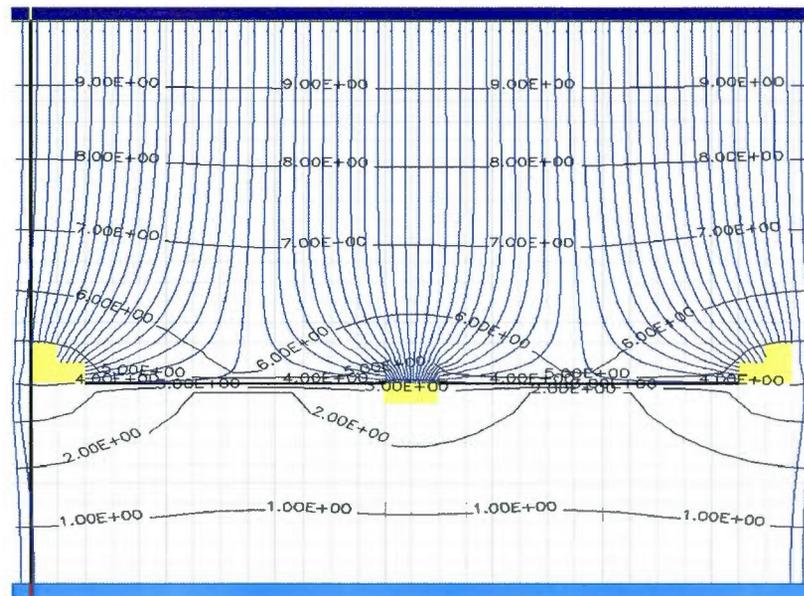


Figure 2-36 - BRP K-variable rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 2 : 1.

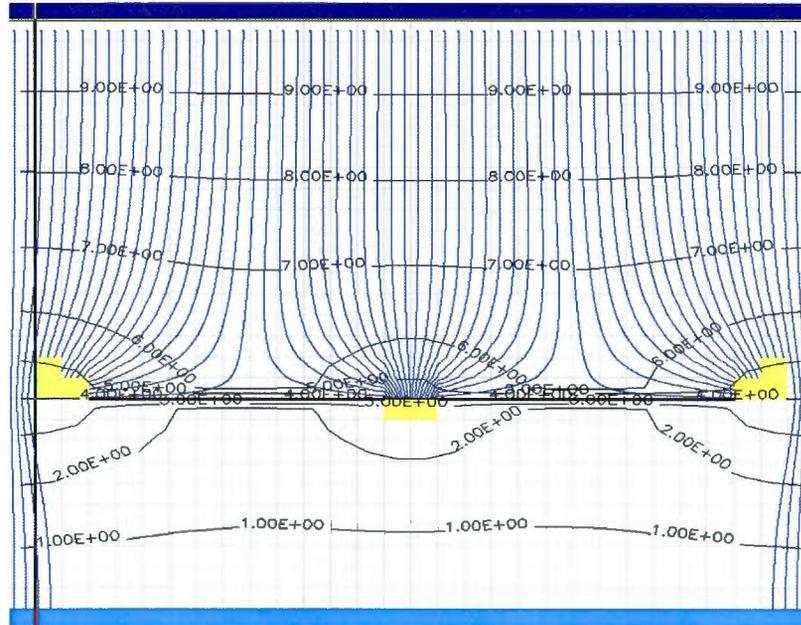


Figure 2-37 - BRP K-variable rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 1.

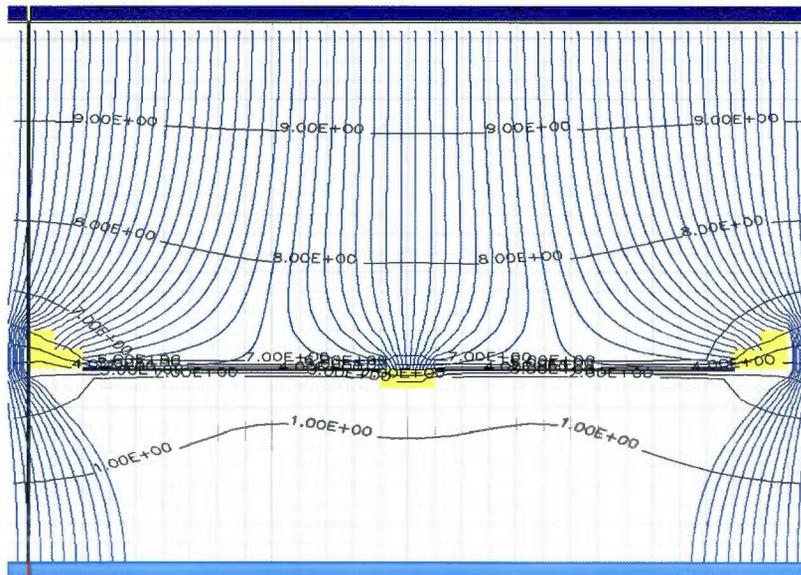


Figure 2-38 - BRP K-variable rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 10.

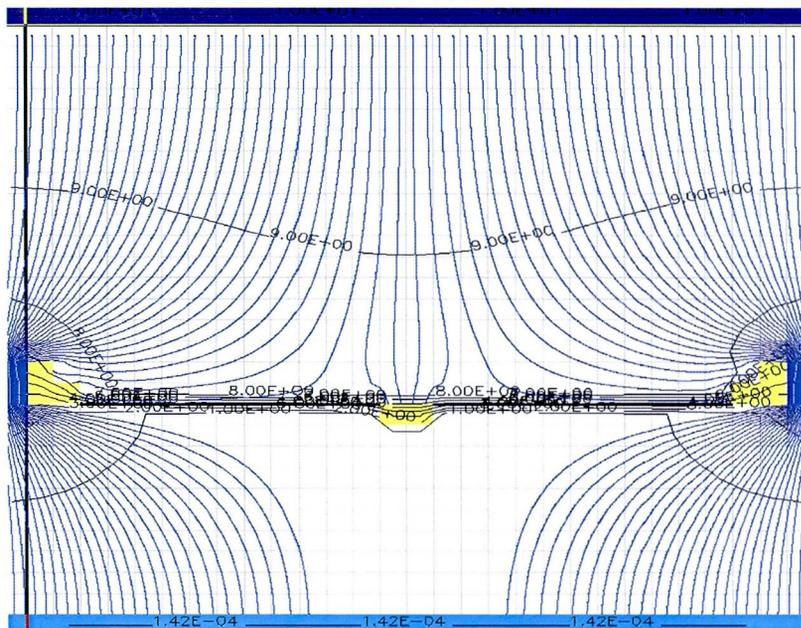


Figure 2-39 - BRP K-variable rapport conductivité hydraulique barrière : sol de 1 : 100

### 3.3 Durée de vie des BRP

Il est impossible de déterminer précisément une fonction reliant la concentration d'un élément à décontaminer dans une eau souterraine, le débit de l'eau souterraine et la capacité maximale de fixation d'un contaminant. Par contre, il est possible grâce à nos expériences en laboratoire, de fixer un seuil minimal, puisque des volumes fixes et des concentrations connues ont été employées. Les concentrations utilisées sont nettement supérieures, dans tous les cas, aux concentrations généralement retrouvées dans la nature, à part quelques cas extrêmes.

Par exemple, la plupart des organismes environnementaux fixent le critère maximal pour l'arsenic à une valeur de 10 ppb. L'eau de départ avait des concentrations oscillant entre 5 000 et 10 000 ppb. Le tableau 3-9 indique les quantités de contaminants fixés par barrière, par élément, ainsi que les rapports entre

les masses de contaminants et la masse de décontaminant. On y remarque que le seuil maximal de contaminant par décontaminant est de 6,81 mg/g. Il semble qu'en ayant abaissé à nouveau la quantité de décontaminant il aurait été possible d'augmenter le seuil à nouveau. Ce tableau permet de développer un outil de calcul pour planifier la taille des BRP et d'évaluer le temps que la BRP restera efficace. Le tableau 3-10 est un chiffrier qui a été produit pour calculer avec divers paramètres la durée de vie de la barrière, la proportion de matériau décontaminant (résidu Qit ou H<sub>2</sub>O<sub>MET</sub>), la largeur de la barrière ainsi que sa conductivité hydraulique.

Tableau 2-9 - Bilan de masse retenue par masse de décontaminant.

	Concentration (ppb)	Volume d'eau (L)	Masse contaminant (mg)	Masse décontaminant (g)	Rapport (mg/g)
C1-As	2698	4	10,792	50	0,22
C1-Cu	7969	4	31,876	50	0,64
C1-Cr	7911	4	31,644	50	0,63
C1-Pb	10136	4	40,544	50	0,81
C1-Zn	10497	4	41,988	50	0,84
				∑ ratio :	3,14
C2-As	3190	4	12,76	100	0,13
C2-Cu	6903	4	27,612	100	0,28
C2-Cr	8160	4	32,64	100	0,33
C2-Pb	10092	4	40,368	100	0,40
C2-Zn	9689	4	38,756	100	0,39
				∑ ratio :	1,52
C3-As	3302	4	13,208	65	0,20
C3-Cu	2943	4	11,772	65	0,18
C3-Cr	1499	4	5,996	65	0,09
C3-Pb	2125	4	8,5	65	0,13
C3-Zn	1806	4	7,224	65	0,11
				∑ ratio :	0,72
C4-As	9568	4	38,272	25	1,53
C4-Cu	8407	4	33,628	25	1,35
C4-Cr	7323	4	29,292	25	1,17
C4-Pb	9135	4	36,54	25	1,46
C4-Zn	8153	4	32,612	25	1,30
				∑ ratio :	6,81
C5-As	7004,22	4	28,01688	100	0,28
C5-Cu	8705	4	34,82	100	0,35
C5-Cr	9249	4	36,996	100	0,37
C5-Pb	9294	4	37,176	100	0,37
C5-Zn	5889	4	23,556	100	0,24
				∑ ratio :	1,61
C6-As	5620,6	4	22,4824	50	0,45
C6-Cu	9557	4	38,228	50	0,76
C6-Cr	7150	4	28,6	50	0,57
C6-Pb	9019	4	36,076	50	0,72
C6-Zn	8989	4	35,956	50	0,72

Avec les données présentées dans le tableau précédent, il est possible de tenter d'évaluer la durée de vie maximale par masse de décontaminant. Le volume a été fixé à traverser à un mètre cube et la vitesse de transport à celle d'un sable limoneux. Avec ces paramètres, il est possible de déterminer le débit et le temps de transport d'une masse de contaminants équivalant à un mètre cube d'eau contaminée.

