UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

ÉVALUATION À DIFFÉRENTES ÉCHELLES DE LA PERFORMANCE DE SYSTÈMES DE TRAITEMENT PASSIF POUR DES EFFLUENTS FORTEMENT CONTAMINÉS PAR LE DRAINAGE MINIER ACIDE

THÈSE PRÉSENTÉE COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

> PAR ROBIN POTVIN

OCTOBRE 2009



Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue **Université** du Québec en Abitibi-Témiscamingue

<u>Mise en garde</u>

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

 \mathring{A} toute ma famille

REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord remercier mon directeur de thèse, professeur Bruno Bussière, pour son support et sa guidance tout au long du projet et de la rédaction de cette thèse. Je veux souligner aussi le soutien de mes deux co-directeurs Mostafa Benzaazoua et Gérald Zagury, qui ont participé pleinement au projet et à la rédaction par des discussions constructives. Mes remerciements vont également aux docteurs Carmen Neculita et Abdelkabir Maqsoud pour leur implication dans le projet.

Le financement de ce projet provient en partie de la Chaire de recherche du Canada sur la restauration des sites abandonnés et de la Chaire industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT en environnement et gestion des rejets miniers, que je remercie.

Tout le personnel de l'URSTM est chaleureusement remercié pour son implication dans le projet, en particulier David Bouchard pour l'instrumentation du modèle physique, Alain Perreault pour la fabrication du DMA synthétique ainsi que le nettoyage et le calibrage des sondes ainsi que Mathieu Villeneuve pour sa patience. De plus, je veux remercier mes collègues étudiants passés et présents, pour leur amitié et leur aide dans plusieurs aspects du travail : Hassan Bouzahzah, Anne-Marie Dagenais, Raphaël Mermillod-Blondin, Benoît Plante et surtout Thomas Genty pour son aide dans toutes les étapes de l'essai biologique.

Finalement, je voudrais remercier ma famille, Sylvie pour sa compréhension et son aide dans la correction du manuscrit et la mise en page du document, Kateri, Marie-Anne et Lysandre pour leur présence.

TABLE DES MATIÈRES

ISTE DES FIGURESxiii
ISTE DES TABLEAUXxxi
ISTE DES SYMBOLESxxvi
ÉSUMÉxxviii
HAPITRE I
NTRODUCTION1
1.1 L'oxydation des sulfures, la neutralisation et le drainage minier acide1
1.2 La gestion et le traitement du drainage minier acide
1.3 Objectifs et structure de la thèse9
1.4 Avancements et contributions scientifiques anticipés11

CHAPITRE II

REVUE DE LI	ITTÉRATURE1	.3
2.1	CHOIX D'UNE MÉTHODE DE TRAITEMENT PASSIF DU DMA1	.3
2.2	TRAITEMENT PASSIF ABIOTIQUE OU CHIMIQUE DU DMA	16
	2.2.1 Traitement chimique du DMA à l'aide d'un DAC	19
	2.2.2 Facteurs influençant l'efficacité du traitement du DMA à l'aide d systèmes de traitement passifs chimiques	es 20
2.3	MÉTHODES DE TRAITEMENT BIOLOGIQUE DU DMA	27
	2.3.1 Mécanismes impliqués lors du traitement biologique du DMA2	28
	2.3.2 Biofiltres passifs sulfatoréducteurs (BPSR)	0

	2.3.3	Composition du mélange réactif d'un BPSR	31
	2.3.4	Choix du mélange réactif d'un BPSR	36
	2.3.5	Facteurs influençant l'efficacité des BPSR	38
	2.3.6	Essais effectués à diverses échelles afin de vérifier l'efficacité	des
	systèm	es de traitement passif	45
2.4	ÉTAT DE SIT	UATION ET BESOINS EN RECHERCHE	51

CHAPITRE III

MATÉRIAUX	K, MÉTH	IODES ET MODÈLE PHYSIQUE	55
3.1	Méthoo	des	.55
	3.1.1	Préparation des échantillons liquides et solides	. 55
	3.1.2	Analyses électrochimiques	.56
	3.1.3	Analyses élémentaires par ICP	57
	3.1.4	Procédure d'extraction séquentielle	58
	3.1.5	Détermination des sulfates	59
	3.1.6	Mesure de l'alcalinité et de l'acidité	59
	3.1.7	Identification des phases minérales	.60
	3.1.8	Analyses thermiques	63
	3.1.9	Mesure des différents paramètres physiques	.63
	3.1.10	Détermination du potentiel de neutralisation de la dolomite	67
	3.1.11	Caractérisation des matériaux organiques	.69
	3.1.12	Composition et fabrication du DMA synthétique	70
3.2	Caracte	érisation type des différents matériaux	.72
3.3	Les ma	ıtériaux	.74

	3.3.1	La pierre dolomitique	74
	3.3.2	Les matériaux organiques	81
3.4	Le mo	dèle physique	85
	3.4.1	Contraintes	85
	3.4.2	Modèle physique proposé	87
	3.4.3	Problèmes constatés à la suite des essais préliminaires	89
	3.4.4	Analyses à effectuer	90
	3.4.5	Sondes utilisés	91
	3.4.6	Mesure du débit	92
	3.4.7	Configuration finale utilisée	93

CHAPITRE IV

LE SITE LOR	RAINE.	
4.1	Problé	matique94
4.2	Caract	éristiques du site Lorraine94
	4.2.1	Localisation et historique94
	4.2.2	Les résidus miniers du site Lorraine96
4.3	Les dra	ains dolomitiques
	4.3.1	Géométrie des drains réalisés au site Lorraine
	4.3.2	Temps de résidence hydraulique102
4.4	Suivi ł	nydrogéochimique105
	4.4.1	Caractéristiques du DMA généré au site Lorraine106
	4.4.2	Évolution de la chimie du DMA à l'entrée des drains107

	4.4.3	Variation de différents paramètres en fonction du temps à l'effluent
	des dr	ains dolomitiques108
	4.4.4	Évolution des débits124
4.5	Caract	térisation des matériaux des drains dolomitiques après cinq années de
fonction	onnemer	nt125
	4.5.1	Travaux réalisés sur le terrain126
	4.5.2	Travaux de caractérisation132
	4.5.3	Caractérisation des propriétés de base de la dolomite des drains132
	4.5.4	Caractérisation des minéraux secondaires prélevés dans les drains
	4.5.5	Diffractions des Rayons X (DRX)139
	4.5.6	Microscopie électronique à balayage et microanalyse EDS140
	4.5.7	Analyse chimique à l'ICP-AES147
4.6	Équili	bre thermodynamique147
	4.6.1	Diagramme Eh-pH147
	4.6.2	Modélisation des indices de saturation minéralogique (ISM)149
4.7	Bilan	en métaux des drains dolomitiques153
4.8	Synthe	èse des observations156

CHAPITRE V

ESSAIS EN L.	ABORATOIRE DE DRAINS ANOXIQUES ET OXIQUES DOLIN	AITIQUES
À L'AIDE D'U	UN MODÈLE DE MOYENNE DIMENSION	161
5.1	Problématique	161
5.2	Le DMA utilisé	
5.3	Le DAC	164

	5.3.1	Description164
	5.3.2	Paramètres d'opération166
	5.3.3	Suivi hydrogéochimique167
	5.3.4	Suivi des concentrations en CO ₂ dans les tubes du DAC179
5.4	Le DO	DC181
	5.4.1	Description
	5.4.2	Paramètres d'opération
	5.4.3	Suivi hydrogéochimique181
5.5	Caract	érisation des matériaux du DAC et du DOC190
	5.5.1	Échantillonnage du DAC190
	5.5.2	Échantillonnage du DOC192
	5.5.3 DOC.	Caractérisation des minéraux secondaires prélevés dans le DAC et le
5.6	Équili	bre thermodynamique213
	5.6.1	Diagramme Eh-pH213
	5.6.2	Modélisation des indices de saturation minéralogique (ISM) pour le
	DAC o	et le DOC
5.7	Bilan	en métaux du DAC et du DOC220
5.8	Synthe	ese des observations

CHAPITRE VI

SULFATORÉDUCTEUR À	PASSIF	BIOFILTRE	D'UN	LABORATOIRE	EN	ESSAI
NSION229	JE DIME	DE MOYENN	SIQUE	N MODÈLE PHY	E D'U	L'AIDI
				Contexte	6.1	

6.2	Le DMA	230
6.3	Le BPSR	232
	6.3.1 Description	232
	6.3.2 Paramètres d'opération	234
	6.3.3 Problèmes rencontrés au démarrage	235
6.4	Suivi hydrogéochimique de l'essai BPSR	235
	6.4.1 Acidité, alcalinité, pH, Eh et conductivité	236
	6.4.2 Concentrations en S, sulfates et métaux dans le DMA et à la sort	tie du
	BPSR	.239
	6.4.3 Évolution de la qualité d'eau lors du passage dans le BPSR	245
6.5	Dénombrement des BSR à la sortie du modèle	252
6.6	Caractérisation des solides à la fin de l'essai BPSR	254
	6.6.1 Échantillonnage du BPSR	254
	6.6.2 Caractérisation minéralogique	256
	6.6.3 Caractérisation chimique des solides	264
	6.6.4 Dénombrement des BSR dans les échantillons solides	273
	6.6.5 Caractérisation physique du mélange réactif	275
	6.6.6 Équilibre thermodynamique	276
	6.6.7 Diagramme Eh-pH	276
	6.6.8 Modélisation des indices de saturation minéralogiques (ISM)	277
6.7	Bilan en métaux du BPSR	281
6.8	Synthèse des observations	285

CHAPITRE VII

DISCUSSION.	
7.1	Objectifs
7.2	Comparaison des résultats des drains Lorraine et de ceux d'autres systèmes
chimiqu	es de traitement passif
7.3	Comparaison des résultats des essais DAC et DOC en laboratoire et du drain
Dol-1 d	u site Lorraine
7.4	Comparaison de l'essai BPSR, de l'essai DAC et de Lorraine
7.5	Comparaison de l'essai BPSR de moyenne dimension et des essais en
colonne	de Neculita
7.6	Comparaison de l'ensemble des méthodes
7.7	Comparaison des processus impliqués
7.8	Retombés de la recherche sur le design de systèmes de traitement passif de
DMA fo	ortement contaminé

CHAPITRE VIII

CONCLUSIO	NS ET RECOMMANDATIONS	318
8.1	Sommaire	318
8.2	Chapitre 4 – Le site Lorraine	319
8.3	Chapitre 5 – Les essais DAC et DOC en laboratoire	321
8.4	Chapitre 6 – L'essai BPSR en laboratoire	323
8.5	Conclusions générales	325
8.6	Retombés scientifiques du projet	326

RÉFÉRENCES	32	$\overline{27}$	7
	.54	~ '	

ANNEXE B
DIFFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS SOLIDES, SITE LORRAINE
ANNEXE C
INDICES DE SATURATION MINÉRALOGIQUE, SITE LORRAINE
ANNEXE D
RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES PARAMÈTRES
MESURÉS EN LABORATOIRE ET IN SITU, ESSAI DAC
ANNEXE E
RESULTATS DETAILLES DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES PARAMETRES
MESURES EN LABORATOIRE ET IN SITU, ESSAI DOC
ANNEXE F
RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES ANALYSES CHIMIQUES DES SOLIDES. ESSAIS DAC
ET DOC 384
ANNEXE G
DIFFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS SOLIDES, ESSAIS DAC ET DOC387
ANNEXE H
INDICES DE SATURATION MINÉRALOGIQUE, ESSAIS DAC ET DOC439
ANNEXE I

BILAN EN MÉTAUX, ESSAIS DAC ET DOC......444

ANNEXE A

ANNEXE J								
RÉSULTATS	DÉTAILLÉS	DES	ANALYSES	CHIMIQUES	ET	DES	PARAMÈTH	RES
MESURÉS EN	LABORATO	IRE E'	T IN SITU, ES	SAI BPSR				448

ANNEXE K

DIFFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS SOLIDES, ESSAI BPSR......464

ANNEXE L

RÉSULTATS	DÉTAILLÉS	DES	ANALYSES	CHIMIQUES	DES	SOLIDES,	ESSAI
BPSR							470
ANNEXE M							
INDICES DE S	SATURATION	MIN	ÉRALOGIQUI	E, ESSAI BPSR			472
ANNEXE N							
BILAN EN M	ÉTAUX, ESSA	I BPSI	R				480

ANNEXE O

EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA STABILITÉ DES ESPÈCES DU FER......483

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Types de systèmes de traitement du DMA (modifiée et traduite d'après Johnson et Hallberg, 2005)	8
2.1	Choix d'une méthode de traitement passif du DMA (modification de Hedin et Nairn, 1992 et Hedin et al, 1994a, tirée de Bernier, 2002)	15
2.2	Effet de la température sur la valeur expérimentale de la constante du taux de dissolution de la calcite (d'après Letterman, 1995)	22
2.3	Effet de la proportion de calcite sur la valeur expérimentale de la constante du taux de dissolution de la calcite pour un mélange de calcite et de dolomite (modifiée de Letterman, 1995)	24
2.4	Alcalinité mesurée en fonction du temps de rétention hydraulique pour les sites Howe Bridge, Morrison et Buck Mountain. (Modifiée de Cravotta (2003))	25
2.5	Taux de conversion des sulfates à l'intérieur de trois réacteurs aux BSR traversés par un liquide (contenant 5 mM chaque d'éthanol, glycérol et d'acide lactique) au pH variable. Légende : I = pH 4.0 ; II = pH 3.75 ; III = pH 3.5 ; IV = pH 3.25 ; V = pH 3.0 ; VI = pH 2.75 ; VII = pH 2.25 ; VIII = pH 2.5. aSRB reactor = réacteur avec BSR acidophiles ; nSRB reactor = réacteur avec BSR neutrophiles et aSRB/nSRB reactor = réacteur avec BSR acidophiles et neutrophiles (Kolmert et Johnson, 2001)	39
2.6	Spéciation des sulfures en fonction des conditions d'oxydoréduction et du pH (Howard, 1998)	42
2.7	Évolution de la conductivité hydraulique (ksat) de deux BPSR en colonne pour un période de 60 semaines. Pour les 13 premières semaines, les TRH étaient de 2,5 et 5 jours pour les colonnes ayant un TRH de 7,3 et de 10 respectivement. (Figure tirée de Neculita et al., 2008a)	45
3.1	Schéma du dispositif utilisé dans les essais en batch anoxiques (Genty et al., 2008)	68
3.2	Comparaison de courbes granulométriques obtenues à partir d'échantillons prélevés dans trois barils et de celles pour la dolomite prélevée sur le site Lorraine par St-Arnault et al. (2005)	75

xiii

3.3	Analyse DRX de la pierre dolomitique	78
3.4	Présentation des résultats d'analyses pour les essais en flacons effectués sur la pierre dolomitique	80
3.5	Comparaison de courbes granulométriques obtenues à partir de trois échantillons de mélange réactif	83
3.6	Schéma du modèle physique proposé	88
3.7	Photographie du modèle physique	88
3.8	Position des piézomètres dans le modèle	89
4.1	Localisation du site minier Lorraine	95
4.2	Carte de localisation des drains, site Lorraine (adaptée de Bernier, 2002)	100
4.3	Coupes longitudinales et transversales du drain dolomitique Dol-3 (tiré de Fontaine, 1999)	102
4.4	Calcul des temps de résidence hydraulique des drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3 pour différents débits	104
4.5	Variations de l'acidité et de l'alcalinité en fonction du temps pour le PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	111
4.6	Variations du pH et du Eh en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	113
4.7	Variations de la conductivité en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	115
4.8	Variations des concentrations en Ca et Mg en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	117
4.9	Variations des concentrations en Fe et en S totaux en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol 3	119
4.10	Variations des concentrations en Ni et en Zn en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	120
4.11	Variations des concentrations en Al et en Mn en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	122
4.12	Débits mesurés à la sortie des drains dolomitiques du site Lorraine	125

xiv

	de bentonite (Photographies tirées de St-Arnault et al., 2005)	126
4.14	Emplacement des tranchées de reconnaissances (TR-1 à 5) effectuées dans les drains dolomitiques (Dol-1, 2, 3) situés au sud de la digue au site Lorraine (Adaptée de Fontaine, 1999 par St-Arnault <i>et al.</i> , 2005)	128
4.15	Coupes stratigraphiques des tranchées de reconnaissance (Tr-1 à 5) effectuées dans les drains dolomitiques au site Lorraine (dessin non à l'échelle tiré de St-Arnault, 2005)	129
4.16	Planche de photos des tranchées 1 à 5 illustrant les principaux phénomènes observés : A) Paroi du drain, on peut observer la différence de couleur de la pierre dolomitique saturée (couleur orangée) et non saturée (couleur blanchâtre) qui indique le niveau de l'eau dans le drain; B) Paroi de TR-2, elles sont très lâches; C) Dépôt sur une toile de la pierre dolomitique retirée du drain Dol-1 (Tr-3); D) Dol-3, TR-5 inondé d'eau sous la géo membrane; E) Injection du traceur de sodium avec colorant bleu dans Tr-4; F) État du terrain tel que laissé après les travaux (Photographies tirées de St-Arnault et al., 2005)	131
4.17	Comparaison des différentes courbes granulométriques obtenues à partir des échantillons prélevés dans les tranchées TR-1 à TR-5 (Tiré de St-Arnault <i>et al.</i> , 2005)	133
4.18	Exemples de béchers contenant la pierre dolomitique et l'eau acide qui ont servi à réaliser cette expérience (St-Arnault <i>et al.</i> , 2005)	135
4.19	Couleur de la pierre dolomitique avant et après avoir été mise en contact avec de l'eau acide pendant 15 jours. À droite, la pierre dolomitique oxydée et à gauche la pierre dolomitique non-oxydée (St-Arnault <i>et al.</i> , 2005)	135
4.20	Variation dans le temps de la composition moyenne de la solution de DMA mise en contact avec la pierre dolomitique oxydée et non oxydée (tiré de St-Arnault <i>et al.</i> , 2005)	137
4.21	Planche de photos 3 : A) Échantillon prélevé de l'horizon conglomératique dans le drain Dol-2-Tr-4; B) Échantillon de pierre dolomitique, prélevé du drain Dol-3-Tr-5, dont l'enrobage a été gratté afin de faire une poudre pour les différentes analyses; C) Échantillon conglomératique prélevé du drain Dol-2-Tr-4, plongé dans la résine et scié afin d'analyser sa surface au MEB; D) Échantillon de pierre dolomitique, prélevé du drain Dol-2-Tr-4, dont l'enrobage a été gratté afin de faire une poudre pour les différentes analyses	139

Ouverture et fermeture des tranchées dans les drains dolomitiques. A) Découpage de la géo membrane; B) Pierre dolomitique du drain; C) Installation de la nouvelle géo membrane et scellage sur l'ancienne à l'aide

4.13

XV

7

(Tirée de St-Arnault et al., 2005)

4.22	Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion de grains libres provenant de l'enrobage des pierres dolomitiques oxydées du drain Dol-3-Tr-5 (Tiré de St-Arnault, 2005)	142
4.23	Photographie prise au MEB d'un échantillon en poudre libre provenant de l'enrobage oxydé gratté d'une pierre dolomitique prélevée dans le drain Dol- 3-Tr-5 : 1) Muscovite, 2) Dolomite, 3) Goethite, 4) Dolomite, 5) Gypse en baguette, 6) Quartz 7) Goethite, 8) Quartz, 9) Gypse (Tiré de St-Arnault, 2005)	143
4.24	Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion de lame polie analysant la composition de la matrice oxydée d'un conglomérat prélevé dans le drain Dol-2-Tr-4 (Tiré de St- Arnault, 2005)	144
4.25	Photographie prise au MEB d'un échantillon en lame polie de la matrice d'un conglomérat prélevé dans le drain Dol-2-Tr-4. 1) Muscovite, 2) Goethite, 3) Gypse, 4) Quartz, 5) Dolomite (Tiré de St-Arnault, 2005)	145
4.26	Photographie prise au MEB d'un échantillon en lame polie de la matrice d'un conglomérat prélevé dans le drain Dol-2-Tr-4 : 1) Bordure du grain de dolomite, 2) Centre du grain de dolomite, 3) Quartz dans la matrice, 4) Goethite, 5) Quartz (Tiré de St-Arnault, 2005)	146
4.27	Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer pour une température de 10 °C et une activité du Fe2+ en solution de 0,0035	148
4.28	Indices de saturation du gypse dans le PO-6, et les effluents des drains Dol-1 Dol-2 et Dol-3	150
4.29	Indices de saturation des minéraux d'aluminium dans le PO-6 et les effluents des drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3	151
4.30	Indices de saturation des minéraux de fer dans le PO-6 et les effluents des drains Dol-1 et Dol-2	152
4.31	Indices de saturation des carbonates dans le PO-6 et les effluents des drains Dol-1 et Dol-2	152
5.1	Schéma représentant la configuration du modèle physique utilisé lors des essais de DOC et de DAC	164
5.2	Photographie du modèle physique après son remplissage	165

5.3	Photographie du modèle physique avec le couvercle, le coffrage de bois et les sangles	165
5.4	Variations de l'acidité, du pH, du Eh et de la conductivité à l'intérieur du DAC et dans le DMA	171
5.5	Variations des concentrations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al en fonction du temps pour le DMA et l'effluent du DAC	175
5.6	Variations de l'acidité en fonction de la distance dans le DAC pour le DMA, les colonnes et l'effluent du DAC	177
5.7	Variations des concentrations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al pour le DMA, les compartiments et l'effluent	178
5.8	Variation du pourcentage volumique du CO_2 et de O_2 dans le gaz de la partie supérieure des quatre compartiments d'échantillonnage	180
5.9	Variations de l'acidité, du pH, du Eh et de la conductivité à l'intérieur du DOC et dans le DMA	185
5.10	Variations des concentrations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al en fonction du temps pour le DMA et l'effluent du DOC	189
5.11	Position des points d'échantillonnage des matériaux solides à l'intérieur du DAC	191
5.12	Photographies prises lors de l'échantillonnage du DAC. En A, mince film de précipité sur le dessus du DAC; en B, aspect de la pierre dolomitique à 10 cm et en C, exemple de trou creusé lors de la prise d'échantillon	192
5.13	Points d'échantillonnage dans le DAC	193
5.14	Photographies prises lors de l'échantillonnage du DOC. En A, absence de film de précipité sur le dessus du DOC; en B, mince film de précipité présent à 30 cm près de l'interface gaz liquide et en C, forte accumulation de précipité dans le réservoir d'entrée	195
5.15	Comparaison des pourcentages minéralogiques chimiques et de ceux obtenus par quantification DRX	198
5.16	Comparaison des rapports Goethite + Lépidocrocite / Gypse pour les 50 premiers cm du DAC et du DOC	199
5.17	Comparaison des rapports goethite/lépidocrocite pour les 50 premiers cm du DAC et du DOC	200

xvii

 5.19 Pourcentages minéralogiques obtenus par DRX en fonction de la profondeur dans le DOC 5.20 Pourcentages minéralogiques obtenus par DRX en fonction de la distance par rapport au début du DOC. L'ensemble des données est présentée en A alors que deux distances le sont en B. 	202 203 204 207
5.20 Pourcentages minéralogiques obtenus par DRX en fonction de la distance par rapport au début du DOC. L'ensemble des données est présentée en A alors que deux distances le sont en B.	203 204 207
	204 207
5.21 Pourcentages minéralogiques obtenus au DRX en fonction de la position des échantillons de part et d'autre des compartiments contenant les sondes	207
5.22 Photographie ERD de l'échantillon RP04A-ANOX prise au MEB montrant la croûte enrobant les fragments ainsi que la zone ayant fait l'objet d'analyses ponctuelles	
5.23 Cartographie X des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion d'enrobage recouvrant un fragment de pierre dolomitique de l'échantillon RP-H30-Ox. Les images font environ 550 par 390 μm	208
5.24 Photographie MEB à ERD de l'échantillon RP04A-ANOX montrant un détail de la croûte enrobant les fragments ainsi que 5 points ayant fait l'objet d'analyses ponctuelles : les points A, B, et C se situent dans la croûte alors que les points D et E sont en bordure de la pierre dolomitique	209
5.25 Photographie MEB à ERD de l'échantillon RP-H30-Ox montrant la croûte enrobant les fragments ainsi que la zone ayant fait l'objet de cartographie X ainsi que les secteurs d'analyses ponctuelles (A à D)	210
5.26 Cartographie X des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion d'enrobage recouvrant un fragment de pierre dolomitique de l'échantillon RP-H30-Ox. Les images font 550 par 390 μm	211
5.27 Photographies MEB à ERD montrant différents phénomènes observés dans l'échantillon RP-H30-Ox : A) Précipité floconneux, B) Bande de précipité dense, C) Enrobage mince entourant un grain de dolomite, D) Grain de dolomite présentant un aspect poreux	212
5.28 Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer dans le DAC	214
5.29 Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer dans le DOC	215
5.30 Évolution des indices de saturation minéralogique dans le DAC et le DOC	219

5.31	Évolution des charges en métaux retenus dans le DAC en fonction du temps	222
5.32	Évolution des charges en métaux retenus dans le DOC en fonction du temps	224
6.1	Schéma de la configuration du modèle physique utilisée lors de l'essai BPSR montrant la sortie en forme de U utilisée au début de l'essai	233
6.2	Photographie du modèle physique après son remplissage	234
6.3	Variations de l'acidité et de l'alcalinité dans le DMA et à la sortie du BPSR	237
6.4	Variations du pH et du Eh et dans le DMA et à la sortie du BPSR	239
6.5	Variations des concentrations en Fe et en Sulfates pour le DMA et l'effluent du BPSR	240
6.6	Variations des concentrations en Ca pour le DMA et l'effluent du BPSR	241
6.7	Variations des concentrations en Al, Mn, Pb, Cr, Ni, Zn et Co pour le DMA et l'effluent du BPSR	244
6.8	Variations du pH dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR	246
6.9	Variations du Eh dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR	247
6.10	Variations de l'acidité, de l'alcalinité, et des concentrations en S et en Fe dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR	250
6.11	Variations des concentrations en S, Zn, Ni et Mn dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR	251
6.12	Vue de surface montrant la position des points d'échantillonnage des matériaux solides à l'intérieur du BPSR	255
6.13	Diffractogramme de l'échantillon RPB-7C montrant la présence d'urée et des principaux minéraux primaires soit : le quartz (Qtz), l'albite (Alb) et la muscovite (Mus)	257
6.14	Diffractogramme de l'échantillon RPB-6C montrant des pics significatifs pour le gypse (Gyp), la goethite (Goe), la mackinawite (Mac) et la pyrite (Py) en plus des minéraux primaires du mélange vus à la figure précédente	258
6.15	Photographie de la zone 5 de l'échantillon RPB-5C prise au MEB montrant	260

xix

	des grains de précipités présents dans le mélange réactif. La position des analyses ponctuelles (A à D) est indiquée sur l'image	
6.16	Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans des grains de précipités présents dans le mélange réactif de l'échantillon RPB-5C	261
6.17	Photographie de la zone 3 de l'échantillon RPB-6C prise au MEB montrant des grains de précipités présents dans le mélange réactif. La position des analyses ponctuelles (A à D) est indiquée sur l'image	262
6.18	Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans des grains de précipités présents dans le mélange réactif de l'échantillon RPB-6C	263
6.19	Résultats des analyses dans le mélange réactif pour Al, Ca, Fe et S	266
6.20	Résultats des extractions séquentielles dans le mélange réactif pour Cd, Fe, Ni et Zn	271
6.21	Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer dans le BPSR	277
6.22	Indices de saturation minéralogique calculés pour les minéraux de Al, Mn et Fe dans le BPSR	279
6.23	Indices de saturation minéralogique calculés pour les minéraux de Al, Mn et Fe dans le BPSR	281
6.24	Évolution des charges en métaux retenus dans le BPSR en fonction du temps	284
7.1	Modèle conceptuel des mécanismes de traitement à l'intérieur du drain Dol- 1 du site Lorraine	298
7.2	Comparaison des valeurs d'acidité et d'alcalinité pour l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre. Les remarques du Tableau 7.7 s'appliquent également ici	307
7.3	Comparaison des concentrations en Fe et en sulfates pour l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre. Les remarques du Tableau 7.7 s'appliquent également ici	308
7.4	Suite d'essais à effectuer avant l'installation d'un système pleine grandeur sur le terrain	315