Les calculs font varier la masse de matériau décontaminant avec le ratio établi précédemment à un maximum de 6,18, en se basant sur la prémisse que tous les contaminants fixés se logent au même endroit dans ou sur le matériau décontaminant. Ceci est idéal plutôt que réaliste. Pour un sable limoneux, il faut 60 % de sable de silice. Il faut multiplier la densité du matériau décontaminant par 40 %. La densité du résidu de QIT étant de 2,47 dans nos travaux, si nous arrondissons à 2,5 nous simplifions les calculs puisque cela équivaut à une densité de matériau décontaminant de 1. Avec une barrière d'une largeur typique de un mètre, un volume de un mètre cube aura à traverser 1 000 kg de matériau décontaminant. En variant l'épaisseur de la barrière ou la proportion de sable de silice, nous pouvons faire varier la longévité de la barrière réactive perméable.

La plupart du temps, le plomb sera lié à la matière organique. Lorsque nos barrières contenaient de la sciure de bois, il est possible que le plomb se soit fixé au bois plutôt qu'au matériau ferreux. Les données indiquent qu'une barrière typique d'une largeur d'un mètre avec une contamination moyenne peut être efficace pendant plusieurs années. Ces données montrent qu'en plus de pouvoir décontaminer de manière éloquente, les barrières réactives perméables développées dans le cadre de ce travail répondent à un critère très critique : être enfouies et fonctionner à long terme. Si des contaminations plus importantes sont prévues, de légers réglages permettent d'augmenter la durée de vie des barrières sans problèmes.

Tableau 2-10 – Chiffrier pour le calcul de taille et des compositions des barrières

Ratio:	6,81	mg/g		Densité:	2,5
Débit (m <sup>3</sup> /j)	Volume (m <sup>3</sup> )	Temps (j)	Concentration (mg/L)	Masse de contaminant (mg)	
1	1	1	0,02	20	
SiO <sub>2</sub> (%)	Largeur (m)	Espérance de vie (a)		Masse de décontaminant (g)	
60	0,0001	0,09		100	
60	0,001	0,93		1000	
60	0,01	9,33		10000	
60	0,1	93,29		100000	
60	1	932,88		1000000	
Débit (m <sup>3</sup> /j)	Volume (m <sup>3</sup> )	Temps (j)	Concentration (mg/L)	Masse de contaminant (mg)	
1	1	1	<b>0,2</b>	200	
SiO <sub>2</sub> (%)	Largeur (m)	Espérance de vie (a)		Masse de décontaminant (g)	
60	0,0001	0,02		100	
60	0,001	0,09		1000	
60	0,01	0,93		10000	
60	0,1	9,33		100000	
60	1	93,29		1000000	
Débit (m <sup>3</sup> /j)	Volume (m <sup>3</sup> )	Temps (j)	Concentration (mg/L)	Masse de contaminant (mg)	
<b>10</b>	1	0,1	<b>0,2</b>	2000	
SiO <sub>2</sub> (%)	Largeur (m)	Espérance de vie (a)		Masse de décontaminant (g)	
60	0,0001	0,001		100	
60	0,001	0,009		1000	
60	0,01	0,093		10000	
60	0,1	0,933		100000	
60	1	9,329		1000000	
Débit (m <sup>3</sup> /j)	Volume (m <sup>3</sup> )	Temps (j)	Concentration (mg/L)	Masse de contaminant (mg)	
1	1	1	0,02	20	
SiO <sub>2</sub> (%)	Largeur (m)	Espérance de vie (a)		Masse de décontaminant (g)	
<b>40</b>	0,0001	0,09		100	
<b>50</b>	0,0008	0,93		1000	
<b>60</b>	0,01	9,33		10000	
<b>70</b>	0,13	93,29		100000	
<b>80</b>	2	932,88		1000000	

### 3.4 Spéciation et comportement de l'arsenic en milieu aqueux

De tous les contaminants étudiés dans le cadre de la présente étude, celui qui cause le plus de problèmes au moment d'écrire ces lignes demeure l'arsenic. Il se retrouve en grande quantité à de multiples endroits dans les eaux souterraines, tel que mentionné dans la première partie de ce mémoire. Il est intéressant d'aborder, dans le cadre d'une étude du potentiel de décontamination, le lien entre la spéciation et la mobilité d'un élément. D'autres facteurs sont liés à la spéciation, comme la toxicité dans le cas de l'arsenic. Dans le cas qui nous concerne, la mobilité est le seul critère à étudier. Ainsi, la présente section se penchera sur la problématique de l'arsenic, son comportement en milieu aqueux et le rôle des oxydes et hydroxydes de fer en milieu aqueux.

#### 3.4.1 Les oxydes et hydroxydes de fer en milieu aqueux et l'arsenic

Pour bien déterminer le mécanisme de décontamination et de fixation de l'arsenic, il est important de déterminer sa spéciation. L'arsenic, lorsqu'il est en état oxydé As(V), dit arséniate, a tendance à être moins mobile que sa forme réduite As(III), dite arsénite. L'arsenic a la possibilité, lorsqu'il est oxydé, d'être électrochimiquement neutre. Il ne forme pas nécessairement de lien avec un élément chargé. Il est connu que les oxydes, et autres solides en milieu aqueux, utilisent une propriété physicochimique connue par le nom de pH de charge neutre « zéro point charge pH » dénotée  $pH_{zpc}$ . Cette propriété fait en sorte qu'un solide attire soit des anions ou des cations de part et d'autre de son  $pH_{zpc}$ . Ainsi, si un complexe a une charge neutre, il ne peut pas être fixé par un solide grâce à cette loi. L'arsenic, qu'il soit sous forme d'arsénite ou d'arséniate, a tendance à se complexer. Il se complexe sous forme de  $H_2AsO_4^-$ , lorsque sa spéciation est celle de l'arsénite. Alors, bien que l'arsenic soit un cation lorsqu'en forme soluble, il se comporte comme un anion en tout temps, et parfois de façon neutre, mais jamais comme un cation.

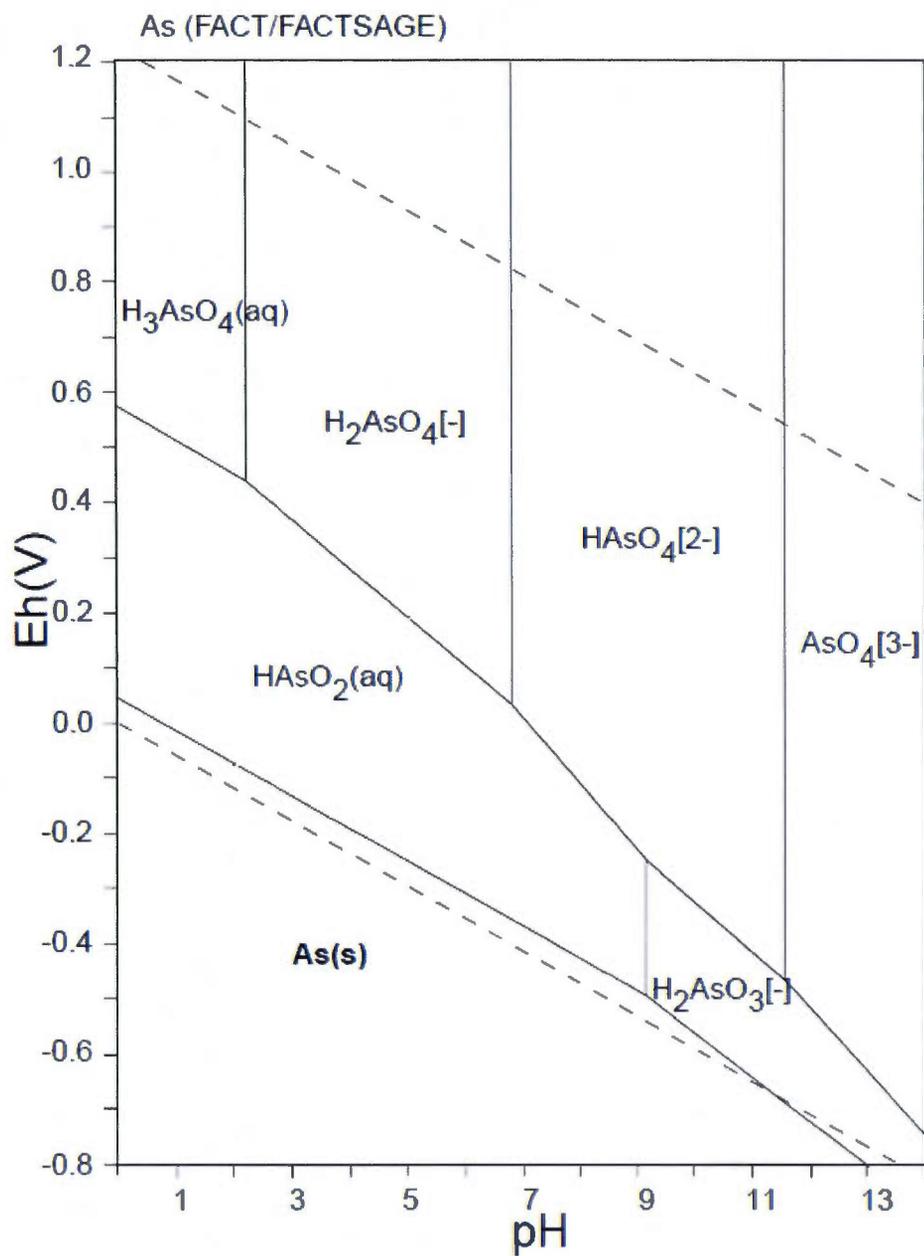


Figure 2-40 - Diagramme pe-pH de l'Arsenic (tiré de Takeno, N., 2005)