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Acidité de quelques gisements de métaux communs et précieux (modifié d'après Aubertin et al., 2002)	5
1.2	Contenu en métaux et en sulfates différents de quelques gisements de métaux communs et précieux (modifié d'après Aubertin et al., 2002)	6
2.1	Tableau comparatif des méthodes de traitement chimique du DMA (modifié d'après Labelle et Potvin, 2003)	17
2.2	Paramètres chimiques du DMA avant et après (entre parenthèses) traitement passif chimique pour certaines mines de charbon et de métaux communs (1 : Titchenell et Skousen, 1996 ; 2 : Hedin et al., 1994b ; 3 : Ziemkiewicz et al, 1996 ; 4 : Moyenne des données de terrain juin à octobre 2004; 5 : Whitehead et al., 2005; 6 : Cravotta et Trahan,1999)	18
2.3	Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement biologique du DMA (d'après Walton-Day, 2003)	29
2.4	Toxicité de certains métaux lourds pour les BSR (tiré de Utgikar et al, 2003)	41
2.5	Comparaison de certains paramètres des essais en fioles (batch) de petite dimension	47
2.6	Comparaison de certains paramètres des essais dynamiques de petite dimension	49
2.7	Essais de DAC et de BPSR sur le terrain	51
3.1	Composition des eaux de DMA synthétiques utilisées	71
3.2	Sels utilisés dans la fabrication de l'eau de DMA synthétique	71
3.3	Caractérisation effectuée sur les différents types d'échantillons	73
3.4	Caractéristiques granulométriques de la pierre dolomitique du site Lorraine et de celle utilisée en laboratoire	76
3.5	Résultats de l'analyse ICP des échantillons de pierre dolomitique. Tous les résultats sont exprimés en %(p/p)	77

3.6	Conductivité hydraulique saturée de la dolomite utilisée en laboratoire calculée à l'aide de l'équation 3-5	79
3.7	Caractérisation des matériaux organiques. Les données pour les copeaux et le bran de scie d'érable ainsi que pour le fumier de volaille composté proviennent de Neculita et Zagury (2008)	82
3.8	Caractéristiques granulométriques de la pierre dolomitique du site Lorraine et de celle utilisée en laboratoire	84
3.9	Conductivité hydraulique des échantillons de mélange réactif	84
3.10	Problèmes pouvant être rencontrés (modifié d'après MSE Technology Applications, 2002)	86
3.11	Problèmes ayant été rencontrés lors de l'essai de rodage	90
3.12	Compilation des analyses à effectuer	91
3.13	Sondes utilisées dans le modèle physique	92
4.1	Minéralogie par comptage de points des résidus oxydés et frais de Lorraine (tiré de Bernier, 2002)	97
4.2	Caractéristiques des drains du site Lorraine (modifié de Bernier, 2002)	99
4.3	Résultats des essais de traceur (modifié de Maqsoud et al., 2007)	105
4.4	Chimie des eaux de DMA (mg L-1), site Lorraine (modifié de Entraco, 1996). Pour les données du PO-6, les valeurs moyennes pour 1999 ont été utilisées et le SO4 a été calculé à partir du S total en estimant que 100 % de ce dernier est présent sous forme de sulfates	107
4.5	Moyennes (Moy) et écarts-types (É-T) pour différents paramètres mesurés en laboratoire pour le puits PO-6	108
4.6	Coefficient d'uniformité et de courbure des matériaux prélevés dans les cinq tranchées	133
4.7	Approximation du coefficient de perméabilité de cinq échantillons de pierre dolomitique recueillis dans les drains dolomitiques du site Lorraine à l'aide de l'équation 3-5 (Chapuis et Aubertin, 2003)	134
4.8	Pourcentages massiques des différents minéraux déterminés au DRX	140

4.9	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon Dol-3-Tr-5-Vr-2 (Figure 4.23)			
4.10	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon Dol-2-Tr-4-Vr-2 (Figure 4.25)	145		
4.11	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon Dol-2-Tr-4-Vr-2 (Figure 4.26)	146		
4.12	Résultat de l'analyse chimique ICP-AES de digestion du précipité gratté à la surface de la pierre dolomitique prélevée dans les drains	147		
4.13	Masses annuelles en kilogrammes de métaux et autres éléments entrant et sortant du drain Dol-1 ainsi que la différence entre les deux	154		
4.14	Masses annuelles en kilogrammes de métaux et autres éléments entrant et sortant du drain Dol-2 ainsi que la différence entre les deux	155		
4.15	Masses annuelles en kilogrammes de métaux et autres éléments entrant et sortant du drain Dol-3 ainsi que la différence entre les deux	156		
4.16	Synthèse des observations des drains dolomitiques Lorraine	159		
5.1	Paramètres et composition du DMA utilisé pour les essais DAC et DOC. La composition du PO-6 du site Lorraine a été ajoutée pour comparaison	163		
5.2	Débits et temps de résidence hydraulique utilisés lors de l'essai DAC	166		
5.3	Liste des échantillons prélevés dans le DAC. Les échantillons dont le nom apparaît en italique gras sont ceux ayant fait l'objet de travaux de caractérisation (DRX et ICP)	191		
5.4	Liste des échantillons prélevés dans le DAC. Les noms en italique gars sont ceux des échantillons ayant fait l'objet d'une caractérisation (DRX et ICP)	194		
5.5	Minéraux faisant l'objet d'une quantification DRX	196		
5.6	Quantification des minéraux secondaires à l'aide du DRX. Les abréviations utilisées font référence au tableau précédent	197		
5.7	Quantification DRX des minéraux secondaires présents dans les croûtes coiffant les systèmes de traitement et les précipités tapissant le fond des réservoirs	205		
5.8	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon RP04A-ANOX (Figure 5.23)	209		

5.9	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon RP-H30-OX (Figure 5.27)	213
5.10	Synthèse des observations pour les essais DAC et DOC	227
6.1	Caractéristiques physico-chimiques du DMA utilisé pour les essais de BPSR. La composition du PO-6 du site Lorraine pour l'année 2004 a été ajoutée pour comparaison	231
6.2	Résultats du dénombrement des BSR dans les échantillons liquides prélevés à la sortie du modèle	253
6.3	Liste des échantillons prélevés dans le BPSR ayant fait l'objet d'une caractérisation	256
6.4	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon RPB-5C	261
6.5	Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon RPB-6C	263
6.6	Résultats partiels des extractions séquentielles effectuées sur des échantillons de mélange réactif post traitement et sur le mélange de départ	270
6.7	Résultats des déterminations du carbone organique total et de l'azote Kjeldahl total dans quatre échantillons du BPSR et un autre de mélange frais	272
6.8	Résultats du dénombrement des BSR dans les échantillons solides	274
6.9	Résultats des essais à charge constante effectués sur quatre échantillons de mélange initial et sur les échantillons 5C à 8C $$	276
6.10	Synthèse des observations de l'essai BPSR pour différents éléments	287
7.1	Comparatif entre les méthodes chimiques de traitement passif des charbonnages américains et du drain dolomitique Dol-1 du site Lorraine	292
7.2	Comparatif du site Lorraine et des essais DAC et DOC en laboratoire	295
7.3	Résultats des extractions séquentielles effectuées sur des échantillons du Dol-1, du DAC et du DOC	297
7.4	Comparatif du site Lorraine, du DAC et du BPSR	300

 7.6 Comparaison de certains paramètres physiques et biologiques des essais en colonne de Neculita et al. (2008a et 2008b) et de l'essai BPSR dans le modèle de moyenne dimension. Les résultats des essais en colonne sont pour un TRH de 10 jours 7.7 Comparaison de certains paramètres chimiques de l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre 7.8 Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement chimique et biologique du DMA. Modifié de Walton-Day (2003) 7.9 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après Hedin et Nairn (1992) 7.10 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992) 31: 	7.5	Comparaison de certains paramètres chimiques et minéralogiques des essais en colonne de Neculita et al. (2008a et 2008b) et de l'essai BPSR dans le modèle de moyenne dimension (MD). Lorsque disponibles, les résultats des essais en colonne de Neculita et al. sont pour un TRH de 10 jours	303
 7.7 Comparaison de certains paramètres chimiques de l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre 7.8 Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement chimique et biologique du DMA. Modifié de Walton-Day (2003) 7.9 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après Hedin et Nairn (1992) 7.10 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992) 31: 	7.6	Comparaison de certains paramètres physiques et biologiques des essais en colonne de Neculita et al. (2008a et 2008b) et de l'essai BPSR dans le modèle de moyenne dimension. Les résultats des essais en colonne sont pour un TRH de 10 jours	304
 7.8 Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement chimique et biologique du DMA. Modifié de Walton-Day (2003) 7.9 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après Hedin et Nairn (1992) 7.10 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992) 314 	7.7	Comparaison de certains paramètres chimiques de l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre	306
 7.9 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après Hedin et Nairn (1992) 7.10 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992) 31: 	7.8	Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement chimique et biologique du DMA. Modifié de Walton-Day (2003)	310
 7.10 Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992) 31. 	7.9	Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après Hedin et Nairn (1992)	312
	7.10	Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992)	313

LISTE DES SYMBOLES

- A Aire de la surface exposée (m^2)
- AP Potentiel d'acidification (kg $CaCO_3/t$)
- BPSR Biofiltre passif sulfatoréducteur
- C_U Coefficient d'uniformité (-)
- CEBC Couverture avec effets de barrière capillaire
- D₁₀ Diamètre correspondant à 10% cumulé de la distribution granulométrique
- D₅₀ Diamètre correspondant à 50% cumulé de la distribution granulométrique
- D₆₀ Diamètre correspondant à 60% cumulé de la distribution granulométrique
- D_r Densité relative des grains
- DAC Drain anoxique calcaire
- DMA Drainage minier acide
- DOC Drain oxique calcaire
- e Indice des vides (-)
- G_s Densité spécifique (-)
- g Constante gravitationnelle (m^2/s)
- hr Humidité relative du sol (-)
- k_{sat} Conductivité hydraulique saturée (cm/s)
- n Porosité (-)
- NP Potentiel de neutralisation (kg $CaCO_3/t$)
- NNP Potentiel net de neutralisation (kg CaCO₃/t)
- ppm Partie par million
- t Temps (s, j ou an)

- V Volume (m³)
- ρ Densité du solide (g/m³)
- µm Micromètre
- µMhos Micromhos, équivalent en unité SI à microsiemens
- [O2]aq Concentration d'oxygène dissous (ppm)

RÉSUMÉ

Les résidus miniers contenant des minéraux sulfureux peuvent produire du drainage minier acide (DMA) lorsqu'ils sont en contact avec l'oxygène de l'air et l'eau et que le potentiel de neutralisation des ces résidus est épuisé. Afin de respecter les normes environnementales, le traitement chimique du DMA est monnaie courante durant l'opération d'une mine. Cependant, la mise en place d'une usine de traitement chimique est coûteuse et les frais d'opération sont non négligeables. L'autre option disponible pour le traitement des effluents est le traitement passif. Les systèmes de traitement passif font intervenir des processus d'élimination chimique, biologique et physique, qui existent souvent à l'état naturel dans l'environnement, afin de modifier les propriétés de l'affluent contaminé. Les systèmes de traitement passif du DMA nécessitent une moins grande surveillance et les coûts d'opération qui v sont associés sont moins importants que ceux des systèmes actifs. Jusqu'à présent, les études concernant le traitement passif visaient à évaluer la possibilité d'utiliser ces méthodes comme solution unique de traitement du DMA. En raison des charges importantes en métaux et des débits de crue significatifs dans les climats humides, les approches passives ne parviennent habituellement pas à atteindre les critères environnementaux des réglementations provinciales et fédérales.

Cette recherche vise à étudier comment les traitements passifs pourraient être intégrés à la restauration des sites abandonnés en les combinant à des méthodes de contrôle du DMA telles les couvertures avec effets de barrière capillaire. L'objectif ultime du projet est donc de développer une approche qui permettra aux personnes responsables de projets de traitement de DMA fortement contaminés de faire un design approprié d'un système de traitement passif et d'intégrer celui-ci à la restauration globale du site. Pour atteindre cet objectif, les objectifs spécifiques suivants ont été retenus dans le cadre de cette thèse: 1) mieux comprendre les phénomènes géochimiques fondamentaux qui se produisent dans les systèmes de traitement passif de type drain calcaire ou biofiltre passif sulfatoréducteur (BPSR); 2) développer un modèle à l'échelle intermédiaire au laboratoire pour se rapprocher davantage des conditions de terrain (par rapport aux essais en batch et en colonne); 3) comparer les échelles de traitement du laboratoire : de l'essai en batch à l'échelle intermédiaire (environ 2000 l); 4) faire les liens entre les observations de laboratoire et celles effectuées sur le terrain pour un cas de traitement passif à l'aide de drains calcaires et 5) proposer une méthodologie de design des systèmes de traitement passif pour le cas particulier du traitement de DMA fortement contaminé. Afin de répondre à l'objectif principal et aux objectifs spécifiques, différents travaux de terrain et de laboratoire ont été effectués.

L'interprétation des résultats du suivi géochimique des trois drains dolomitiques du site Lorraine (Chapitre 4) a permis de quantifier l'efficacité des systèmes de traitement et de mieux comprendre les processus géochimiques impliqués dans le traitement du DMA. Afin de comparer les effluents au DMA initial, l'eau provenant d'un puits d'observation situé en amont des drains. Les données de 2004 de ce puits montrent que le DMA est caractérisé par un pH faible de 3,57, une acidité forte (9 502 mg/l) et un Eh élevé (474 mV). Les concentrations en Fe total (6 904 mg/l) et en S total (4 254 mg/l) de ce DMA sont très

élevées. Pour la période s'étendant de 1999 à 2004, le pH moyen à la sortie du Dol-1, le drain le plus efficace, se situe entre 6 et 6,5, alors que l'acidité est nulle. En 2004, 89 % du Fe total et 77 % du S total étaient retenus. De plus, pour la même année, les pourcentages de rétention de 100 % Al, 89 % Cd, 59 % Co, 91 % Cr, 96 % Ni, 95 % Pb et 85 % Zn ont été observés. L'ensemble de ces observations démontre que le Dol-1 du site Lorraine est relativement efficace dans le traitement du DMA fortement contaminé, même s'il ne permet pas d'atteindre les critères de la Directive 019. Les performances du Dol-2 sont quant à elles plus faibles. Ce drain montre une moins grande capacité de traitement de l'acidité et des métaux que le Dol-1. Les très faibles débits mesurés à la sortie du Dol-3 depuis 2002 ainsi que la présence d'une mare de DMA à son sommet suggèrent que ce drain est bouché. La caractérisation minéralogique et chimique des échantillons prélevés lors de travaux d'excavation et d'échantillonnage a démontré que le précipité rougeâtre qui recouvre la pierre dolomitique est composé en grande partie de gypse, de lépidocrocite et de goethite. La présence de ces trois minéraux indique que les principaux processus responsables de l'atténuation des concentrations en S et en Fe sont la précipitation, à l'intérieur du drain, de ces minéraux. L'ensemble des données des trois drains dolomitiques du site Lorraine démontrent que ce type de système de traitement peut générer assez d'alcalinité pour neutraliser la forte acidité d'un DMA typique des mines de métaux communs et que la précipitation de certains minéraux à l'intérieur des drains permet l'atténuation des concentrations en sulfates et en métaux. Cependant, même si les drains sont constitués du même matériau et qu'ils ont été construits en même temps, leur différence au niveau géométrique entraîne des performances de traitement différentes.

Afin de mieux comprendre les phénomènes fondamentaux impliqués dans le traitement passif du DMA à l'aide des drains dolomitiques du site Lorraine, un modèle physique instrumenté de moyenne dimension a été conçu et construit. Ce modèle de plus de 2 000 l a été utilisé en laboratoire afin de simuler un DAC et un DOC. Ces essais ont permis d'évaluer l'efficacité du DAC pour différents temps de résidence hydraulique et en différents points à l'intérieur du système de traitement. Un DMA synthétique reproduisant la composition de celui du PO-6 du site Lorraine, pour l'année 2004, a été utilisé. L'effluent des deux essais montre des pH légèrement supérieurs à 5 alors qu'il se situait au départ à 2,85. L'acidité demeure quant à elle très élevée, soit entre 10 000 et 12 000 mg/l équivalent CaCO₃. Ces dernières valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le DMA. Le Fe et le S sont peu retenus dans le DAC et le DOC. Ainsi, pour l'essai DAC, les pourcentages de rétention suivants sont observés :Al de 85 % à 100 %, Cd de 3 % à 64 %, Cr de 100 %, Ni de 3 % à -38 %, Pb de 32 % à 100 % et Zn de 53 % à -22 %. Ces données montrent que le DAC laboratoire a une faible capacité de neutralisation et qu'il atténue peu les concentrations en S, en Fe et en certains autres métaux. La caractérisation de ces matériaux prélevés à la fin des essais a démontré que la mince couche de précipité rougeâtre recouvrant les fragments de pierre dolomitique est composée de goethite, lépidocrocite, gypse et plus rarement de jarosite. L'efficacité des DAC et DOC simulés en laboratoire est nettement inférieure à celle du drain Dol-1 du site Lorraine. La plus grande capacité de traitement du Dol-1 pourrait être attribuée à la configuration de ce dernier. Le fait que ce drain soit incliné et qu'il ne soit pas en charge permet à l'oxygène de l'air d'entrer en contact avec le DMA et ainsi favoriser l'oxydation du fer et la précipitation de goethite et lépidocrocite. Le comportement du drain dolomitique à Lorraine aurait donc un comportement hybride entre le drain anoxique calcaire (DAC), le drain oxique calcaire (DOC) et de la tranchée oxique calcaire (TOC).

Le modèle physique instrumenté de moyenne dimension développé dans le cadre de la thèse a également servi à la simulation d'un biofiltre passif sulfatoréducteur en laboratoire. Cet essai visait à en évaluer l'efficacité et à mieux comprendre les processus impliqués dans un tel système de traitement, pour le cas particulier d'un DMA fortement contaminé. La composition des deux DMA synthétiques utilisés s'inspirait de celle étudiée en colonne (10 em de diamètre sur 1 mètre de longueur) par Néculita (2008). Les concentrations en Fe utilisées étaient de 1 257 mg/l pour le DMA-1 et de 276 mg/l pour le DMA-2. Notons que ces concentrations en Fe sont inférieures à celle du PO-6 (6 904 mg/l) du site Lorraine, mais peuvent tout de même être considérés comme un DMA fortement contaminé. L'effluent de l'essai BPSR montre des pH avoisinant 6 et des alcalinités positives (>180 mg/l équivalent CaCO₃), alors que valeurs de Eh mesurées sont nettement négatives (-100 à -200 mV). Les concentrations en S total passent de 1 266 à 477-736 mg/l (49 % de rétention) pour le DMA-1 et de 1 330 mg/l à 523-883 mg/l pour le DMA-2 (41 % de rétention). Le Fe total a quant à lui été retenu à 76,4 % pour le premier DMA et à 68,9 % pour le deuxième. À l'exception du Mn (57 % et 39 %), les autres métaux ont été fortement retenus dans le BPSR. Les pourcentages moyens de rétention sont de plus de 96 % pour Al, de 100 % pour le Cd, de plus de 94 % pour Co, de plus de 72 % pour Cr, de 99 % pour Ni et Pb et de 100 % pour le Zn. La caractérisation post démantèlement du mélange réactif utilisé pour l'essai indique la présence de sulfures de fer, de sulfates ainsi que de goethite et lépidocrocite. La modélisation géochimique des indices de saturation minéralogique indique que des hydroxydes d'aluminium et des sulfures de Cd, Ni, Ph et Zn pourraient précipiter pour les conditions rencontrées dans le BPSR. L'efficacité du BPSR simulé en laboratoire est nettement supérieure à celle de l'essai DAC (et DOC) présentée précédemment. Dans le BPSR, il y a eu production d'alcalinité nette et une forte rétention de plusieurs métaux, ce qui n'était pas le cas du DAC.

L'objectif ultime du projet était de développer une approche permettant d'effectuer le design approprié d'un système de traitement passif et d'intégrer celui-ci à la restauration globale d'un site. Par l'étude des drains dolomitiques du site Lorraine et les essais DAC-DOC et BPSR en laboratoire, le projet a permis de démontrer qu'il est difficile d'utiliser l'un ou l'autre des systèmes de traitement comme solution unique et ce, même pour un site restauré à la suite de l'installation d'une CEBC comme c'est le cas de l'ancienne mine Lorraine. Dans la discussion, nous avons donc proposé une combinaison du traitement chimique et biologique du DMA où les drains calcaires permettraient d'augmenter le pH et diminuer l'acidité du DMA, alors que le BPSR permettrait d'amener les concentrations en métaux à des valeurs permettant de respecter les normes environnementales de la Direction 019 du Ministère de l'environnement du Québec.

Mots-clés : drainage minier acide, traitement passif, drain anoxique calcaire, biofiltre passif sulfatoréducteur, essais en laboratoire

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les problèmes de pollution provenant des sites miniers, abandonnés ou actifs, viennent principalement d'un phénomène appelé le drainage minier acide (DMA). Le DMA est produit naturellement lorsque les minéraux sulfureux réactifs contenus dans la roche, telles la pyrite et la pyrrhotite, sont exposés à l'eau et à l'air. Le DMA peut être produit à partir de plusieurs sources tels les stériles d'excavation, les rejets de concentrateur ou les murs des exploitations à ciel ouvert ou de développement souterrain (e.g. SRK, 1988; Morin et Hutt, 1997).

Au cours des dernières années, beaucoup d'efforts de recherche ont été investis sur les méthodes visant à contrôler la production du DMA. Les techniques développées sont particulièrement efficaces pour les sites en opération. Cependant, pour les sites abandonnés, l'oxydation des minéraux sulfureux contenus dans les rejets miniers a débuté dès la mise en place des matériaux dans le site minier. Les eaux interstitielles se sont donc contaminées progressivement et sont maintenant, dans la plupart des cas, fortement chargées en contaminants solubles. Même si des techniques capables de freiner la génération de DMA sont mises en place, les eaux interstitielles demeurent néanmoins polluées et un traitement complémentaire doit être effectué avant qu'elles soient libérées dans l'environnement (e.g. Bernier *et al.*, 2001; Bussière *et al.* 2009).

1.1 L'oxydation des sulfures, la neutralisation et le drainage minier acide

L'oxydation des minéraux sulfureux (la pyrite, le sulfure prédominant dans les mines est utilisé ici pour décrire le phénomène) peut être représentée par les équations suivantes (e.g. Kleinmann *et al.*, 1981; Ritcey, 1989; Blowes et Ptacek, 1994; Evangelou, 1995; Perkins *et al.*, 1995; Morin et Hutt, 1997). La première étape est l'oxydation directe de la pyrite (FeS₂) par l'oxygène. Cette réaction produit des sulfates $(SO_4^{2^{-}})$, du fer ferreux $(Fe^{2^{+}})$ et de l'acidité (H^{+}) :

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$$
[1-1]

À la seconde étape, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique (Fe³⁺) selon l'équation suivante.

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ \to 2Fe^{3+} + H_2O$$
[1-2]

Le fer ferreux peut également être oxydé en hydroxyde de fer (FeOOH) et produire de l'acidité.

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 3/2H_2O \rightarrow FeOOH + 2H^+$$
 [1-3]

À un pH>4, le Fe³⁺ est précipité sous forme d'hydroxyde ferrique (Fe(OH)₃), ce qui augmente l'acidité produite.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$
[1-4]

Si le pH<4, le fer ferrique peut demeurer soluble et oxyder indirectement la pyrite (i.e sans la présence de l'oxygène), libérant encore plus d'acide dans l'environnement.

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$
 [1-5]

À faible pH, les bactéries, principalement celles de l'espèce *Acidithiobacillus ferrooxidans*, peuvent également participer à la génération d'acide en catalysant la réaction des minéraux sulfureux (e.g. Perkins *et al.*, 1995). Ces bactéries peuvent oxyder directement la surface du minéral ou encore favoriser la production de sulfates et la transformation d'ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} , accélérant ainsi le processus d'oxydation chimique d'un facteur de 20 à 1 000 fois (e.g. Berthelin, 1987).

La notion de génération de drainage minier acide devient explicite lorsqu'on combine les réactions précédentes (équations 1-1 à 1-5) pour obtenir la réaction globale (Équation 1-6) qui produit de l'acide sulfurique et un hydroxyde de fer :

$$FeS_2 + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H_2SO_4$$
 [1-6]

Ces équations montrent que l'oxydation d'une mole de pyrite en conditions normales génère deux moles d'acide sulfurique. On considère habituellement (e.g. Aubertin *et al.*, 2002) que l'oxydation directe par l'oxygène (Équation 1-1) se produit à un pH près de la neutralité (5<pH<7) alors que l'oxydation indirecte (Équation 1-5) prédomine à un plus bas pH (pH<4). En plus de produire de l'acidité, le DMA est la source de plusieurs types de polluants, comme les sulfates et autres anions, les métaux toxiques ainsi que la matière en suspension. Il augmente aussi la salinité des eaux (e.g. Gray, 1997; Marcus, 1997).

Le taux d'oxydation (i.e. la quantité d'acide produite pour une période de temps donnée) des sulfures dépend de plusieurs facteurs, incluant l'apport en oxygène, la température, le pH, l'activité bactérienne, l'aire de la surface des minéraux et la cristallographie de ces derniers (Perkins *et al.*, 1995). D'autres facteurs influencent les processus agissant sur les taux de réaction d'oxydation et de production de DMA. Les principaux sont la précipitation de minéraux secondaires, la diffusion, la nucléation, les réactions de surface, l'adsorption et la désorption, la catalyse par les bactéries, les réactions galvaniques et abiotiques et la pression (Aubertin *et al.*, 2002). On considère habituellement que le taux de réaction est contrôlé par l'équation 1-2. Ce taux est faible à pH neutre et, grâce à la présence des bactéries, augmente lorsque le pH diminue.

La qualité chimique du drainage dépend également des minéraux neutralisants présents dans les rejets miniers. L'acide produit par l'oxydation des sulfures peut être neutralisé par les carbonates et certains silicates (e.g. Sverdrup, 1990; Kwong, 1993; Lawrence et Scheske, 1997). Les équations 1-7 et 1-8 présentent respectivement la neutralisation de l'acide sulfurique par la calcite (CaCO₃) et par la dolomite (CaMg(CO₃)₂) qui sont deux des carbonates les plus abondants dans les résidus miniers (Lapakko, 1994).

$$2CaCO_3 + H_2SO_4 \to 2Ca^{2+} + 2HCO^{3-} + SO_4^{2-}$$
[1-7]

$$CaMg(CO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO^{3-} + SO_4^{2-}$$
 [1-8]

Ces équations montrent que deux moles de calcite ou une mole de dolomite sont nécessaires pour neutraliser une mole d'acide sulfurique. L'équilibre entre la dissolution et la précipitation de ces deux carbonates est représenté par leur constante de dissolution (k). À 25°C, k équivaut au logarithme de -8,48 pour la calcite et de -17,09 pour la dolomite (Stumm et Morgan, 1996). Une valeur plus grande de k indique une mise en solution plus facile et donc une capacité de neutralisation plus grande. La réactivité des différents carbonates est variable et ces derniers peuvent être classés du plus au moins réactif de la façon suivante : calcite > dolomite > ankérite magnésienne > ankérite > sidérite (Blowes et Ptacek, 1994).

La capacité des minéraux neutralisants à limiter la production de DMA dépend également de différents facteurs influençant la réactivité (ou la cinétique de dissolution) des minéraux soit : la température, le pH, la pression partielle de CO_2 (gaz provenant principalement de la mise en solution des carbonates), la surface spécifique et la cristallographie. Plus de détails sur les processus de neutralisation des résidus miniers peuvent êtres trouvés dans d'autres publications (e.g. Sverdrup, 1990; Blowes et Ptacek, 1994; Lapakko, 1994; Sherlock *et al.*, 1995; Aubertin *et al.*, 2002; Jambor *et al.*, 2002). Tant qu'il y a des carbonates, le pH demeure habituellement tamponné près de la neutralité. Par contre, lorsque la capacité de neutralisation d'un rejet minier est inférieure à son potentiel de production d'acide, il y a production de DMA et des mesures doivent être prises sur le site d'entreposage des résidus afin de contrer ses effets négatifs sur le milieu récepteur.

Étant donné le faible pH et le fort contenu en métaux du DMA provenant des rejets des mines de métaux communs exposés à l'air, son acidité est habituellement élevée (pouvant parfois atteindre 100 000 mg/l CaCO₃) (Aubertin *et al.*, 2002). Par ailleurs, l'alcalinité de ce type de DMA est généralement faible ou nulle. De telles valeurs se reflètent dans les pH mesurés souvent inférieurs à 2. Le *Tableau 1.1* présente le pH, l'acidité et l'alcalinité de mines de métaux du Canada.