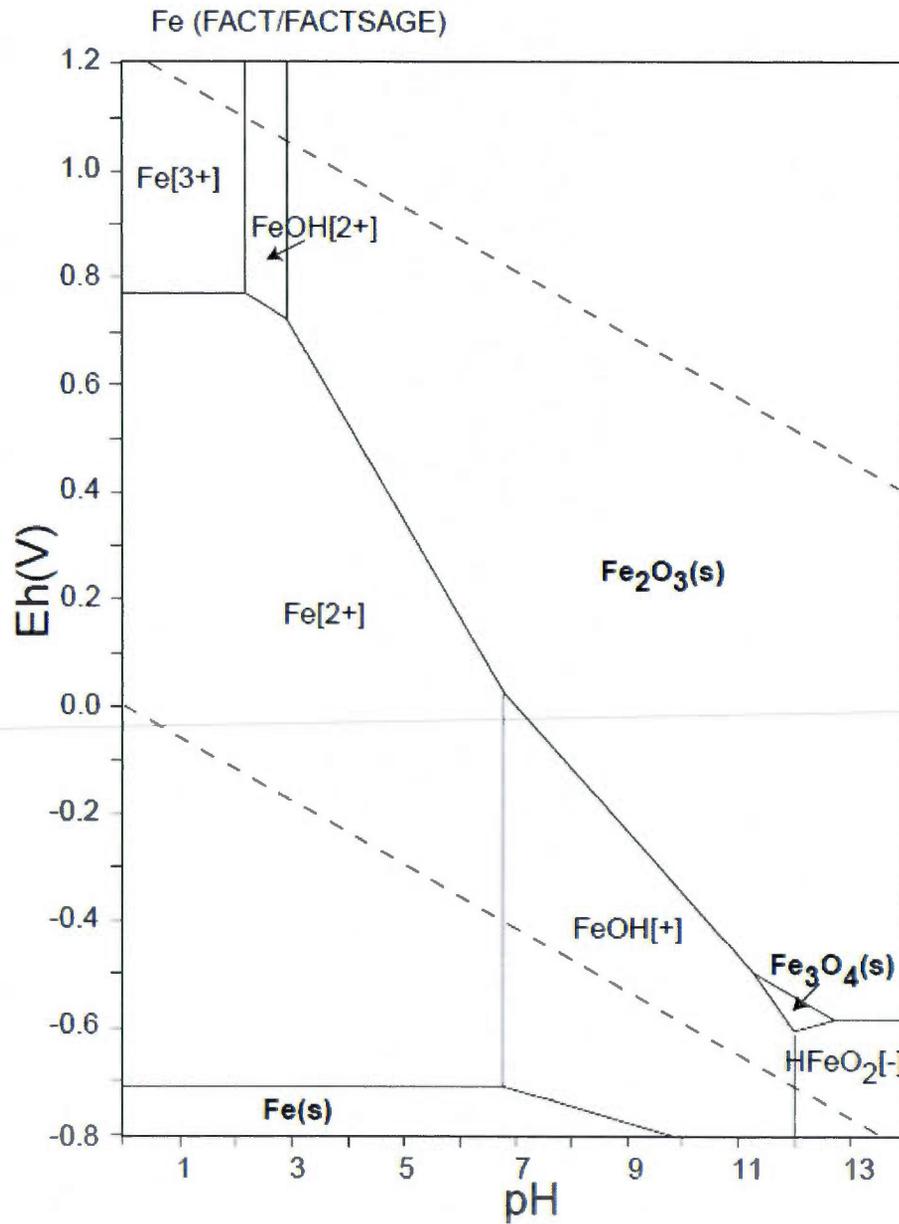


Figure 2-41 - Diagramme pe-pH du Fer (tiré de Takeno, N., 2005)

Il est à noter également que ce phénomène se produit en surface des oxydes et donc est un processus qui entre dans la catégorie des phénomènes d'adsorption. La surface spécifique du matériau a ainsi un impact très important sur son potentiel de décontamination. Les photos prises au microscope électronique à balayage (chapitre 2 et 3) démontrent d'ailleurs que les particules de magnétite dans le résidu minier de QIT sont de très petite taille. Nous avons pu observer qu'elles ont une structure cristallographique bien définie en forme de spinelle. Les matériaux utilisés étaient composés, pour le résidu minier de QIT, de magnétite et d'hématite. Donc, le fer disponible était en majorité du fer ferrique et en partie du fer ferreux. Les figures 3-40 et 3-41 sont des diagrammes Eh-pH (ou pe-pH) de l'arsenic et du fer. Ces diagrammes sont fondamentaux dans l'étude de la spéciation de l'arsenic et des raisons pourquoi le fer, principalement la magnétite dans la présente étude, réussit à fixer l'arsenic, et d'autres métaux lourds.

La magnétite a une solubilité plutôt faible, mais tout de même possible, ce qui permet la libération de fer ferreux dans l'eau. Les résultats de nos expériences sont en contradiction avec plusieurs études qui stipulent que les oxydes de fer sont efficaces pour adsorber l'arsenic en milieu acide à neutre et oxydant. Peu ou pas d'études se sont penchées sur le potentiel de décontamination de la magnétite. Nos expériences ont été produites en milieu basique oscillant entre 8 et 12 de pH ainsi que dans un milieu réducteur, ce qui, selon ces études, aurait dû être un milieu non propice à la fixation de l'arsenic. Pourtant, nos résultats sont probants : notre technologie est apte à décontaminer l'arsenic, mais également de nombreux autres éléments. C'est pourquoi nous avons étudié le mécanisme de fixation de l'arsenic à la magnétite particulièrement, puisque certains résultats préliminaires, notamment pour le sélénium, avaient été mauvais. Notre technologie était incapable de fixer le sélénium et nous avons écarté, dès le départ, cet élément de nos analyses. Ainsi, notre technologie n'est pas à toute épreuve et nous sommes en mesure d'évaluer qu'elle ne peut pas éliminer certains contaminants.

Pour évaluer le comportement des oxydes de fer en milieu aqueux, nous avons effectué une expérience qui consistait en la mise en système fermé d'une grande quantité de résidus miniers en milieu aqueux. Précisément, nous avons mis environ 300 grammes de résidus miniers dans environ 2 litres d'eau distillée, scellée pendant 60 jours. La bouteille a été culbutée régulièrement, généralement 1 heure par jour à tous les jours. Nous suspicions à ce moment la présence possible d'amakinite ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) dans notre barrière réactive perméable lorsqu'elle était en milieu anoxique. Pour nous assurer de ne pas oxyder notre produit, nous avons fait une lyophilisation de notre expérience pour tenter de recueillir un contenu intact sans oxydation. Nous avons procédé à l'extraction du matériau de la bouteille, une poudre blanche en surface a été observée et recueillie.

Malheureusement, cette poudre blanche s'est oxydée instantanément lorsque mise en contact avec la spatule en acier : le contenu a tourné au brun instantanément. Suffisamment de ce résidu a été recueilli pour une analyse minéralogique au diffractomètre aux rayons X. Nous avons pu observer que la poudre blanche était désormais de la goethite ( $\text{FeOOH}$ ) avec un peu de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Sans nous prononcer de façon définitive, puisque nous avons été incapables de l'analyser directement, nous croyons que la goethite recueillie après que la poudre blanche se soit oxydée, soit le produit de l'oxydation de l'amakinite. Sa formule chimique est à un atome d'hydrogène d'être une molécule de goethite et le fer est sous forme ferrique plutôt que ferreuse. Si le fer ne s'est pas oxydé pendant cette réaction, il serait possible que ce soit de l'hydroxyde ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Nous croyons que ce phénomène, outre la grande surface spécifique du résidu, soit une des causes de la performance de ce matériau pour la décontamination de l'arsenic. La magnétite, si on se fie au  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , a un potentiel de décontamination des anions plutôt restreint. Nous avons cependant une certitude : le pouvoir décontaminant est puissant. Puisque le  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  de la magnétite est légèrement acide,

que la présence de portlandite produit une solution basique et que l'arsenic forme des complexes anioniques en tout temps, il est impossible d'expliquer les résultats en s'en remettant au magnétisme de la magnétite. Un mécanisme plus complexe et plus puissant est à envisager.

#### *3.4.2 Fixation de l'arsenic par la calcite*

Une littérature scientifique abondante sur la fixation de l'arsenic sur la calcite existe (Jones, 2007, Ugilt So, 2007). Celle-ci s'est penchée sur la possibilité que la calcite joue un rôle dans l'adsorption de l'arsenic sur la calcite. Toutefois, l'utilisation de la calcite dans le cadre des travaux du présent mémoire ne visaient pas à confirmer ou à tester ces données. L'utilisation de la calcite visait seulement à tamponner le pH de l'eau contaminée, plutôt que de l'utiliser comme matériau décontaminant. Si la calcite en elle-même a un pouvoir décontaminant, ce qui semble être le cas dans la littérature scientifique, il semble que son utilité dans une BRP avec un matériau ferreux serait plus importante que prévue.

#### *3.4.3 Photographies au Microscope électronique à balayage*

Les photographies au MEB nous ont permis d'observer la cristallographie des matériaux employés dans les BRP. Nous avons pu observer que les particules de portlandite avaient tendance à s'agglomérer, à former des structures irrégulières ou à former des structures en feuillets. Les particules de magnétite qui ont pu être observées étaient toutes en forme de tétraèdre, indiquant que les particules de magnétites n'ont pas subi de fusion lors du processus industriel de production de pigment de peinture blanc effectué chez QiT-Fer-Titane. Les particules de magnétites sont donc fortement réfractaires, ce qui n'est pas surprenant. Ensuite, les particules d'hématite et de goethite qui ont été observées étaient toutes de forme sphériques, indiquant que ces minéraux ont fusionnés et ont solidifiés sous forme de sphère. Il est aussi possible que l'hématite soit un produit de l'extraction du titane ( $\text{TiO}_2$ ) de

l'ilménite. Enfin, les particules du  $H_2O_{MET}$  ont approximativement toutes la même forme, c'est-à-dire la forme de métal déchiqueté.

#### *3.4.4 Autres ions mesurés et rôle du gypse*

Aucunes mesures des ions sulfates ( $SO_4^-$ ) n'ont été effectuées sur les échantillons d'eau suite à l'utilisation de gypse dans les barrières. Il est impossible de déterminer l'impact du gypse sur de telles barrières. Néanmoins, il est possible d'indiquer que l'impact du gypse n'est pas négatif, puisque la barrière avec du gypse ajoutée a présenté des résultats de décontamination positifs, similaires aux autres barrières. L'idée d'utiliser du gypse dans la composition des barrières était d'utiliser les sulfates comme donneur d'électrons.