Nom	Localisation	Туре	pН	Acidité	Alcalinité
				(mg/l CaCO ₃)	(mg/l CaCO ₃)
Doyon	Abitibi	Au	2 à 2.7	9 500 à 62 950	
Lorraine	Abitibi	Mét. Comm. Cu et Ni	2.27 à 6.81	0 à 8 510	0 à 714
Sullivan	CB, Canada	Mét. Comm. Pb, Zn, Bi et Sn	1.85 à 9.1	0 à 102 000	0 à 303
Cinola	CB, Canada	Au	1.7 à 6.9	0 à 24 000	0 à 4
Eskay Creek	CB, Canada	Au, Ag	1.89 à 13.9	0 à 6 880	0 à 56 400

Tableau 1.1 : Acidité de quelques gisements de métaux communs et précieux (modifié d'après Aubertin *et al.*, 2002)

D'un autre côté, le contenu en métaux du DMA provenant des mines de métaux communs et précieux est très variable. Il dépend, entres autres, des minéraux primaires présents dans la roche oxydée. La présence d'un sulfure de fer et cuivre comme la chalcopyrite favorisera la présence de cuivre alors que celle de la pentlandite, un sulfure de fer et nickel engendre l'augmentation de la concentration en nickel dans le DMA. La présence de fer est associée à l'oxydation des métaux cités précédemment, mais surtout à celle de la pyrite et de la pyrrhotite qui sont abondantes à la fois dans les gîtes de métaux communs et de ceux d'or et d'argent. Le *Tableau 1.2* présente les concentrations en métaux et en sulfates du DMA provenant de quelques gisements métalliques canadiens.
Nom	Туре	SO4 ²⁻	Al	Cu	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn
Doyon (Abitibi)	Au	7 654 à 92 500	615 à 5 700	10 à 63	3 500 à 20 000	34 à 282	0.05 à 4.3	2 à 12.5	5 à 27
Lorraine (Abitibi)	MC	5 à 118 000	0 à 394	0,002 à ,08	838 à 35 000	0 à 18,3	0,002 à 0,085	0 à 25,2	0 à 2,2
Sullivan (CB)	MC	9 à 140 000		<0,001 à 378	<0,03 à 35 500		<0,001 À 2,33		0,2 à 5 840
Cinola (CB)	Au	49 à 23 331	0 à 1 420	0 à 11,1	0,1 à 10 500	0 à 44	0 à 0,1	0 à 5,8	0 à 60
Eskay Creek (CB)	Au, Ag		0 à 386	0 à 65,9	0 à 1 6 3 0	0,061 à 9,51	0 à 3,55	0à16	0 à 333

Tableau 1.2 : Contenu en métaux et en sulfates différents de quelques gisements de métaux communs et précieux (modifié d'après Aubertin *et al.*, 2002)

1.2 La gestion et le traitement du drainage minier acide

Les méthodes visant à contrôler le DMA ont pour objectif d'éliminer, ou de réduire à des niveaux très faibles, la présence d'air (ou d'oxygène), d'eau ou de sulfures. Comme ces trois éléments sont les composantes principales des réactions d'oxydation qui causent le DMA (voir Équation 1-1), en éliminant un ou plusieurs de ceux-ci, on peut réduire la production d'acide à des niveaux très faibles (SRK, 1988). Une des techniques efficaces pour contrôler la production du DMA en climat humide consiste à mettre en place une barrière à l'oxygène. Pour ce faire, la mise place d'une couverture avec effet de barrière capillaire (CEBC) sur les rejets sulfureux peut s'avérer efficace (e.g. Nicholson *et al.*, 1989; Bussière *et al.*, 2001). Son rôle se résume à limiter la migration d'oxygène, élément essentiel à l'oxydation des minéraux sulfureux. En parallèle, la CEBC réduit les infiltrations d'eau. Plus d'informations sur les méthodes de contrôle du DMA, dont la CEBC, peuvent être trouvées dans Aubertin *et al.* (2002).

Étant donné la difficulté à empêcher la formation de drainage minier acide sur les sites où le processus d'oxydation des sulfures est amorcé, les eaux contaminées doivent être traitées afin de réduire l'impact des polluants sur le milieu récepteur. Dans l'industrie minière, le traitement chimique en usine du DMA est monnaie courante durant l'opération d'une mine

(e.g. Ritcey, 1989; Aubé, 2004). Les technologies développées au cours des dernières années permettent d'atteindre les objectifs environnementaux en termes de qualité de l'effluent final. Cependant, la mise en place d'une usine de traitement chimique est coûteuse et les frais d'opération sont non négligeables surtout dans le cas de sites fermés. De plus, il faut gérer de façon responsable les boues générées par ce type de traitement. Dans le contexte du développement durable, le traitement chimique n'est pas considéré comme une option viable pour la restauration à long terme de sites miniers générateurs de DMA (MRN, 1997).

En plus du traitement chimique en usine, il existe d'autres méthodes visant la neutralisation du DMA et le captage des métaux. Les méthodes de traitement du DMA peuvent être divisées en deux grandes catégories, soit celles dites passives et les méthodes actives. Les méthodes actives font intervenir l'ajout d'un composé alcalin en continu au DMA afin d'en neutraliser l'acidité et de faire précipiter les métaux présents. Les méthodes passives utilisent des procédés chimiques, physiques et biologiques se produisant dans la nature afin d'obtenir les mêmes effets. Les systèmes de traitement passif du DMA nécessitent une moins grande surveillance et les coûts d'opération qui y sont associés sont moins importants que ceux des systèmes actifs (Johnson et Hallberg, 2005). Plusieurs auteurs ont fait la synthèse des différentes méthodes de traitement du DMA est invité à lire : Johnson et Hallberg (2005), Berghorn et Hunzeker (2001), Gazea *et al.* (1996) et Ziemkiewicz *et al.* (2003). Une synthèse des méthodes de traitement passif du DMA est présentée au chapitre 2 de cette thèse.

À cette subdivision des systèmes de traitement des eaux contaminées par le DMA basée sur la maintenance et les coûts d'opération, il faut en ajouter une autre basée sur la nature des processus impliqués dans la neutralisation de l'acidité et la précipitation des métaux. Les processus impliqués sont de deux types, soit biologiques et abiotiques (ou chimiques). Le traitement biologique du DMA est effectué grâce à la capacité qu'ont certains microorganismes à générer de l'alcalinité et à immobiliser les métaux (Johnson et Hallberg, 2005). Le traitement abiotique ou chimique du DMA consiste à mettre en contact le DMA avec un agent neutralisant permettant d'augmenter le pH et de faire précipiter les métaux présents. La *Figure 1.1* présente la double subdivision des méthodes de traitement du DMA ainsi que les principales méthodes utilisées.





Les limites entres les systèmes passifs et actifs sont parfois floues car tous les types de systèmes nécessitent un certain niveau de surveillance et de maintenance. Il existe également des systèmes de traitement passif faisant à la fois intervenir des processus biologiques et chimiques. Par exemple, les murs réactifs perméables font souvent appel à des processus chimiques et/ou biologiques afin d'augmenter l'alcalinité et à des processus biologiques et/ou chimiques afin d'adsorber ou précipiter les métaux (Johnson et Hallberg, 2005).

Les méthodes de traitement passif sont utilisées avec succès depuis plus de 20 ans afin de traiter le DMA provenant des sites de charbonnage américains (Ziemkiewicz *et al.*, 2003). Le DMA généré sur ces anciennes mines de charbon est habituellement caractérisé par des

concentrations en sulfates et en métaux plus faibles ainsi que des pH plus élevés et des acidités plus faibles que le DMA provenant des mines de métaux précieux et communs du Canada. Les pH mesurés à l'entrée de 28 drains anoxiques calcaires (DAC) traitant du DMA de charbonnage varient entre 2,7 et 6,5 (moyenne de 3,7) alors que l'acidité y varie entre 50 et 2 389 mg/l équivalent CaCO₃ (moyenne de 499) ce qui est, pour l'acidité, nettement sous les valeurs déjà présentées au *Tableau 1.1* (Ziemkiewicz *et al.*, 2003). Les concentrations en Fe total mesurées dans le DMA des charbonnages de Virginie Occidentale varient quant à elles entre 11 et 570 mg/l alors que celles en sulfates se situent entre 101 et 3 000 mg/l (Faulkner et Skoussen, 1996). Ces dernières concentrations sont également nettement inférieures à celles présentées au *Tableau 1.2*.

Les systèmes de traitement passif ont d'abord été jugés attrayants pour le traitement des eaux de drainage minier acide à cause de leurs faibles coûts de construction, d'exploitation et d'entretien ainsi que de la possibilité de les mettre en oeuvre à des endroits éloignés avec des besoins opérationnels limités (Kilborn, 1999). Bien que des systèmes passifs aient été éprouvés à bien des endroits dans le monde, le climat et l'environnement climatique canadien posent des défis considérables à leur utilisation à grande échelle au pays. Les systèmes biologiques ont une faible activité par temps froid et en période de sécheresse, alors que les tempêtes et la crue printanière demandent des systèmes puissants et souples pouvant répondre à la demande en tout temps (Kilborn, 1999). Le traitement passif de l'eau provenant de sites orphelins peut être envisagé si le volume de cette dernière est réduit par l'installation d'un recouvrement (de type CEBC ou autre). Actuellement, les méthodes de traitement passif du DMA sont peu utilisées afin de traiter le DMA provenant des mines de métaux communs et précieux et il y a donc eu peu de travaux portant sur l'efficacité de ce type de méthode à traiter les effluents fortement contaminés tels que ceux présentés aux tableaux 1.1 et 1.2.

1.3 Objectifs et structure de la thèse

Jusqu'à présent, les études concernant le traitement passif visaient à évaluer la possibilité d'utiliser ces méthodes comme solution unique de traitement du DMA. En raison des charges importantes en métaux et des débits de crue significatifs dans les climats humides, les approches passives ne parviennent habituellement pas à atteindre les critères environnementaux des réglementations provinciales et fédérales.

Cette recherche vise à étudier comment les traitements passifs pourraient être intégrés à la restauration des sites abandonnés en les combinant à des méthodes de contrôle du DMA telles les couvertures avec effets de barrière capillaire (e.g. Bussière *et al.* 2005). L'objectif ultime du projet est donc de développer une approche qui permettra aux personnes responsables de projets de traitement de DMA fortement contaminés de faire un design approprié d'un système de traitement passif et d'intégrer celui-ci à la restauration globale du site.

Pour atteindre cet objectif, les objectifs spécifiques suivants ont été retenus :

- Mieux comprendre les phénomènes géochimiques fondamentaux qui se produisent dans les systèmes de traitement passif de type drain calcaire ou biofiltre passif sulfatoréducteur (BPSR);
- Développer un modèle à l'échelle intermédiaire au laboratoire pour se rapprocher davantage des conditions de terrain (par rapport aux essais en batch et en colonne);
- Comparer les échelles de traitement du laboratoire : de l'essai en batch à l'échelle intermédiaire (environ 2 000 1);
- Faire les liens entre les observations de laboratoire et celles effectuées sur le terrain pour un cas de traitement passif à l'aide de drains calcaires;
- Proposer une méthodologie de design des systèmes de traitement passif pour le cas particulier du traitement de DMA fortement contaminé.

Afin de répondre à l'objectif principal et aux objectifs spécifiques, différents travaux de terrain et de laboratoire ont été effectués. Les principaux résultats de ces travaux sont présentés dans le présent document. Après cette brève introduction, le *Chapitre 2* présente une revue de littérature en lien avec le sujet de la thèse, qui débute par les critères de choix d'une méthode de traitement passif, suivie d'une présentation des méthodes passives de traitement chimique et biologique du DMA et de l'état de la situation et des besoins en recherche. Les matériaux et méthodes utilisés sont présentés au *Chapitre 3*.

Les trois chapitres suivants (4, 5 et 6) forment le cœur de la thèse. Le *Chapitre 4* présente le suivi géochimique de l'affluent et des effluents des trois drains calcaires installés au site de l'ancienne mine Lorraine ainsi que les résultats des travaux d'échantillonnage de la pierre dolomitique des drains effectués en 2004. L'ensemble de ces résultats ainsi que les bilans en

métaux et la modélisation géochimique sont présentés et analysés. Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant dans les DAC du site Loraine, ces derniers ont été simulés en laboratoire à l'aide d'un modèle de moyenne dimension. L'ensemble des résultats de ces essais sont présentés et analysés au *Chapitre 5. Le Chapitre 6* traite de l'essai de traitement du DMA à l'aide d'un biofiltre passif sulfatoréducteur effectué en utilisant le modèle physique de moyenne dimension. L'ensemble de ces résultats ainsi que les bilans en métaux et la modélisation géochimique du biofiltre sont présentés et analysés.

Le *Chapitre* 7 est une synthèse globale et intégratrice du contenu des trois principaux chapitres où l'on compare les résultats du DAC Dol-1 du site Lorraine avec ceux des essais DAC-DOC et BPSR en laboratoire. Ce chapitre montre également l'apport de la recherche au niveau du développement d'un nouvel outil permettant des essais en laboratoire de moyenne dimension et comment les résultats obtenus ont un impact sur la façon dont on design un système de traitement passif pour un cas de DMA fortement contaminé.

Enfin, le *Chapitre 8* présente les principales conclusions de l'étude et les recommandations; quelques annexes apportent également des informations complémentaires aux résultats présentés dans la thèse.

Au premier abord, il peut paraître illogique aux yeux du lecteur de passer des observations de terrain (Chapitre 4 sur les drains au site Lorraine) aux travaux de laboratoire (Chapitre 5 sur les essais de drains). Ce choix s'explique par le fait que l'auteur n'a pas participé au design des drains Lorraine et que dans le cadre de ses travaux de thèse il cherchait essentiellement à comprendre les phénomènes pouvant expliquer la rétention des métaux et la neutralisation de l'acidité par les drains du site Loraine. Dans ce contexte, les résultats obtenus au site Lorraine ont soulevé certaines questions que l'auteur a voulu éclaircir par des travaux au laboratoire en conditions contrôlées.

1.4 Avancements et contributions scientifiques anticipés

La principale retombée anticipée du projet de recherche, outre les développements fondamentaux, est de démontrer que le traitement passif du DMA est possible pour un site abandonné en climat humide tel que celui de l'Abitibi-Témiscamingue, lorsque le système de traitement est combiné à une méthode de restauration comme un recouvrement de type CEBC

par exemple.

Une autre retombée du projet est le développement d'une approche (ou la modification d'approches existantes) qui permettra de faire un design de systèmes de traitement passif, basé sur les caractéristiques de l'effluent, pour les sites miniers abandonnés. Les résultats pourraient également être adaptés pour les sites miniers actifs aux prises avec le problème du drainage minier acide. À ce moment, l'historique de contamination serait moins important et la charge de contaminant à traiter moins importante.

Enfin, le design et la construction d'un modèle physique instrumenté de moyenne dimension permettant d'effectuer des essais de traitement passif en laboratoire (plus près du volume des systèmes de terrain que celui offert par les fioles et colonnes habituellement utilisées) constitue une autre retombée importante du projet. Un tel modèle permettrait de vérifier l'effet d'échelle pour les différents types de traitement passif tout en permettant une meilleure vérification des processus impliqués et de l'efficacité des systèmes de traitement passif confinés avant leur construction en pleine grandeur sur les sites miniers.

Les travaux présentés dans cette thèse sont la suite logique de ceux réalisés par Neculita (2008) où la performance de systèmes de traitement passif de type BPSR ont été testés en colonnes et en fioles pour des DMA fortement contaminés typiques de ceux retrouvés dans les effluents de gisement de métaux communs et précieux canadiens.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

Comme nous l'avons vu en introduction, les méthodes de traitement passif utilisent les procédés chimiques, physiques et biologiques se produisant dans la nature afin de neutraliser l'acidité du DMA et de faire précipiter les métaux présents dans ce dernier. Dans cette revue de littérature nous présenterons les critères de sélection des méthodes de traitement passif du DMA ainsi que les principales méthodes passives de traitement abiotique et biologique du DMA. Nous nous attarderons principalement aux drains anoxiques calcaires (DAC) et aux biofiltres passifs sulfatoréducteurs (BPSR) en faisant ressortir pour ces deux systèmes de traitement les facteurs influençant leur efficacité.

2.1 Choix d'une méthode de traitement passif du DMA

Afin de diminuer les risques d'échec du traitement passif du DMA, Hedin et Nairn (1992) ont développé une approche pratique permettant de sélectionner une méthode efficace afin de traiter un DMA dont la composition chimique est connue. Cette approche est surtout appliquée pour le DMA provenant des mines de charbon. Le graphique permettant de choisir la méthode de traitement appropriée est présenté à la *Figure 2.1*. Les paramètres clés pour le choix d'une méthode de traitement passif sont le débit et la composition chimique du DMA car ils permettent de calculer la charge en métaux de l'affluent. Les échantillons de DMA doivent être prélevés près de la sortie du site et être analysés pour le pH, l'acidité, l'alcalinité ainsi que les contenus en Fe et en Mn. Si le scénario de l'installation d'un DAC est envisagé, il faut de plus déterminer les concentrations en $O_{dissous}$, en Fe²⁺ et en Al. À la suite de l'obtention des différentes caractéristiques du DMA, une méthode de traitement peut être choisie (Hedin et al, 1994a).

Si le DMA est alcalin, le séjour dans un étang de décantation et/ou un marais aérobie sera suffisant si les temps de séjour permettent une précipitation optimale des métaux. La présence de plantes dans le marais favorisera la filtration physique des précipités métalliques (Hedin et Nairn, 1992).

Si l'eau est acide, les concentrations en oxygène dissous, en Fe^{2+} et en Al permettront de sélectionner une méthode. Afin de favoriser l'efficacité à long terme des DAC, il faut éviter que des minéraux contenant de l'aluminium et du fer ferrique y précipitent. C'est pourquoi les concentrations en O_{dissous} et en Al du DMA doivent être respectivement inférieures à 2 et à 25 mg/l. De plus, moins de 10 % du fer contenu dans le DMA doit être sous la forme Fe^{3+} . S'il y a un peu d'oxygène (2 à 5 mg/l) dissous, le DMA peut être acheminé dans un marais afin de le débarrasser de cet oxygène et d'y faire précipiter le Fe^{3+} avant de l'acheminer dans un DAC. Si la concentration en oxygène dissous dépasse 5 mg/l et la proportion de Fe^{3+}/Fe_{total} dépasse 25 %, le DMA sera acheminé dans un marais aérobie/anaérobie où l'alcalinité générée par les bactéries sulfatoréductrices (BSR) et la dissolution du calcaire favoriseront la neutralisation de l'eau et la précipitation des métaux. Pour ce dernier type de traitement, d'autres phénomènes biologiques et physico-chimiques permettront de débarrasser le DMA de ses contaminants (Hedin et Nairn, 1992 ; Hedin et al, 1994a).

Hedin et Watzlaf (1994) propose également, pour les drains anoxiques calcaires, une équation servant à calculer la masse de calcaire (M_0) nécessaire au traitement d'un DMA donné.

$$M_{0} = Q / [(t_{L}C_{M} / X_{CaCO3}) + (t_{d} \rho_{B} / \eta)]$$
[2-1]

Dans l'équation 10, Q est le débit, t_L est le temps de séjour du DMA dans le drain anoxique calcaire, C_M est la concentration en alcalinité désirée à la sortie, X_{CaCO3} est la fraction de CaCO₃ dans le calcaire, alors que t_d est le temps de rétention et η est la porosité du DAC. Les auteurs proposent de résoudre l'équation en utilisant une longévité du DAC de 20 ans, un temps de rétention de 15 heures et une porosité de 0,49 (Hedin et Watzlaf, 1994). Un temps de résidence de 15 heures permet de produire 80 % de l'alcalinité maximum du DAC (Hedin et Watzlaf, 1994). Cette équation n'est valable que si l'alcalinité produite est constante tout au long de la vie du système de traitement, ce qui n'est pas le cas car la quantité de calcite dans le DAC diminue progressivement avec le temps. La diminution du volume de calcite

affecte également la porosité et le temps de rétention, d'autres facteurs jouant sur la surface spécifique et la production d'alcalinité (Cravotta, 2003).



Figure 2.1 : Choix d'une méthode de traitement passif du DMA (modification de Hedin et Nairn, 1992 et Hedin et al, 1994a, tirée de Bernier, 2002)

Il est important de souligner que les approches de choix d'une méthode de traitement et de design des DAC ont été développées pour le DMA provenant des sites de charbonnage. Comme il a été vu précédemment, les anciennes mines de charbon génèrent un DMA dont la charge en métaux et l'acidité sont habituellement moins élevées que celles des gîtes de métaux communs et précieux. Le schéma présenté à la *Figure 2.1* et l'Équation 2-1 pourraient donc devoir être adaptés afin de tenir compte de cette réalité.

2.2 Traitement passif abiotique ou chimique du DMA

Le calcaire est largement employé dans les systèmes de traitement passif permettant de traiter le DMA provenant des mines de charbon de l'est des États-unis. Les faibles coûts de mise en place et d'entretien de systèmes passifs utilisant la calcite expliquent en grande partie cette situation (Hedin *et al.*, 1994b). Les drains anoxiques calcaires (DAC), les drains oxiques calcaires (DOC), les tranchées ouvertes calcaires (TOC) et les étangs calcaires ont démontré leur efficacité afin de traiter le DMA provenant de ce type de gîte (Cravotta et Trahan, 1999). Les puits de dérivation (diversion well) et les systèmes de production d'alcalinité (SPA) sont également utilisés. Les puits de diversion sont des systèmes semi-passifs car il faut ajouter du calcaire de façon régulière dans le réacteur, alors que les SPA sont des systèmes passifs mixtes combinant un système biologique et un DAC superposés.

Les trois méthodes chimiques passives de traitement du DMA les plus utilisées sont présentées au *Tableau 2.1*. La méthode chimique active la plus utilisée par l'industrie minière canadienne, le processus de neutralisation par la chaux avec recirculation des boues communément appelée méthode par boues haute densité, y est également présentée.

Les trois types de systèmes de traitement passif chimiques présentés au *Tableau 2.1* (DAC, DOC et TOC) sont habituellement utilisés pour traiter le DMA produit lors de l'oxydation de la pyrite contenue dans les résidus des anciennes mines de charbon. Les valeurs en acidité et les teneurs en fer et en autres métaux de ces eaux contaminées sont nettement moins élevées que celles du DMA provenant de gîtes de métaux communs. Le *Tableau 2.2* présente quelques exemples de paramètres chimiques avant et après traitement par des systèmes de traitement passif abiotiques du DMA provenant de quelques mines de charbon et de métaux communs.

Méthode	Description	Avantages	Désavantages
Drain	Circulation de DMA dans une	Coût du réactif peu élevé;	Difficulté à atteindre un pH
anoxique	tranchée isolée de l'atmosphère	Facilité de manipulation de la	plus élevé que 7;
calcaire	afin de favoriser la hausse de	pierre calcaire;	Faible réactivité du matériau;
(DAC)	P _{CO2} dans le système. DMA	Durée de vie élevée de la pierre	Diminution de la réactivité si il
	acheminé directement dans le	calcaire.	y a déposition de précipités sur
	DAC avant d'entrer en contact		la pierre calcaire;
	avec l'air. DAC favorise la		Ne permet pas la précipitation
	production d'alcalinité et non la		des métaux;
	précipitation des métaux.		Le contenu en oxygène dissous,
			fer ferreux et aluminium
			doivent être faibles.
Drain	Circulation de DMA dans une	Coût du réactif peu élevé;	Difficulté à atteindre un pH
oxique	tranchée isolée de	Facilité de manipulation de la	plus élevé que 7;
calcaire	l'atmosphère. DMA acheminé	pierre calcaire;	Faible réactivité du matériau;
(DOC)	dans le DAC à partir d'une	Durée de vie élevée de la pierre	La déposition de précipité à la
	tranchée excavée dans le sol. Il	calcaire;	surface de la pierre calcaire
	y a donc contact avec l'air et	Peut être utilisé avec du DMA	réduit la réactivité du matériau
	ajout plus ou moins important	ayant été en contact avec l'air;	et la durée de vie du drain.
	d'O _{dissous} . Ce type de drain	Permet de neutraliser l'acidité	
	favorise à la fois la production	et de faire précipiter les	
	d'alcalinité et la précipitation	métaux.	
	des métaux.		
Tranchée	Circulation de DMA dans une	Coût du réactif peu élevé;	Difficulté à atteindre un pH
ouverte	tranchée ouverte permettant un	Facilité de manipulation de la	plus élevé que 7;
calcaire	contact avec l'atmosphère.	pierre calcaire;	Faible réactivité du matériau;
(TOC)	DMA peut être directement	Durée de vie élevée de la pierre	La déposition de sulfates et
	acheminé dans la tranchée. Il y	calcaire;	d'oxyhydroxydes métalliques à
	a donc contact avec l'air et	Peut être utilisée avec du DMA	la surface de la pierre calcaire
	ajout important d'O _{dissous} . TOC	ayant été en contact avec l'air;	réduit la réactivité du matériau
	visent la précipitation des	Permet de neutraliser l'acidité	et la durée de vie du drain.
	métaux et favorisent également	et de faire précipiter les	
	la production d'alcalinité.	métaux.	
Usine à	Procédé en usine où il y a ajout	Boues de haute densité (20-50	Investissement en capital élevé;
boues	de chaux au DMA ainsi	% solide) facilitant	Durée de vie limitée du réactif;
haute	qu'oxydation du fer ferreux en	l'entreposage;	Procédé plus complexe se
densité	fer ferrique par bullage d'air et	Capacité de réponse rapide en	traduisant par des possibilités
(BHD)	ajout de floculant dans des	période de crue;	de bris;
	réacteurs successifs. Le	Meilleur contrôle de la	Coût d'investissement plus
	mélange est par la suite clarifié	situation;	important que le traitement par
	et une partie de la boue	Utilisable pour de forts débits.	pierre calcaire;
	produite est recirculée afin de		Non conçue pour être opérer à
	diminuer la demande en réactif		distance.
	et favoriser la nucléation du		
	précipité.		

Tableau 2.1 : Tableau comparatif des méthodes de traitement chimique du DMA (modifié d'après Labelle et Potvin, 2003)

Tableau 2.2 : Paramètres chimiques du DMA avant et après (entre parenthèses) traitement passif chimique pour certaines mines de charbon et de métaux communs (1 : Titchenell et Skousen, 1996 ; 2 : Hedin *et al.*, 1994b ; 3 : Ziemkiewicz et al, 1996 ; 4 : Moyenne des données de terrain juin à octobre 2004; 5 : Whitehead *et al.*, 2005; 6 : Cravotta et Trahan,1999)

Nom	Déb	pН	Acid	Alc	Fe ^{Tot}	Fe ³⁺	Mn	Al	Ni	SO ₄	O _{diss}	Туре
	l/min		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	Mg/l	mg/l	mg/l	syst
			CaCO ₃	CaCO ₃								inst
					Cha	rbon						
Ruiss	575	2.7	841	0	250	12	4	49			<1	DAC
Green	(341)	(5.4)	(-)	(50)	(101)		(4.2)	(1)				
Run ¹												
Howe	(96)	5.6	482	33		<1	41	<1		1323	<1	DAC
Bridge ²		(6.2)	(373)	(161)		(<1)	(40)	(<1)		(1329)	(<1)	
Morrison	(6.8)	4.6	432	5	199		45			1370		DAC
2		(6.3)	(99)	(271)	(151)		(42)	(<1)		(1081)	(<1)	
Brownton	1325	5.6	10	90	28		3	0		854		TOC
3		(6.3)	(0)	(55)	(22)		(3)	(0)		(849)		vieux
Dola ³	95	6	154		162		28	3		2263		TOC
		(6.6)	(0)	(231)	(32)		(11)	(0)		(1629)		vieux
Webster ³	303	3	104	0	7		1	7		352		TOC
		(6.6)	(0)	(137)	(0)		(0)	(0)		(1395)		neuf
Orchard		3.5	63	0	10		3	0.89	0.10	215	2.2	DOC
б		(6.6)	(0)	(108)	(0.18)		(2.7)	(0.08)	(0.10)	(200)	(2.9)	
Métaux communs												
Lorraine	(5.6)	3.5	10083	0	7257			8.3	5.8	18188		DAC
(Québec)		(6)	(1100)	(53)	(657)			(0.2)	(0.16)	(1100)		Ox?
4												
Wheal		3.9			143.6		21.4	48.6		1650	1.1	DAC
Jane		(6.0)			(112)		(24.3)	(12.9)		(1589)	(0.6)	
(RU) 5												

Les données présentées au *Tableau 2.2* confirment l'efficacité des systèmes oxiques (TOC et DOC) et anoxiques (DAC). Les DAC sont conçus afin de permettre l'augmentation du pH et de l'alcalinité ainsi que la diminution de l'acidité. Ce type de système de traitement n'est pas conçu afin de diminuer les concentrations en contaminants. La diminution de la concentration en métaux et en sulfate lors du traitement par un DOC est attribuable à la présence d'oxygène et à la précipitation d'oxyhydroxydes métalliques et de sulfates en sortie de drain. Le DAC Dol-1 du site Lorraine, dont l'étude fera l'objet d'un chapitre de la présente thèse, en est un bon exemple. Les TOC permettent également la neutralisation du DMA mais en plus elles sont conçues afin de favoriser la précipitation des métaux et des sulfates dans le système de traitement. Tel que présentée antérieurement, la précipitation du fer produit des ions H⁺ (Équation 1-4), c'est pourquoi ce type de système semble produire moins d'alcalinité que les DAC. Ce tableau ne tient pas compte de certains paramètres importants comme le temps de séjour ou la surface spécifique des fragments de calcaire.