### **3.5 L'Amakinite**

Le résidu minier riche en magnétite de QIT a une quantité notable d'hématite, de magnétite et de portlandite qui ont été observés à la diffraction aux rayons X. Les études précédentes ont démontré le potentiel de décontamination de l'hématite, qui, nous croyons, a tout de même un impact sur la fixation des contaminants inorganiques en milieu aqueux. L'hématite, ayant un  $pH_{zpc}$  d'environ 9, est favorable à la fixation d'anions en milieu aqueux jusqu'à un pH d'environ 9. L'hématite étant légèrement soluble, nous croyons que le fer relâché par l'hématite a la possibilité d'être réduit sous forme de Fe (II) grâce à la présence de matière organique, tel que fait dans plusieurs barrières tests. La réduction du fer ferrique entraîne également l'émission d'ions  $OH^-$  ce qui peut influencer les réactions chimiques. Ensuite, la présence de fer ferreux en solution est critique à la formation d'amakinite qui est un hydroxyde de fer ferreux.

L'amakinite a un potentiel de décontamination élevé. Il se classe dans la famille des fougérites, aussi connus sous le nom de DLH « Double Layered Hydroxides ». De nombreuses études ont récemment établi que le pouvoir décontaminant des DLH

était très prometteur. L'amakinite possède un  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  de 13, provoquant des liens forts avec les anions, en tout temps. La portlandite étant une base moyenne, sa constante de basicité fait en sorte qu'à température et pression normal, le pH maximal produit par la dissolution de la portlandite est de 12 : donc, à son maximum inférieur au  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  de l'amakinite. De plus, la portlandite a un effet sur le milieu très tôt et, lorsqu'elle a été entièrement dissoute, elle ne peut plus jouer de rôle sur la basicité du milieu. Néanmoins, il est préférable pour la formation d'amakinite que le pH en milieu aqueux tende vers les extrêmes, étant soit très acide ou très basique. Les travaux effectués par Tremaine et Leblanc (1980) ont démontré que la magnétite en solution a tendance à produire des hydroxydes de fer en l'absence d'oxygène, tel qu'illustré à l'équation 2. L'amakinite étant un hydroxyde de fer ferreux, si l'on se fie à l'équation 2, nous serions en position d'attendre la formation d'amakinite comme altération de la magnétite.

**Équation 2 – Réaction de dissolution de la magnétite. (tiré de Tremaine et Leblanc, 1980)**



Cette réaction démontre, par contre, que l'amakinite est très susceptible aux variations de niveau des eaux souterraines, puisqu'il doit y avoir absence d'oxygène dissous. Ceci nous pousse donc à croire que notre méthode n'est pas la plus indiquée pour les zones de forts battements de la nappe phréatique. Il faut, pour être optimal, que la barrière soit toujours en milieu aqueux. Si les variations du niveau de la nappe phréatique sont légères ou encore que la contamination soit en profondeur, malgré des battements de la nappe phréatique importants, notre technologie demeure productive.

Ces conditions risquent de faire en sorte que la barrière réactive perméable demeure en tout temps en zone saturée. Ensuite, même si l'amakinite venait à être absente, l'hématite et la magnétite seules ont la possibilité de décontaminer l'arsenic et de nombreux autres contaminants. Donc, la susceptibilité aux battements de la

nappe de notre technologie demeure limitée, malgré que ce soit, à notre avis, un facteur qui puisse diminuer la performance de la barrière. Pour faciliter encore plus la formation d'amakinite, nous avons envisagé d'utiliser des bactéries réductrices du fer. Par contre, une étude a été effectuée suggérant l'utilisation de la portlandite comme antibactérien dans les dentifrices (Gomes *et al.*, 2002). Cette information nous a poussés à ne pas nous servir de bactéries puisque la présence de portlandite dans notre résidu rendait leur utilisation pratiquement inutile.

## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les résultats préliminaires ont été si encourageants que nous avons pu passer une grande partie de notre temps de recherche à l'optimisation de cette technologie. Cette partie est très importante, puisque nous considérons que les travaux effectués, cette technologie, avec les paramètres suggérés, est prête à être mise sur pied telle quelle. Toutefois, cette technologie ne produit pas une eau qui est directement propre à la consommation. Par contre, elle demande une caractérisation exhaustive avant d'être mise en place. Il faut connaître les sens d'écoulements généraux, sur une base annuelle sinon pluriannuelle. La barrière doit être positionnée de façon perpendiculaire au sens d'écoulement général. Si la géométrie à perméabilité variable est adoptée, il est impératif de recalculer précisément la quantité de contaminant et le volume d'eau qui traversera la barrière. Les calculs ont été effectués pour une barrière de dimension uniforme et d'épaisseur uniforme. Il faut considérer que la géométrie à perméabilité variable augmente le débit au travers de la barrière réactive perméable, et donc le volume.

Également, la mise en œuvre de cette technologie nécessite de savoir les conductivités hydrauliques des matériaux et des diverses couches dans lesquelles les eaux souterraines passent. De plus, il faut connaître précisément la géométrie de la géologie, autant des roches que des dépôts meubles, notamment toutes les variations latérales de faciès. Nous recommandons fortement d'atteindre la conductivité hydraulique du matériau rencontré étant le plus perméable, sinon même de le

dépasser, si possible. La figure 3-12 fournit un bon indicateur du mélange permettant les conductivités hydrauliques nécessaires, si on utilise exactement le même matériau que celui décrit dans cette recherche. D'ailleurs, si des copeaux de bois sont utilisés, il est correct de les considérer comme étant presque aussi perméables sinon plus que le sable de silice. Par contre, l'utilisation de copeaux de bois peut induire un facteur de retard dans le panache de contaminant.

Il faut garder en tête que, malgré que le matériau employé soit peu dispendieux, recyclé et revalorisé, l'équipement nécessaire, ainsi que la main d'œuvre, demeurent dispendieux. Cette technologie offre une solution à long terme puisque, comme démontré précédemment, à des concentrations élevées, elle offre une solution pouvant s'étaler sur plusieurs décennies. La majorité des solutions exposées dans la littérature scientifique ne font pas de cas outre-mesure du prix de la technologie, alors que les présents travaux ont apportés un soin particulier à limiter au maximum les coûts d'une telle technologie. Or, les coûts d'application de la technologie décrite précédemment seraient fortement limités. Ils se limiteraient au coût de transport de matériaux, de la main d'œuvre et de l'équipement utilisé pour effectuer une tranchée et remplacer les sols par la BRP. Il est évident que les coûts pour les matériaux seraient faibles à nuls, considérant l'absence d'avenues de réutilisation pour ce résidu industriel.

Il est important de noter que ce n'est probablement pas tous les résidus industriels produits chez QiT Fer-Titane qui sont propres à une revalorisation immédiate. Les résidus utilisés sont ceux issus strictement de la section identifiée comme étant issus du dépoussiéreur central.

Les travaux effectués lors de ce mémoire répondent à plusieurs questions, surtout d'ordre pratique. Certaines questions d'ordre plus fondamental sont par contre loin d'être élucidées. Parmi celles-ci, on dénote les interactions ainsi que les échanges dans les structures cristallographiques de l'amakinite, notamment la position des ions dans la structure. Il serait également intéressant d'examiner le processus d'acquisition

des ions par l'amakinite et diverses rouilles vertes, notamment s'il s'agit d'un processus d'adsorption ou d'absorption. Le plus grand mystère en ce moment, qui entoure les contaminations en arsenic d'origine naturelle, est le processus de relâchement des ions d'arsenic dans les eaux souterraines. Quels minéraux sont impliqués lors du processus de relâche?

Plusieurs parallèles peuvent être établis avec la littérature scientifique pour le potentiel de décontamination des métaux et métalloïdes pour le fer. Il a même déjà été indiqué que la laine d'acier était utilisée dans certains pays pour décontaminer l'eau du robinet, avec succès. Cependant, la majorité de la littérature scientifique s'est penchée sur la fixation au travers de la goethite et de la ferrihydrite. La goethite a été observée à quelques reprises, généralement suite à un processus d'oxydation de l'hématite. La ferrihydrite n'a pas été observée directement, mais comme la ferrihydrite est à mi-chemin entre une forme hydratée de la goethite et de l'hématite, il est facile de déduire sa présence.

Également, les interactions entre l'arsenic et le phosphore sont, à nos yeux, particulièrement intéressantes. Il y a notamment un lien à faire, et une étude, entre la composition parfois très importante en arsenic dans les phosphorites. Ceci conduit vers une autre question, à savoir quels sont les liens entre le cycle du phosphore et le cycle de l'arsenic. L'arsenic est bien moins étudié en biogéochimie parce que, d'une part, c'est un élément très peu abondant, peu répandu, ainsi que peu mobile, et, d'autre part, un élément qui n'a qu'un seul isotope. La deuxième partie est cruciale, puisque la majorité de la recherche sur les cycles biogéochimiques s'appuie sur la géochimie isotopique. Or, il semble possible à nos yeux d'étudier le cycle de l'arsenic en étudiant le cycle du phosphore. Connaître le cycle de l'arsenic et sa tendance à demeurer dans un groupe restreint de roches pourrait éclairer sur les processus qui entourent les contaminations naturelles en arsenic. Ceci permet de prévoir où l'arsenic risque d'être et de prévenir les problèmes de contamination en arsenic.

## LISTE DES RÉFÉRENCES

Alvarez, P.J.J. et Illman, W.A. (2006) *Bioremediation and Natural Attenuation*. Hoboken, Wiley-Interscience editors, 609 p.

Anawar, H.M., Mihaljevič, M., Garcia-Sanchez, A., Akai, J., et Moyano, A. (2010) Investigation of Sequential Chemical Extraction of Arsenic from Sediments : Variations in Sample Treatment and Extractant. *Soil and Sediment Contamination* 19: 133-141.

Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., et Arce, F. (2005) Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 285 476–486.

Artinger, R., Kienzler, B., Schübler, W., et Kim, J.I. (1998) Effects of humic substances on the  $^{241}\text{Am}$  migration in a sandy aquifer : column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 35: 261-275.

Ascar, L., Ahumada, I., et Richter, P. (2008) Influence of redox potential (Eh) on the availability of arsenic species in soils and soils amended with biosolid. *Chemosphere* 72: 1548-1552.

Aten, C.F., Bourke, J.B., Martini, J.H., et Walton, J.C. (1980) Arsenic and lead in an orchard environment: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 24, p. 108-115.