2.2.1 Traitement chimique du DMA à l'aide d'un DAC

Les DAC, conçus afin d'éviter l'enrobage, sont un moyen efficace de produire de l'alcalinité (Hedin *et al.*, 1994a). Un DAC est une tranchée remplie de fragments de calcaire dont le dessus est recouvert d'une matériau imperméable naturel ou synthétique servant à limiter les apports en oxygène dans le système et à conserver le CO_2 provenant de la dissolution des carbonates en solution dans le DMA. Le DMA est amené dans le drain avant d'entrer en contact avec l'oxygène et est évacué du système de traitement après l'avoir traversé.

Comme il a été démontré précédemment, les DAC peuvent s'avérer des alternatives intéressantes pour traiter le DMA. Le principe de fonctionnement d'un DAC est relativement simple et peut être résumé comme suit : lorsque les eaux du DMA entrent en contact avec une pierre calcaire dans un environnement anoxique, il y a génération d'alcalinité et une augmentation du pH grâce à l'effet tampon des carbonates tout en limitant l'oxydation de fer ferreux. De plus, les conditions anoxiques limitent la perte du CO₂, ce qui favorise la dissolution des carbonates qui augmentent avec la pression partielle du CO₂. À la sortie des DAC, les eaux ont un pH près de la neutralité (6-7), ce qui favorise la précipitation de certains métaux sous forme d'hydroxydes. L'alcalinité engendrée par la libération des ions bicarbonates (HCO₃⁻) contribue à neutraliser l'acidité produite lors de l'hydrolyse des métaux (e.g. Bernier, 2002; Cravotta III et Trahan, 1999; Hedin et Watzlaf, 1994; Kirby, 2004).

La neutralisation de l'acidité ainsi que l'augmentation du pH et de l'alcalinité (HCO₃ et OH dans les équations) de l'eau traitée dans les DAC utilisant la calcite peuvent être expliquées à l'aide des réactions suivantes :

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3 *$$
[2-2]

$$CaCO_3 + H_2CO_3^* \to Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
[2-3]

$$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$
[2-4]

À l'équation 2-2, $[H_2CO_3^*] = [CO_{2(diss)}] + [H_2CO_3]$ (Stumm et Morgan, 1996). D'après Cravotta et Trahan (1999), le taux de dissolution de calcite et par le fait même la production

d'alcalinité augmentent lorsque la pression partielle de CO_2 et l'activité de Ca^{2+} et de HCO^{3-} sont élevées et lorsque le pH est bas.

À la sortie du DAC, il y a précipitation des métaux dans l'effluent traité. Les réactions pour le fer sont :

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 3/2H_2O \rightarrow FeOOH + 2H^+$$
 [2-5]

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$
[2-6]

$$Fe^{3+} + 3HCO_3^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 + 3CO_2$$
[2-7]

Étant donné que les métaux de l'effluent traité précipitent à la sortie du DAC, il faut prévoir la construction à cet endroit d'un étang permettant la précipitation des métaux avant l'acheminement de l'eau ainsi traitée vers le milieu récepteur.

2.2.2 Facteurs influençant l'efficacité du traitement du DMA à l'aide des systèmes de traitement passifs chimiques

Quelques études ont été effectuées afin de vérifier l'efficacité des drains calcaires sur le terrain. La plupart visaient les DAC et les DOC traitant les effluents provenant de gîtes de charbon inactifs de l'est des États-Unis. Comme il a été vu dans une section précédente, les valeurs d'acidité et les concentrations en métaux des effluents non traités des mines de charbon sont nettement en deçà des concentrations rencontrées pour les mines abandonnées de métaux communs. Ces études ont tout de même démontré que les DAC permettent d'augmenter l'alcalinité et de diminuer l'acidité des effluents contaminés par le DMA (Hedin et Watzlaf, 1994 et Hedin *et al.*, 1994a). Par contre, d'importantes variations dans l'efficacité des systèmes de traitement utilisant la calcite sont présentés ci-dessous.

Chimie du DMA

La composition chimique du DMA est un paramètre important dans le choix d'une méthode de traitement passif du DMA. Les facteurs clés permettant de déterminer si un DAC est le système de traitement approprié sont la concentration en oxygène dissous, le rapport Fe³⁺/Fe²⁺ ainsi que la présence d'une trop grande concentration en Al (Hedin et al, 1994a).

Ces trois paramètres jouent sur la formation de précipités dans le DAC entrainant une réduction de son efficacité. Une trop grande concentration en aluminium amènera la précipitation de ce dernier car ce métal est non soluble à des pH se situant entre 4,5 et 8,5 (Stumm et Morgan, 1996). La présence d'oxygène dissout dans le DMA favorisera l'oxydation du fer ferreux soluble en fer ferrique non soluble à des pH avoisinant ceux obtenus dans un DAC (Stumm and Morgan, 1996). Le même phénomène se produira si la concentration en Fe³⁺ est trop grande dans le DMA.

Le pH, l'acidité et l'alcalinité du DMA sont également des paramètres importants car il a été démontré que le taux de dissolution de la calcite diminue lorsque le pH et l'alcalinité augmentent (Hedin *et al.*, 1994a). Contrairement aux paramètres précédents, il ne s'agit pas de critères permettant de rejeter les DAC comme système de traitement passif mais plutôt d'un paramètre dont il faut tenir compte lors du design du système de traitement. Comme il sera vu plus loin, le temps de séjour dans le DAC sera optimisé en tenant compte de l'alcalinité produite.

La présence d'ions pouvant précipiter sous forme de carbonate peut inhiber la dissolution de la calcite. Ainsi, à l'intérieur des DAC des sites Howe Bridge et Morrison aux États-Unis, la dissolution des carbonates a lieu dans la première moitié des drains seulement et ce, malgré le fait que les eaux en présence ne soient pas saturées par rapport à la calcite. Cette plus faible dissolution dans la deuxième moitié des DAC est attribuable à la cinétique de dissolution de la calcite diminuant à l'approche de son équilibre ainsi qu'à la présence de Fe²⁺ et de Mn dans la solution. Ces deux cations peuvent former des carbonates dont la solubilité est moins grande que celle de la calcite ce qui inhibe la dissolution de cette dernière (Hedin *et al.*, 1994a).

Température

Plusieurs auteurs ont observé que l'efficacité des systèmes de traitement passifs diminuait lors de la saison froide (Hedin *et al.*, 1994b ; Hedin et Watzlaf, 1994 ; Cravotta, 2003). Cette baisse de production d'alcalinité est attribuée à la diminution de la solubilité de la calcite à basse température. Rickard et Sjöberg (1983) ont démontré que le taux de dissolution de la calcite dépend à la fois des réactions à la surface des cristaux et de la résistance au transport des ions dissous. Ces auteurs suggèrent que l'abaissement du taux de dissolution de la calcite avec la température est en grande partie causée par la diminution de la réactivité des surfaces cristallines. Tels qu'illustrés à la *Figure 2.2*, des essais effectués en laboratoire ont démontré que la constante du taux de dissolution k_o de la calcite augmente avec la température. Cette constante qui est de 0,38 cm/s à 5°C atteint 2,8 cm/s à 25°C (Letterman, 1995).



Figure 2.2 : Effet de la température sur la valeur expérimentale de la constante du taux de dissolution de la calcite (d'après Letterman, 1995)

Pression partielle de CO₂ dans le DMA

La pression partielle de CO_2 (P_{CO2}) est un des paramètres importants jouant sur la dissolution des carbonates et la génération d'alcalinité. À de rares exceptions, les eaux provenant du DMA ont de très faibles pressions partielles en CO_2 avant d'entrer dans le drain (Hedin et al, 1994a). Cette augmentation de la P_{CO2} dissous doit donc se développer dans le DAC et de façon moins importante dans les DOC. C'est pourquoi les DAC sont recouverts d'un milieu imperméable afin de favoriser la rétention du CO_2 . Les TOC, des systèmes ouverts, ne permettent pas une augmentation de la pression partielle de CO_2 , ce qui réduit grandement leur production d'alcalinité par rapport aux deux autres types de systèmes. Une étude comparée de DAC installés sur deux anciennes mines de charbon aux États-Unis a démontré que, pour des conditions similaires, l'alcalinité produite au site Morisson est 80 % plus grande que celle générée dans le DAC Howe Bridge. Cette différence n'ayant pu être attribuée uniquement au temps de séjour, car dans les deux cas les temps de séjour dépassaient le temps de séjour optimal, ce qui aurait plutôt été causé par la composition du DMA initiale. La P_{CO2} plus grande mesurée dans le DMA du site Morrison favorise la dissolution de la calcite et une plus grande production d'alcalinité (Hedin *et al.*, 1994a).

Pourcentage de CaCO₃ dans le calcaire

Même s'il a été démontré que d'autres matériaux géologiques peuvent être utilisés dans des systèmes de traitement du DMA, le calcaire et le marbre (appelés également calcaire ou calcaire cristallin dans la littérature) restent les types de roches les plus utilisés dans les DAC. Le calcaire est utilisé car il est facilement disponible, peu coûteux et il contient une forte teneur en calcite facilement soluble à pH acide. D'autres carbonates peuvent également être utilisés afin de traiter le DMA, mais la calcite est l'un des rares permettant au DMA d'atteindre des pH avoisinant la neutralité (Ulrich, 1999). La dolomite, un autre carbonate abondant dans la nature, a un taux de dissolution inférieur de 3 à 60 fois celui de la calcite (Liu *et al.*, 2005; Genty *et al.*, 2008).

Des essais en laboratoire effectués sur des matériaux composés en proportions variables de dolomite et de calcite ont démontré que la constante de dissolution des matériaux augmente lorsque la proportion de calcite dans la roche augmente (Letterman, 1995). La *Figure 2.3* illustre les résultats de ces essais. Ces résultats suggèrent également qu'une faible quantité de calcite dans la pierre dolomitique favorise la dissolution de cette dernière.



Figure 2.3 : Effet de la proportion de calcite sur la valeur expérimentale de la constante du taux de dissolution de la calcite pour un mélange de calcite et de dolomite (modifiée de Letterman, 1995)

Temps de rétention hydraulique

Le taux de dissolution du calcaire dans un DAC diminue lorsque l'alcalinité augmente et lorsque la constante d'équilibre de la calcite est proche d'être atteinte (Cravotta, 2003). Le temps de rétention hydraulique idéal d'un DAC doit donc viser l'atteinte de la constante d'équilibre de la calcite et ainsi permettre une production d'alcalinité optimale tout le long de la durée de vie du drain. La présence de puits d'échantillonnage dans le DAC permet de mieux comprendre l'effet du temps de séjour sur la production d'alcalinité (Cravotta, 2003 ; Hedin *et al.*, 1994a). La *Figure 2.4* montre les résultats obtenus pour l'alcalinité versus le temps de rétention pour trois anciens sites de charbonnage dans l'est des États-Unis.



Figure 2.4 : Alcalinité mesurée en fonction du temps de rétention hydraulique pour les sites Howe Bridge, Morrison et Buck Mountain. (Modifiée de Cravotta (2003))

La production d'alcalinité pour les DAC des sites Howe Bridge et Morrison augmente progressivement en fonction du temps de rétention jusqu'à l'atteinte d'un plateau après une quinzaine d'heures dans le cas de Howe Bridge et une journée pour le DAC Morrison. Par la suite, la production d'alcalinité ne semble plus croître et atteindre un plateau. Pour le site Buck Mountain, l'auteur attribue le patron des données à la présence de résurgences de DMA dans le DAC (Cravotta, 2003). Le même genre de comportement a été observé par Genty *et al.* (2008).

Enrobage des fragments de calcaire

En présence d'une concentration trop élevée en $O_{2dissous}$ dans le DMA, il y a précipitation d'oxyhydroxyde de Fe et Al dans le DAC. Ces précipités vont recouvrir les fragments de calcaire d'un enrobage rougeâtre pouvant atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur. La présence de cet enrobage peut nuire à la dissolution de la calcite qu'elle recouvre et ainsi diminuer l'efficacité du système de traitement. C'est pourquoi il n'est pas recommandé d'utiliser un DAC afin de traiter du DMA contenant trop d' $O_{2dissous}$ (Hedin *et al.*, 1994a). Ziemkiewicz *et al.* (1996) a démontré que le calcaire enrobé continue à neutraliser l'acidité du DMA mais que la diminution de l'efficacité de celui-ci varie entre 2 et 45 %.

Les études effectuées par Carvotta et Trahan (1999) sur des drains oxiques calcaires (DOC), construits afin de traiter le DMA provenant de mines de charbon inactives, suggèrent que la présence d'enrobage ne réduisait pas de façon significative l'efficacité des DOC. Les auteurs ont démontré que pour une épaisseur de précipités d'environ 1 mm, le taux de dissolution de la calcite demeurait élevé. Dans les DOC, le produit de l'hydrolyse du Fe peut être résumé par l'équation 2-8 où il y a dissolution de 2 moles de calcite pour chaque mole de Fe(OH)₃ produite (Cravotta et Trahan, 1999).

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + 2CaCO_3 + 2.5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
 [2-8]

Le taux élevé de dissolution des carbonates relié à la précipitation de l'hydroxyde ferrique rend la surface de ceux-ci défavorable à l'accumulation d'enrobage de Fe(OH)₃. L'hydroxyde ferrique se retrouve donc en suspension dans le DMA et peut être expulsé vers la sortie du drain (Cravotta et Trahan, 1999). Ce phénomène pourrait expliquer la grande porosité de l'enrobage d'hydroxyde et la bonne réactivité du calcaire enrobé.

Colmatage de systèmes de traitement

La formation d'oxyhydroxyde métallique dans les DAC peut amener le remplissage d'un fort pourcentage de vides dans le fond du drain. Ce phénomène commun dans les DOC (Cravotta et Trahan, 1999) peut également se produire dans les DAC (Hedin *et al.*, 1994a). La porosité du drain ainsi que le volume utile du DAC se trouve alors réduit, ce qui réduit également le temps de rétention hydraulique pour un débit donné et la production d'alcalinité du système de traitement. Il faut donc tenir compte de ce paramètre lors du design des systèmes de traitement utilisant des fragments de calcaire (Watzlaf *et al.*, 2000).

Ultimement, la présence d'un trop fort pourcentage de vides remplis mènera à la défaillance du DAC. Afin de réduire ce phénomène et augmenter la durée de vie du drain, des conduites perforées peuvent être installées à la base du drain afin de vidanger l'excès de précipité (Cravotta et Trahan, 1999).