Aznar, J.-C., Richer-Lafleche, M. & Cluis, D. (2008) Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of Murdochville, Québec. *Environmental Pollution* 156: 76-81

- Bagla, Pallava, et Kaiser, Jocelyn (1996) India's spreading health crisis draws global arsenic experts: *Science*, v. 274, p. 174-175.
- Baig, J.A., Kazi, T.G., Shah, A.Q., Kandrho, G.A., Afridi, H.I., Arain, M.B., Jamali, M.K., et Jalbani, N. (2010) Speciation and evaluation of Arsenic in surface water and groundwater samples: A multivariate case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 914-923.
- Bauer, M., Fulda, B., et Blodau, C. (2008) Groundwater derived arsenic in high carbonate wetland soils : Sources, sinks, and mobility. *Science of the Total Environment* 404: 109-120.
- Benner, S.G., Polizzotto, M.L., Kocar, B.D., Ganguly, S., Phan, K., Ouch, K., Sampson, M., et Fendorf, S. (2008) Groundwater flow in an arsenic-contaminated aquifer, Mekong Delta, Cambodia. *Applied Geochemistry* 23: 3072-3087.
- Bhattacharyya, K.G., et Kapil, N. (2010) Impact of urbanization on the quality of water in a natural reservoir: a case study with the Deepor Beel in Guwahati city, India. *Water and Environment Journal* 24: 83-96.
- Borba, R.P., Figueiredo, B.R., et Matschullat, J. (2003) Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology* 44: 39-52.
- Broad, T.M., et Collins, C.A. (1996) Estimated water use and general hydrologic conditions for Oregon, 1985 and 1990: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 96-4080, 166 p.
- Butler, E.C. (1988) Determination of inorganic arsenic species in aqueous samples by ion-exclusion chromatography with electrochemical detection, *J. Chromatogr.* 450: 353-360.
- Camacho, J., Wee, H-Y., Kramer, T.A., et Autenrieth, R. (2009) Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition. *Journal of Hazardous Materials* 165: 599-603.
- Cantor, K.P. (1996) Arsenic in drinking water--How much is too much?: *Epidemiology*, v. 7, p. 113-115.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) (2004) Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale. Cahier 1. Généralités. 2<sup>e</sup> édition. Modulo-Griffon. 80 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) (2006) Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét 1.1, Ministère de l'Environnement du Québec, Montréal, 37 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA200Met11.pdf>

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) (2008) Détermination du potentiel acidogène des sols. MA. 110 – ACISOL 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Montréal, 13 p.  
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA110Acisol10.pdf>

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (1998) Procédure d'évaluation du risque écotoxicologique pour la réhabilitation des terrains contaminés. Ministère de l'environnement et de la faune, Montréal, Gouvernement du Québec.  
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/ecotoxicologie/pere/pere.pdf>

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2003) Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale. Cahier 2. Rejets liquides. 2<sup>e</sup> édition. Modulo-Griffon, Montréal, 30 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (1994) Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale. Cahier 3. Eaux souterraines. Modulo-Griffon, Montréal, 116 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2001) Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale. Cahier 5. Les sols. 2<sup>e</sup> édition. Modulo-Griffon, Montréal, 78 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (1998) Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale. Cahier 8. Échantillonnage des matières dangereuses. Modulo-Griffon, Montréal, 118 p.

Chai, L., Wang, Z., Wang, Y., Yang, Z., Wang, H., et Wu, X. (2010) Ingestion risks of metals in groundwater based on TIN model and dose-response assessment – A case study in the Xiangjiang watershed, central-south China. *Science of the Total Environment* 408: 3118-3124.

Chandra Sekhar, K., Chary, N.S., Kamala, C.T., Venkateswara Rao, J., Balaram, V., et Anjaneyulu, Y. (2003) Risk assessment and pathway study of arsenic in industrially contaminated sites of Hyderabad: a case study. *Environment International* 29: 601-611.

Chen, C.J., Chen, C.W., Wu, M.M., et Kuo, T.L. (1992) Cancer potential in liver, lung, bladder, and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water, *Br. J. Cancer* 66: 888-892.

Chen, C.J., et Wang, C.J. (1990) Ecological correlation between arsenic level in wellwater and age-adjusted mortality from malignant neoplasms, *Cancer Res.* 50: 5470-5474.

Chen, C.J., Kuo, T.L., et Wu, M.M. (1988) Arsenic and cancers, *Lancet* 1: 414-415.

Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., et Zhao, J. (2009) Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials* 165: 13-26.

Chowdhury, S.R., et Yanful, E.K. (2010) Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management* 91: 2238-2247.

Clément, M., et Françoise P., (1998) *Analyse physique des sols*. Paris : Technique et documentation. 275p.

Clemente, R., Dickinson, N.M., et Lepp, N.W. (2008) Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution* 155: 254-261.

Comber, S.D., et Howard, A.G. (1989) Arsenic speciation by hydride generation atomic absorption spectrometry and its application to the study of biological cycling in the coastal environment, *Anal. Proc.* 26: 20-22.

Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkiwicz, P. & Bussière, B. (2011) Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills : A leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials* 185: 1467-1476

Coronado-González, J.A., Del Razo, L.M., Garcia-Vargas, G., Sanmiguel-Salazar, F. et Escobedo-de la Peña, J. (2007) Inorganic arsenic exposure and type 2 diabetes mellitus in Mexico. *Environmental Research* 104: 383-389.

Cullen, W.R., et Reimer, K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment, *Chem. Rev.* 89: 713-764.

Das, D.B. (2002) Hydrodynamic modeling for groundwater flow through permeable reactive barriers. *Hydrol. Process.* 16: 3393-3418.

Day, S.R., O'Hannesin, S.F., et Marsden, L. (1999) Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials B67*: 285-297.

Di Molfetta, A., et Sethi, R. (2006) Clamshell excavation of a permeable reactive barrier. *Environ. Geol.* 50: 361-369.

DeWind (2011) <http://www.dewindco.com/eng/>

Doušová, B., Fuitová, L., Grygar, T., Machovi, V., Koloušek, D., Herzogová, L., et Lhotka, M. (2009) Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater, *Journal of Hazardous Materials* 165 134-140.

Doušová, B., Koloušek, D., Kovanda, F., Machovič, V., et Novotná, M. (2005) Removal of As(V) species from extremely contaminated mining water, *Appl. Clay Sci.* 28 (1-4) 31-43.

Drobna, Z., Jaspers, I., Thomas, D.J. & Styblo, M. (2003) Differential activation of AP-1 in human bladder epithelial cells by inorganic and methylated arsenicals. *FASEB J.* 17: 67-69

Dzombak, D.A., et Morel, F.M.M. (1990) *Surface complexation modeling--Hydrous ferric oxide*: New York, John Wiley & Sons, 393 p.

Eykholt, G.R., Elder, C.R., et Benson, C.H. (1999) Effects of aquifer heterogeneity and reaction mechanism uncertainty on a reactive barrier. *Journal of Hazardous Materials* 00: 000-000.

Ferreccio, C., González, C., Milosavljevic, V., Marshall, G., Sancha, A.M., et Smith, A.H. (2000) Lung Cancer and Arsenic Concentrations in Drinking Water in Chile. *Epidemiology* 11: 673-681.

Fishman, M.J., et Friedman, L.C., eds. (1989) Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments: U.S. Geological Survey Techniques of Water- Resources Investigations, book 5, chap. A1, 545 p.

Frank, F.J. (1973) Ground water in the Eugene-Springfield area, southern Willamette Valley, Oregon: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2018, 65 p.

Frank, F.J., et Collins, C.A., (1978) Ground water in the Newberg area, northern Willamette Valley, Oregon: Oregon Water Resources Department Ground-Water Report Number 27, 77 p.

Frost, R.R. et Griffin, R.A. (1977) Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 41: 53-57.

Fuller, C.C., et Davis, J.A. (1989) Influence of coupling of sorption and photosynthetic processes on trace element cycles in natural waters: *Nature*, v. 340, p. 52-54.

Fuller, C.C., Davis, J.A., et Waychunas, G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite, Part 2, Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 2271-2282.

Furukawa, Y., Kim, J-W., Watkins, J., et Wilkin, R.T. (2002) Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 36: 5469-5475.

Gavaskar, A.R., Gupta, N., Sass, B.M., Janosy, R.J., et O'Sullivan, D. (1998) *Permeable Barriers for Groundwater Remediation*, Chapter 4, 30-41.

Gleisner, M., et Herbert, R.B. Jr. (2002) Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiments. *Journal of Geochemical Exploration* 76: 139-153.

Goldblatt, E.L., Van Denburgh, A.S., et Marsland, R.A. (1963) The unusual and widespread occurrence of arsenic in well waters of Lane County, Oregon: Eugene, Oregon, Lane County Department of Public Health, 24 p.

Gomes, B., Ferraz, C., Vianna, M., Rosalen, P., Zaia, A., Teixeira, F., et de Souza-Filho, F. (2002) In Vitro Antimicrobial Activity of Calcium Hydroxide Pastes and Their Vehicles Against Selected Microorganisms, *Brazilian Dental Journal* 13

Gonthier, J.B. (1983) Ground-water resources of the Dallas-Monmouth area, Polk, Benton, and Marion Counties, Oregon: Oregon Water Resources Department Ground-Water Report Number 28, 50 p.

Guo, H., Stüben, D., Berner, Z., et Kramar, U. (2008) Adsorption of arsenic species from water using activated siderite-hematite column filters. *Journal of Hazardous Materials* 151: 628-635.

Guo, Q., Wang, Y., Gao, X., et Ma, T. (2007) A new model (DRARCH) for assessing groundwater vulnerability to arsenic contamination at basin scale: a case study in Taiyuan basin, northern China. *Environ Geol* 52: 923-932.

Gupta, S.K., et Chen, K.Y. (1978) Arsenic removal by adsorption: *Journal Water Pollution Control Fed.*, v. 50, p. 493-506.

Haffert, L., et Craw, D. (2007) Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. *Applied Geochemistry* 23: 1467-1483.

Halim, M.A., Majumder, R.K., Nessa, S.A., Hiroshiro, Y., Uddin, M.J., Shimada, J., et Jinno, K. (2009) Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Ganges Delta Plain, Bangladesh. *Journal of Harzardous Materials* 164: 1335-1345.

Helm, D.C., et Leonard, A.R. (1977) Ground-water resources of the lower Santiam River Basin, middle Willamette Valley, Oregon: Oregon Water Resources Department Ground-Water Report Number 25, 75 p.

Hem, J.D. (1985) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (3rd ed.): U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263 p.

Higgins, M.R., et Olson, T.M. (2009) Life-Cycle Case Study Comparison of Permeable Reactive Barrier versus Pump-and-Treat Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 43: 9432-9438.

Hingston, F.J., Posner, A.M., et Quirk, J.P. (1971) Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces: *Discuss. Faraday Soc.*, v. 52, p. 334-342.

Hinkle, S.R. et Polette, D.J. (1999) Arsenic in Ground Water of the Willamette Basin, Oregon. U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Water-Resources Investigations Report 98-4205, 34 p.

Hinkle, S.R. (1997) Quality of shallow ground water in alluvial aquifers of the Willamette Basin, Oregon, 1993-95: U.S. Geological Survey Water- Resources Investigations Report 97-4082-B, 48 p.

Hoque, B.A., Mahmood, A.A., Quadiruzzaman, M., Khan, F., Ahmed, S.A., Sakam, S., Rahman, M., Morshed, G., Chowdhury, T., Rahman, M.M., Khan, F.H., Shahjahan, M., Begum, M., et Hoque, M.M. (2000) Recommendations for water supply in arsenic mitigation: a case study from Bangladesh. *Public Health* 114: 488-494.

Johnson, R.L., Thoms, R.B., O'Brien Johnson, R., et Krug, T. (2008) Field Evidence for Flow Reduction through a Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier. *Ground Water Monitoring & Remediation* 28: 47-55.

Johnston, R.B., et Sarker, M.H. (2007) Arsenic mitigation in Bangladesh: National screening data and case studies in three upazilas. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 42: 1889-1896.

Jolivet, J.P., Henry, M., et Livage, J. (1994) De la solution à l'oxyde – condensation des cations en solution aqueuse : chimie de surface des oxydes. Paris InterÉditions; Paris Editions du CNRS, xii, 387 p.

Jones, R.G. (2007) Adsorption of As(V), As(III) and methyl arsenic by calcite and the impact of some groundwater species. Thesis. Texas A & M University. College Station, Texas, USA.

Kabata-Pendias, A. (2000) Trace Elements in Soils and Plants. 3<sup>rd</sup> edition, Berlin, Springer editors, 550 p.

Kelly, E.N., Schindler, D.W., Hodson, P.V., Short, J.W., Radmanovich, R. & Nielsen, C.C. (2010) Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca River and its tributaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107:16178-16183

Klammler, H., et Hatfield, K. (2008) Analytical solutions for flow fields near continuous wall reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* 98: 1-4.

Kochhar, T.S., Howard, W., Hoffman, S., et Brammer-Carleton, L. (1996) Effect of trivalent and pentavalent arsenic in causing chromosome alterations in cultured Chinese hamster ovary (CHO) cells, *Toxicol. Lett.* 84: 37-42.

Krueger, C.J., Radakovich, K.M., Sawyer, T.E., Barber, L.B., Smith, R.L., et Field, J.A. (1998) Biodegradation of the Surfactant Linear Alkylbenzenesulfonate in Sewage-Contaminated Groundwater: A comparison of Column Experiments and Field Tracer Tests. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3954-3961.

Kundu, S., et Gupta, A.K. (2007) Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC). *Journal of Hazardous Materials* 142: 97-104.

Lantz, R.C., Parlman, G., Chen, G.J., et Carter, D.E. (1994) Effect of arsenic exposure on alveolar macrophage function I. Effect of soluble As(III) and As(V), *Environ. Res.* 67: 183-195.

Leonard, A.R., et Collins, C.A. (1983) Ground water in the northern part of Clackamas County, Oregon: Oregon Water Resources Department Ground-Water Report Number 29, 85 p.

Liang, L., Moline, G.R., Kamolpornwijit, W., et West, O.R. (2005) Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation. *Journal of Contaminant Hydrology* 78: 291-312.

Lien, H-L., et Wilkin, R.T. (2005) High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* 59: 377-386.

Lin, Z., et Puls, R.W. (2003) Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface, *Adv. Environ. Res.* 7 825-834.

Livesey, N.T., et Huang, P.M. (1981) Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions: *Soil Science*, v. 131, p. 88-94.

Luo, H., Jin, S., Fallgren, P.H., Colberg, P.J.S., et Johnson, P.A. (2010) Prevention of iron passivation and enhancement of nitrate reduction by electron supplementation. *Chemical Engineering Journal* 160: 185-189.

McMahon, P.B., DennEhy, K.F., et Sandstrom, M.W. (1999) Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center. *Ground Water* 37, 9 p.

Magga, Z., Tzovolou, D.N., Theodoropoulou, M.A., Dalkarani, T., Pikios, K., et Tsakiroglou, C.D. (2008) Soil column experiments used as a means to assess transport, sorption, and biodegradation of pesticides in groundwater. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 43: 732-741.

Mahlknecht, J., Steinich, B., et Navarro de León, L. (2004) Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environmental Geology* 45: 781-795.

Mandal, B.K. et al. (1996) Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India - The biggest arsenic calamity in the world. *Current Science* 70: 976-986.

Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., et Yarnoff, J.A. (2002) Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environ. Sci. Technol.* 36: 5455-5461.

Manning, B.A., et Goldberg, Sabine (1997) Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface: *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 2005-2011.

Manning, B.A., et Martens, D.A. (1997) Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) in sediment extracts by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry, *Environ. Sci. Technol.* 31: 171-177.

Manning, B.A., et Goldberg, Sabine (1996) Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite: *Clays and Clay Minerals*, v. 44, p. 609-623.

Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., et Patrick, W.H., Jr. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil: *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 1414-1419.

Matott, L.S., Bartlett-Hunt, S.L., Rabideau, A.J., et Fowler, K.R. (2006) Application of Heuristic Optimization Techniques and Algorithm Tuning to Multilayered Sorptive Barrier Design. *Environ. Sci. Technol.* 40: 6354-6360.

Matschullat, J. (2000) Arsenic in the geosphere—a review, *Sci. Total Environ.* 249: 297–312.

Meunier, L., Koch, I. & Reimer K.J. (2011) Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia. *Science of the Total Environment* 409: 2233-2243

Ministère de l'Environnement du Québec (MENV). 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critères de référence et normes réglementaires. Bibliothèque nationale du Québec. 127 p. Site internet : [http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/mat\\_res/fertilisantes/critere/guide-mrf.pdf](http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/critere/guide-mrf.pdf)

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (2002) Loi modifiant la Loi sur la qualité de l'environnement et d'autres dispositions législatives relativement à la protection et à la réhabilitation des terrains. Projet de loi no 72. 18 p.

<http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=5&file=2002C11F.PDF>

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (2002) Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains.

<http://www.mddep.gouv.qc.ca/communiques/2003/c030226-reg-terrains.pdf>

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (2001) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/index.htm>

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (1999) Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés.

[http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q\\_2/Q2R6\\_01.HTM](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R6_01.HTM)

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (1999) Guide de caractérisation des terrains. Les Publications du Québec. Collection : Terrains contaminés. 124 p.

Mok, W.M., Riley, J.A. et Wai, C.M. (1988) Arsenic speciation and quality of groundwater in a lead-zinc mine in Idaho, *Water Res.* 22: 769–774.

Moore, M.M., Harrington-Brock, K., et Doerr, C.L. (1997) Relative genotoxic potency of arsenic and its methylated metabolites, *Mutat. Res.* 386: 279–290.

Morin, K.A., & Hutt, N.M. (1997) Neutralization Potential: What Is It and Why Is It Important for Drainage Chemistry? MDAG Internet Case Study #1, [www.mdag.com/case\\_studies/cs11-97.html](http://www.mdag.com/case_studies/cs11-97.html)

Morrison, G.M.P., Batley, G.E., et Florence, T.M. (1989) Metal speciation and toxicity: *Chemistry in Britain*, v. 25, p. 791-796

Morrison, S. (2003) Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier Using Reaction Products as Tracers. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2302-2309.

Mukherjee-Goswami, A., Nath, B., Jana, J., Sahu, S.J., Sarkar, M.J., Jacks, G., Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Polya, D.A., Jean, J-S., et Chatterjee, D. (2008) Hydrogeochemical behavior of arsenic-enriched groundwater in the deltaic environment : Comparison between two study sites in West Bengal, India. *Journal of Contaminant Hydrology* 99: 22-30.

Muñiz, G., Fierro, V., Celzard, A., Furdin, G., Gonzalez-Sánchez, G., et Ballinas, M.L. (2009) Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials* 165: 893-902.

Nadakavukaren, J.J., Ingermann, R.L., Jeddloh, George, et Falkowski, S.J. (1984) Seasonal variation of arsenic concentration in well water in Lane County, Oregon: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 33, p. 264-269.

Nagies, F., et Heusler, K.E. (1997) Corrosion of metallic materials in hot salt brines. *Electrochimica Acta* 43: 41-51.

Naqvi, S.M., Vaishnavi, C., et Singh, H. (1994) Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates, *Adv. Environ. Sci. Technol.* 27: 55–91.

Nath, B., Chakraborty, S., Burnol, A., Stüben, D., Chatterjee, D., et Charlet, L. (2009) Mobility of arsenic in the sub-surface environment: An integrated hydrogeochemical study and sorption model of the sandy aquifer materials. *Journal of Hydrology* 364: 236-248.

National Research Council (1999) Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, DC.

National Research Council (1997) Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, National Academy of Sciences, Washington, DC.

Nemade, P., Kadam, A.M., et Shankar, H.S. (2008) Arsenic and iron removal from water using constructed soil filter – a novel approach. *Asia-Pacific journal of chemical engineering* 3: 497-502.

Nordstrom, D.K., et Alpers, C.N. (1999) Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund Site, California, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 96: 3455–3462.

Noubactep, C. (2010) Metallic iron for safe drinking water worldwide. *Chemical Engineering Journal* 165: 740-749.

OCETA (2011) <http://www.oceta.com>

Odanaka, Y., Tsuchiya, N., et Matano, O. (1983) Determination of inorganic arsenic and methylarsenic compounds by gas chromatography and multiple ion detection mass spectrometry after hydride generation-heptane cold trap, *Anal. Chem.* 55: 929–932.

Orzol, L.L., Wozniak, K.C., Meissner, et T.R., Lee, D.B. (2000) Ground-water and water-chemistry data for the Willamette Basin, Oregon: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 99-4036, 140 p.

Oyarzun, R., Guevara, S., Oyarzún, J., Lillo, J., Maturana, H., et Higuera, P. (2006) The As-contaminated Elqui river basin: a long lasting perspective (1975-1995) covering the initiation and development of Au-Cu-As mining in the high Andes of northern Chile. *Environ. Geochem. Health* 28: 431-443.

Painter, B.D.M (2004) Reactive Barriers: Hydraulic Performance and Design Enhancements. *Ground Water* 42: 609-617.

Pandey, P.K., Sharma, R., Roy, M., Roy, S., et Pandey, M. (2006) Arsenic contamination in the Kanker district of central-east India: geology and health effects. *Environmental Geochemistry and Health* 28: 409-420.

Pandey, P.K., Yadav, S., Nair, S., et Bhui, A. (2002) Arsenic contamination of the environment. A new perspective from central-east India. *Environment International* 28: 235-245.

Parks, G.A. (1964) The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. Department of Mineral Engineering, Stanford University, Stanford, California, 22p.

Patterson, B.M., Franzmann, P.D., Davis, G.B., Elbers, J., et Zappia, L.R. (2002) Using polymer mats to biodegrade atrazine in groundwater: laboratory column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 54: 195-213.

Pesch, B., Ranft, U., Jakubis, P., Nieuwenhuijsen, M.J., Hergenmüller, A., Unfried, K., Jakubis, M., Miskovic, P., Keegan, T., et EXPASCAN Study Group. (2002) Environmental Arsenic Exposure from a Coal-burning Power Plant as a Potential Risk Factor for Nonmelanoma Skin Carcinoma: Results from a Case-Control Study in the District of Prilevidza, Slovakia. *American Journal of Epidemiology* 155, 12 p.

Peters, S.C. (2008) Arsenic in groundwaters in the Northern Appalachian Mountain belt: A review of patterns and processes. *Journal of Contaminant Hydrology* 99: 8-21.

Polizzotto, M.L., Kocar, B.D., Benner, S.G., Sampson, M., et Fendorf, S. (2008) Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia. *Nature* 454, 5 p.

Rabano, E.S., Castillo, N.T., et Torre, K.J. (1989) Speciation of arsenic in ambient aerosols collected in Los Angeles, J. *Air Pollut. Control Assoc.* 39: 76-80.

Rainwater, F.H., et Thatcher, L.L. (1960) Methods for collection and analysis of water samples: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 1454, 301 p.

Reardon, E.J. (2005) Zerovalent Irons: Styles of Corrosion and Inorganic Control on Hydrogen Pressure Buildup. *Environ. Sci. Technol.* 39: 7311-7317.

Reedy, R.C., Scanlon, B.R., Nicot, J.P., et Tachovsky, J.A. (2007) Unsaturated Zone Arsenic Distribution and Implications for Groundwater Contamination. *Environ. Sci. Technol.* 41: 6914-6919.

Rivero-Huguet, M. & Marshall W.D. (2011) Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere* 83: 668-673

Robertson, F.N. (1989) Arsenic in ground-water under oxidizing conditions, south-west United States, *Environ. Geochem. Health* 11: 171-185.

Sadiq, M. (1997) Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations, *Water, Air, Soil Pollut.* 93: 117-136.

Saint-Laurent, D., Hähni, M., & Barrett, S.A. (2010) Analyse des sédiments contaminés de la portion Sud-Ouest du Lac Saint-Pierre (Québec, Canada). *Revue des Sciences de l'Eau* 23(2): 119-131

Schneider, R.W., et Middlebrooks, E.J. (1983) Arsenic and fluoride removal from groundwater by reverse osmosis: *Environment International*, v. 9, p. 289-292.

Seki, K., Thullner, M., Hanada, J., et Miyazaki, T. (2006) Moderate Bioclogging Leading to Preferential Flow Paths in Biobarriers. *Ground Water Monitoring & Remediation* 26: 68-76.

Sherman, D.M., et Randall, S.R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (22) 4223-4230.

Stumm, Werner, et Morgan, J.J. (1996) *Aquatic chemistry* (3rd ed.): New York, John Wiley and Sons, 1022 p.

Sullivan, P.J. & Sobek, A. (1982) Laboratory weathering studies of coal refuse. *Minerals and the environment* 4 (1)

Takeno, N. (2005) Atlas of Eh-pH diagrams : Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, Geological Survey of Japan, 287 p.

Tamari, Y., Yamamoto, N., Tsuji, H., et Kusaka, Y. (1989) Thorium coprecipitation method for spectrophotometric determination of arsenic(III) and arsenic(V) in groundwaters, *Anal. Sci.* 5: 481-484.

Tremaine, P.R., et Leblanc, J.C. (1980) The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  in water to 300C, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 9, No. 6.

Ugilt So, H. (2008) Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. Mémoire de maîtrise. Technical university of Denmark, Lyngby, Denmark.

Université du Québec à Montréal (UQÀM) (2008) Notes de cours SCT8470 – Caractérisation des sols et résidus géologiques. Montréal, Québec.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2001) National primary drinkingwater regulations:arsenic and clarifications to compliance and newsource contaminants monitoring, Fed. Reg. 66: 6975–7066.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1988) Special report on ingested inorganic arsenic--Skin cancer; nutritional essentiality: EPA/625/3-87/013F, 124 p.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1986) Method 7060 arsenic (atomic absorption, furnace technique), dans: Test Methods for Evaluating Solid Waste, third ed., U.S. Environmental protection Agency, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1986) Method 7061 arsenic (atomic absorption, gaseous hydride), dans: Test Methods for Evaluating Solid Waste, third ed., U.S. Environmental protection Agency, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1983) Method 206.4 (spectrophotometric SDDS), dans: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA 600/4- 79-020, U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, OH.

Wan, J., Li, Z., Lu, X., et Yuan, S. (2010) Remediation of a hexachlorobenzene-contaminated soil by surfactant-enhanced electrokinetics coupled with microscale Pd/Fe PRB. *Journal of Hazardous Materials* 184: 184-190.

Wang, S., et Mulligan, C.N. (2008) Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International* 34: 867-879.

Wang, S., et Mulligan, C.N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, bEhavior and distribution. *Science of the Total Environment* 366: 701-721.

Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., et Davis, J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite--Part 1--EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 2251-2269.

Welch, A.H., Lico, M.S., et Hughes, J.L. (1988) Arsenic in ground water of the Western United States: *Ground Water*, v. 26, p. 333-347.

Wilkin, R.T., Acree, S.D., Ross, R.R., Beak, D.G., et Lee, T.R. (2009) Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 1. Hydrogeochemical studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 106: 1-14.

World Health Organization (WHO) (2001) Arsenic in Drinking Water, WHO Fact Sheet No. 210, Geneva, Switzerland.

World Health Organization (WHO) (1996) Guidelines for drinking-water quality--Volume 2, Health criteria and other supporting information (2nd ed.): Geneva, World Health Organization, 973 p.

World Health Organization (WHO) (1996) "Zinc in drinking water" in Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 973 p.

Xie, X., Ellis, A., Wang, Y., Xie, Z., Duan, M., et Su, C. (2009) Geochemistry of redox-sensitive elements and sulfur isotopes in the high arsenic groundwater system of Datong Basin, China. *Science of the Total Environment* 407: 3823-3835.

Zhang, H., Huang, G. & Zeng, G. (2009) Health risks from arsenic-contaminated soil in Flin Flon-Creighton, Canada: Integrating geostatistical simulation and dose-response model. *Environmental Pollution* 157: 2413-2420

Zhang, Y., et Gilham, R.W. (2005) Effects of Gas Generation and Precipitates on Performance of Fe<sup>0</sup> PRBs. *Ground Water* 43: 113-121

Zheng, Z., Aagaard, P., et Breedveld, G.D. (2001) Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 1. Laboratory column experiments. *Environmental Geology* 41: 922-932.



## ANNEXES

La présente section fait état des travaux préliminaires qui ont été effectués lors des travaux de recherche. Ces travaux ont été effectués, demeurent pertinents, hormis qu'ils ne cadrent pas avec l'orientation que notre recherche a prise après lesdits travaux. Ces travaux consistent en la mise sur pied d'une méthodologie d'évaluation du potentiel de lixiviation d'un résidu minier basique. Nous étudions à ce moment la possibilité d'effectuer des travaux *in situ* à Murdochville. Les résidus miniers de la mine Gaspé ont un comportement basique, mais ont aussi eu des teneurs en arsenic élevées par le passé. Les résultats de nos travaux nous ont révélé que les résidus miniers n'étaient plus contaminés. Nous avons écarté alors la possibilité de travaux *in situ*, mais avons conservé les résultats et les données. Cette partie remplace le traditionnel « Annexe ».

### 4.1 Méthodologie SOXHLET

Tel qu'exprimé précédemment, les méthodes de lixiviation et de caractérisation standards ne sont pas considérées comme étant optimisée et jugées adéquates pour un résidu ayant un comportement neutre à basique. Les résidus

miniers en provenance de la mine Gaspé, à Murdochville, Québec, ont un comportement basique. C'est dans cette optique que la méthodologie pour le développement d'une méthode de caractérisation utilisant un appareil de verrerie connu sous le nom de « soxhlet » a été mise en place. Il est admis que les méthodes de caractérisation les plus adéquates sont celles qui s'approchent le plus de la réalité du site à l'étude contenant les résidus étudiés (Plante, 2007). Une méthode dite dynamique serait la plus adéquate, évoluant constamment, et simulant la réalité d'un résidu en contact avec un aquifère et les pluies. Une situation où l'eau percole au travers de l'échantillon en continu ou qui alterne avec de l'air, de l'air humidifié et de l'eau légèrement acidifiée est ce qui se rapproche le plus de la météorisation naturelle. Les techniques les plus appropriées à nos yeux seraient celles de la cellule d'humidité (Morin et Hutt, 1997) et des cellules de mini-altération (Cruz *et al.*, 2001). Cependant, ces méthodes utilisent un laps de temps de l'ordre de l'année, ce qui ne nous permettait pas, dans le cadre d'une maîtrise, de les tester dans le but de pouvoir présenter les résultats obtenus selon l'échéancier. Une méthode avancée par Plante (2007) permet néanmoins de tester les paramètres dans une période plus courte, mais est considérée plus agressive. Cette technique a le défaut de négliger fortement les complexes liés aux carbonates étant donné que l'eau de lixiviation soit chaude et donc que la solubilité des carbonates soit inférieure à la réalité. C'est probablement le seul bémol majeur à apporter à la méthode, puisque les carbonates ont un fort pouvoir tampon et devraient généralement être bien représentés à l'intérieur de résidus neutres à basiques de leur nature basique. La figure 3-1 illustre le montage employé pour les extractions au soxhlet.

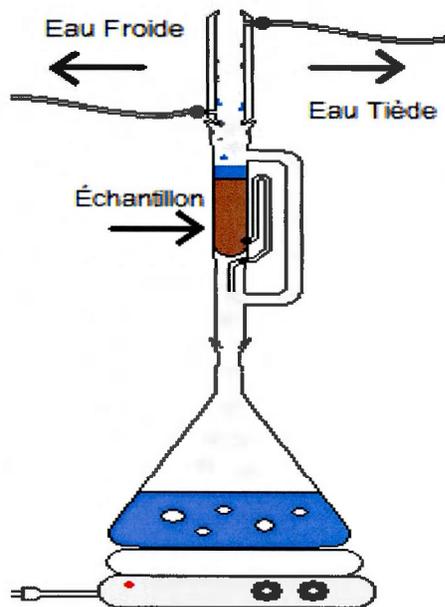


Figure 4-1 - Montage extraction Soxhlet

La méthode de cette technique de lixiviation consistait simplement à avoir un réservoir d'eau, chauffée en continu, s'évaporant et condensant à l'aide d'un refroidisseur et percolant au travers de l'échantillon à l'étude, faisant en sorte que la même eau circule continuellement dans le même échantillon (Sullivan et Sobek, 1982). Le matériel nécessaire à la conduite de cette expérience était constitué d'un refroidisseur, d'un réacteur soxhlet, d'un réservoir (erlenmeyer) et d'une plaque chauffante.

Dans le cadre de la mise sur pied de la méthode utilisant le réacteur soxhlet (Sullivan et Sobek, 1982), 7 paramètres physico-chimiques ont été suivis ainsi que la concentration de différents métaux. Les résidus utilisés sont ceux provenant de la mine de cuivre Gaspé de Murdochville, Qc, tel qu'énoncé précédemment. Le but de cette partie est de tester une méthode étant soi-disant plus adaptée pour les résidus

miniers ayant un comportement neutre à basique, cadre dans lequel les résidus de Murdochville entrent.

Les paramètres physico-chimiques qui ont été suivis lors de cette expérience sont le potentiel d'oxydoréduction (Eh en dV à des fins de formatage), le pH, la conductivité électrique (en mS/cm<sup>2</sup>), la salinité et l'oxygène dissous (en mg/L). Le tableau 4-1 regroupe les données mesurées. Divers paramètres ont été mesurés à l'adsorption atomique, mais aucuns métaux n'ont été extraits. La figure 3-2 illustre l'évolution des paramètres physicochimiques du résidu minier de Murdochville, notamment l'augmentation rapide du pH, la diminution rapide du Eh et l'augmentation tardive de la salinité et de la conductivité.

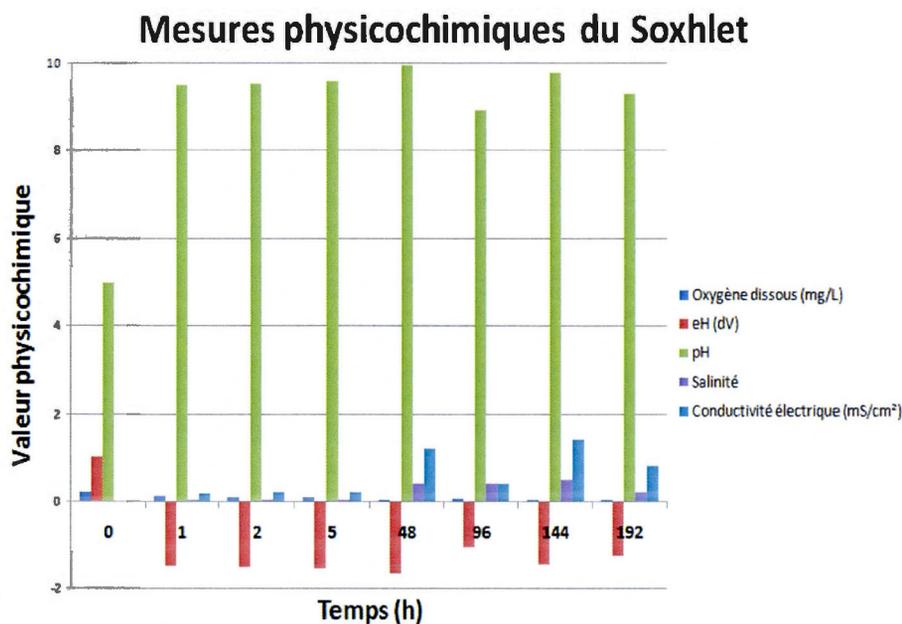


Figure 4-2- Mesures physicochimiques de l'extraction au soxhlet

Tableau 4-1 - Mesures physicochimiques de l'expérience d'extraction au soxhlet

Temps (h)	Oxygène dissous (mg/L)	eH (dV)	pH	Salinité	Conductivité électrique (mS/cm <sup>2</sup> )
0	0,2	1,02	5	0	0
1	0,13	-1,48	9,5	0,01	0,195
2	0,1	-1,5	9,53	0,01	0,201
5	0,1	-1,51	9,6	0,02	0,205
48	0,025	-1,65	9,96	0,4	1,195
96	0,08	-1,05	8,95	0,4	0,405
144	0,04	-1,45	9,8	0,5	1,405
192	0,04	-1,25	9,3	0,2	0,82

## 4.2 Résidus miniers et drainage minier acide et basique

### 4.2.1 Résidus miniers de Murdochville

Tableau 4-2 - Concentrations élémentaires solides résidus miniers de Murdochville

Élément	O	Si	Ca	Fe	Al	K	Mg	S	Na	F	Mn	Ti	P	Cu	
Concentration (m%)	46	28,9	11,6	5,04	2,8	1,9	1,7	0,7	0,4	0,4	0,15	0,14	0,05	0,05	
Élément	Mo	Cl	Cr	C	Zn	Sr	W	Zr	Rb	Ni					
Concentration (m%)	0,02	0,02	0,018	0,016	0,014	0,012	0,009	0,008	0,007	0,003					
Total	99,97														

Les résidus miniers provenant de Murdochville ont été soumis à divers tests de caractérisation, dont des lixiviations à l'eau, SPLP, TCLP ainsi qu'une extraction des métaux totaux. L'absence certaine de matière organique des résidus miniers rendait l'utilisation d'une extraction au peroxyde d'hydrogène inutile. Le tableau 3-1 illustre les données utilisées à la figure 3-2 et le tableau 3-2 illustre la composition chimique du résidu minier de Murdochville à l'état solide au DRX.

Avec les données compilées, il est possible de comparer la spéciation de divers métaux selon les traitements effectués. Des analyses ont été conduites de façon complète sur le cuivre, le zinc, le plomb et l'arsenic. Les teneurs en arsenic de ces lixiviations sont surprenantes étant donné qu'il est connu que les résidus miniers de Murdochville contenaient par le passé au-delà de 1000 ppm d'arsenic (Wang et Mulligan, 2006). La figure 3-3 illustre les résultats des essais de lixiviation sur le résidu minier de Murdochville.

### Caractérisation des résidus miniers de Murdochville

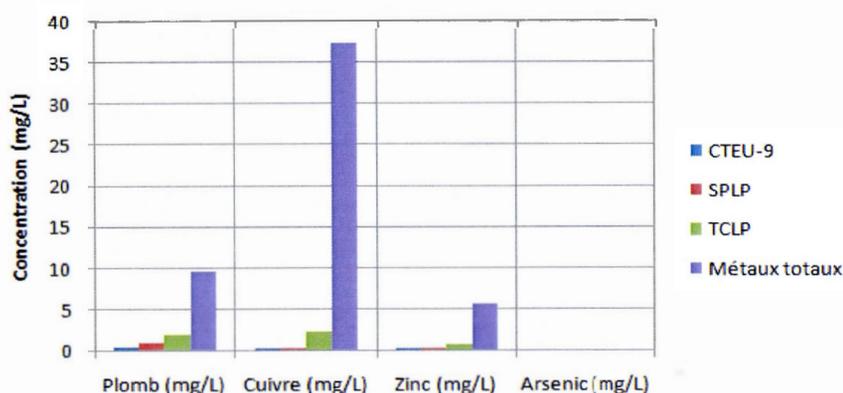


Figure 4-3 - Concentrations en Cu, Zn, Pb et As des résidus miniers de Murdochville

#### 4.2.2 Drainage minier basique

Contrairement au drainage minier acide qui est lié à la présence de sulfures, principalement de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), le drainage minier neutre à basique utilise la présence de carbonates et d'ions ammoniums. La présence de carbonates a pour effet de tamponner le résidu, et de l'amener à des pH avoisinant les 8 – 8,5. L'impact d'un tel pH est que la mobilité des métaux est généralement fonction du pH. La majorité des métaux sont beaucoup plus mobiles en milieu acide et oxydant. Le potentiel

d'oxydoréduction contrôle les liens avec la matière organique. Plusieurs métaux ont tendance à se lier fortement avec la matière organique, notamment le plomb. Le drainage minier basique présente généralement une problématique moins dangereuse que le drainage minier acide.

Certains éléments, tels que le sélénium, sont plus mobiles en milieu basique. Le sélénium étant néanmoins un oligo-élément, sa dangerosité est atténuée par rapport à des éléments mobiles en milieu acide tels que le plomb et le cadmium. Le pH étant lié au potentiel d'oxydoréduction, la spéciation des espèces peut varier dans un tel contexte et certains éléments, tels que l'arsenic, sont plus toxiques à divers degrés d'oxydation. Notamment, à son degré d'oxydation maximal, l'arsenic est sous la forme As(IV) : sa forme la moins toxique (Drobna *et al.*, 2003), mais la plus mobile. En milieu basique, l'arsenic tend vers la forme As(III) : la forme commune la plus toxique. L'arsenic est encore plus toxique lorsque sa valence est nulle, par contre cette forme n'est rencontrée que très rarement. On rencontre parfois l'arsenic à l'état natif dans les roches.