Taille des fragments de calcaire

La dissolution de la calcite étant un phénomène se produisant à la surface des grains, plus la taille de ces derniers sera petite pour un volume de DAC donné, plus l'efficacité du système sera grande. Pour différentes classes granulométriques de particules très fines (moins de 20 à

71 μm) agitées dans le DMA, l'efficacité maximum est obtenue pour la fraction inférieure à 20 μm (Hosten et Gulsun, 2004). Ulrich (1999) a déterminé que la granulométrie optimale pour un système de DAC en laboratoire se situe entre 2 et 4 mm. Les travaux de Genty *et al.* (2008) effectués sur des granulométries grossières plus typiques des DAC ont également démontré l'efficacité plus grande des fragments de pierre calcaire offrant une plus grande surface réactive sont les matériaux les plus fins.

Les recherches citées ne tiennent pas compte de certains aspects pratiques. Ainsi, des particules trop fines amèneront une faible conductivité hydraulique, ce qui nuira à la libre circulation du DMA dans l'ensemble du système de traitement. Skousen (1996) suggère une granulométrie étalée se situant entre 3,7 et 10 cm. Ainsi les particules les plus fines auront une plus grande surface de contact et seront plus réactives, alors que celles de plus grande dimension dureront plus longtemps et assureront la pérennité du système et permettront une meilleure circulation du DMA. L'auteur déconseille l'utilisation de fragments inférieurs à 2,5 cm car la faible porosité nuirait à la circulation du DMA (Skousen, 1996).

De plus, lorsque les pores entre les grains sont petits, il est plus facile de les colmater lors de la précipitation d'oxyhydroxydes métalliques et de sulfates dans le système de traitement. Il est également possible que, dans un contexte de fort débit, les particules fines soient entraînées à l'extérieur du système de traitement. La granulométrie optimale d'un DAC doit donc tenir compte de la surface spécifique du calcaire ainsi que de la porosité et de la conductivité hydraulique du système, le tout en conformité avec les débits de DMA à traiter et le temps de résidence désiré (voir Poirier, 2008 pour une étude paramétrique numérique).

2.3 Méthodes de traitement biologique du DMA

Le principe de base des systèmes de traitement biologique du DMA est d'utiliser des microorganismes pouvant produire de l'alcalinité et immobiliser les métaux. Comme illustré à la *Figure 1.1*, les méthodes de traitement biologique sont majoritairement passives. Les microorganismes impliqués dans ces processus de traitement sont les bactéries sulfatoréductrices (BSR). Les BSR interviennent principalement dans deux méthodes de traitement passif, soit les biofiltres passifs sulfato-réducteurs (BPSR) et une variante du traitement marécageux, le lagunage anaérobie (Johnson et Hallberg, 2005 ; Gazea *et al.*, 1996). Cette dernière méthode de traitement passif est une des plus utilisées pour traiter les effluents miniers ayant des concentrations en métaux et une acidité élevée (Gazea *et al.*, 1996). Il s'agit d'un marais aménagé dans lequel on ajoute de la matière organique pouvant provenir de différentes sources afin de favoriser la croissance d'une flore indigène de décomposeurs qui épuisera l'oxygène du milieu le rendant favorable à l'activité des bactéries sulfatoréductrices. Certains types de murs réactifs perméables font également appel aux BSR pour augmenter l'alcalinité et faire précipiter les métaux sous la forme de sulfures. Il s'agit d'un système s'apparentant à un biofiltre passif sulfatoréducteur vertical pouvant intercepter un panache d'eau souterraine contaminée et le traiter (Gazea *et al.*, 1996).

2.3.1 Mécanismes impliqués lors du traitement biologique du DMA

Les systèmes de traitement biologique sont complexes et différents mécanismes physiques, chimiques et biologiques sont impliqués dans la réduction de la concentration en métaux et la neutralisation de l'acidité provenant du DMA. Les mécanismes les plus souvent impliqués sont, selon Gusek (2001) : i) précipitation de sulfures et de carbonates en présence des bactéries sulfatoréductrices dans la zone anaérobie; ii) précipitation d'hydroxydes et d'oxydes catalysées par des bactéries dans la zone aérobie; iii) filtration des matériaux en suspension; iv) emprisonnement des métaux à l'intérieur des racines et des feuilles des plantes vivantes et v) adsorption et échanges avec les plantes, le sol et autres matériaux biologiques. Ces principaux processus ainsi que d'autres impliqués dans le traitement biologique du DMA sont présentés et définis au *Tableau 2.3*.

Nom du processus	Définition	Sous processus	Principaux types de systèmes de traitement du DMA impliqués
Génération d'alcalinité	 L'alcalinité est la capacité qu'a un échantillon d'eau de neutraliser un acide. 	 Réduction biologique de la matière organique Réaction du DMA avec un matériau générateur d'alcalinité 	 Tous les systèmes actifs de traitement chimique DAC et DOC SGA
Adsorption faible (échange d'ions)	 Attraction électrostatique faible et facilement réversible entre la surface des particules et les ions. 		 Marais épurateurs Filtres à zéolites BPSR
Adsorption forte (chimisorption)	• Formation de liens covalents (partage de paires d'électrons) entre les ions adsorbés et les particules, généralement des minéraux.	 Adsorption sur les hydroxydes de fer Adsorption sur la matière organique 	 Marais épurateurs Méthodes actives avec coagulation BPSR
Oxydation	 Augmentation du degré d'oxydation des métaux en solution afin de les faire précipiter, la plupart du temps sous forme d'hydroxydes. 	 Oxydation avec de l'oxygène Oxydation à l'aide de réactifs (H₂O₂ et NaOCl) 	 Marais épurateurs aérobies et cascades d'aération
Réduction des sulfates	 Diminution du degré d'oxydation du soufre en solution afin de précipiter certains métaux sous forme de sulfures. 		 Marais épurateurs anaérobies BPSR Réacteurs biologiques actifs
Captage actif par les plantes	 Accumulation des métaux dans les cellules des plantes. 		 Marais épurateurs
Captage microbien	 Accumulation des métaux dans les cellules de certains microorganismes. 		 Marais épurateurs anaérobies BPSR

Tableau 2.3 : Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement biologique du DMA (d'après Walton-Day, 2003)

De nombreux marais épurateurs ont été construits afin de traiter le DMA provenant des mines de charbon aux États-Unis et dans d'autres pays. Par contre, ces méthodes sont peu utilisées afin de traiter les effluents miniers des mines de métaux communs, car les charges en métaux et l'acidité rencontrées dans ce type de DMA sont habituellement plus élevées. Étant donné leur efficacité et la facilité avec laquelle ils peuvent être étudiés en laboratoire, seuls les biofiltres passifs sulfatoréducteurs seront présentés dans cette section.

2.3.2 Biofiltres passifs sulfatoréducteurs (BPSR)

Les biofiltres passifs sulfatoréducteurs (BPSR) sont des systèmes anaérobies utilisant un substrat organique afin de traiter le DMA. Lors de leur respiration anaérobie, les bactéries sulfato-réductrices (BSR) oxydent la matière organique. Il y a production d'ions de sulfure d'hydrogène (HS⁻) et carbonate (HCO₃⁻) lors de ce processus d'oxydation. En présence de ces ions, les métaux dissous précipiteront sous la forme de sulfures, de carbonates ou d'hydroxydes. La complexation et l'échange ionique des métaux avec le substrat organique sont deux autres phénomènes non négligeables d'immobilisation des métaux dans le BPSR (e.g. Hammack et *al.*, 1994 et McIntire *et* Edenborn., 1990).

Les principales réactions se produisant lors du processus de réduction des sulfates en présence de métaux lourds sont (Utgikar *et al.*, 2001) :

1 – Oxydation de la matière organique et éduction de sulfates

$$2CH_3CHOHCOO^- + 3SO_4^- \rightarrow 6HCO_3^- + 3HS^- + H^+$$
 [2-9]

(donneur d'électron) (accepteur d'électron)

2 - précipitation des métaux sous forme de sulfures

$$M^{2+}$$
 + H_2S \rightarrow $MS\downarrow$ + $2H^+$ [2-10]

(ion métallique) (sulfure biogénique) (sulfure métallique)

Ces réactions produisent un précipité noir (sulfures métalliques) et une augmentation du pH liée à la présence de bicarbonates (HCO_3^-) et de carbonates ($CO_3^{2^-}$).

Les BSR produisent donc de l'alcalinité et précipitent les sulfures métalliques lors de l'oxydation de composés organiques simples en milieu anaérobie, riche en sulfates et en métaux. L'augmentation de l'alcalinité lors de la production d'ions carbonate et bicarbonate peut également entrainer la précipitation de carbonates de Fe et de Mn. Ces deux processus sont prépondérants dans le traitement du DMA par les BSR, mais d'autres phénomènes peuvent se produire au contact des BSR. La biosorption des métaux est un de ces phénomènes. Ce processus est impliqué dans la précipitation et le piégeage du cuivre et du cadmium dans les réacteurs utilisant un biofilm de BSR (Gadd, 2000). Il s'agit d'un

processus jugé très efficace pour les systèmes de traitement impliquant d'autres types de bactéries que les BSR ainsi que les algues et les champignons (Gadd, 2000). Le milieu du BPSR peut également agir comme un filtre et retenir les matériaux en suspension et les colloïdes (Wildeman et Updegraff, 1997).

On retrouve peu de mentions à l'égard de l'efficacité relative des différents processus de rétention des métaux dans les systèmes de traitement utilisant les BSR. Par contre, il a été démontré que les différents processus de rétention des métaux évoluent au cours de la durée de vie des BPSR. Au départ la sorption prédomine alors que lorsque les BSR sont bien établies, les phénomènes de précipitation des métaux emboîtent le pas (Neculita *et al.*, 2007). Les essais en colonne de Neculita *et al.* (2008b) ont démontré que les processus prépondérants dans la rétention des métaux dans un BPSR sont l'adsorption et la complexion avec la matière organique pour le Cd, le Ni et le Zn et la précipitation sous la forme de d'(oxy)hydroxydes pour le Fe et le Mn. Contrairement à l'opinion généralement répandue, la précipitation des métaux sous forme de sulfures ne constituent pas le mécanisme de traitement prépondérant, mais compte pour environ 15 % des métaux retenus dans le système de traitement.

2.3.3 Composition du mélange réactif d'un BPSR

Les BSR ont besoin, pour se développer, d'accepteurs d'électrons (les sulfates) et de donneurs d'électrons (molécules organiques). À cela s'ajoute un milieu favorable permettant une libre circulation du DMA à traiter. C'est pourquoi l'addition d'un agent permettant d'augmenter la porosité et la perméabilité du milieu est parfois nécessaire. Si l'acidité de départ est trop élevée, il pourrait être nécessaire d'ajouter un agent neutralisant comme la calcite. Pour éviter la période de latence au début du traitement, un inoculum de BSR peut être utilisé. Finalement, afin d'empêcher la propagation de H₂S, un gaz toxique, il est nécessaire que des métaux soient présents afin qu'il y ait formation de sulfures métalliques insolubles. Le DMA fournit habituellement en surabondance les sulfates et les métaux.

Sources de carbone

Les BSR se développent mieux lorsque les sources de carbone sont des composés organiques à faible poids moléculaire comme les acides organiques (lactate, pyruvate, formate et malate), les acides volatiles (acétate) et des alcools (éthanol, propanol, méthanol et butanol). Les bactéries du genre *Desulfovibrio* n'utilisent pas l'acétate comme donneur d'électrons, alors que plusieurs espèces du genre *Desulfotomaculum* peuvent l'utiliser. Quelques rares espèces de BSR peuvent même utiliser le CO_2 comme source de carbone mais il s'agit là d'exceptions (Hao *et al.*, 1996; Gibson, 1990; Widdel, 1988).

Les bactéries sulfatoréductrices obtiennent leur énergie pour croître grâce à l'oxydation de composés organiques. Tous les composés organiques n'ont pas la même efficacité, c'est pourquoi plusieurs chercheurs se sont intéressés au choix des mélanges les plus réactifs. L'efficacité d'un bioréacteur utilisant les BSR semble principalement fonction de la composition du mélange réactif. Le mélange réactif idéal doit permettre un taux de réduction des sulfates élevé, avoir une longue durée de vie, offrir les conditions hydrauliques recherchées, être disponible à faible coût et il ne doit pas introduire de sous-produits nuisibles à l'environnement (Cocos, 2000; Cocos *et al.*, 2002; Zagury *et al.*, 2006; Neculita *et al.*, 2007; Neculita et Zagury, 2008).

Les sources de carbone ajoutées aux mélanges réactifs sont de deux types, soit les déchets cellulosiques (copeaux de bois, écorce, tourbe, etc.) et les déchets organiques (fumier, amidon, levure, etc.) (Cocos, 2000 ; Zagury *et al.*, 2006 ; Neculita, 2008). Une combinaison des deux types doit être retenue, car l'utilisation exclusive de déchets cellulosiques s'avère peu efficace. Les composés cellulosiques sont plus complexes et leur décomposition est ralentie (Cocos, 2000 ; Zagury *et al.*, 2006). Les déchets organiques sont quant à eux rapidement consommés et ils peuvent réduire la perméabilité du mélange réactif (Waybrant, 1998 ; Duc *et al.*, 1998).

Après quelques années, il est possible que les mélanges s'appauvrissent en matière organique. Des études ont démontré que l'ajout de méthanol à l'affluent pouvait être envisagé pour redémarrer la réduction des sulfates par les BSR (Tsukamoto et Miller, 1999 ; Glombitza, 2001). En plus d'être moins dispendieux que le lactate, le méthanol est facilement assimilable par les BSR et il offre une bonne résistance au gel. Ce dernier point en fait un choix avantageux en région montagneuse ou nordique (Tsukamoto et Miller, 1999).

Rapports DCO/Sulfates et C/N

Le rapport de la demande chimique en oxygène (DCO) provenant de l'oxydation de la matière organique du mélange et du contenu en sulfates du DMA est un paramètre important dans l'efficacité du traitement à l'aide d'un BPSR. Al-Ani (1994) suggère un rapport de 5 afin d'obtenir une efficacité maximale alors que Prasad *et al.* (1999) optent plutôt pour un rapport inférieur à 1.7.

Un rapport carbone/azote de 10 dans le mélange est habituellement considéré comme optimal (Prasad *et al.*, 1999). Par contre, Zagury *et al.* (2006) n'ont pas trouvé que ce paramètre était un bon indicateur de l'efficacité de la sulfatoréduction lors de tests en fioles effectués sur six matériaux organiques naturels.

Les essais en batch de Neculita et Zagury (2008) montrent des rapports C/N (carbone organique total sur azote TKN) et $\text{COD/SO}_4^{2^-}$ (concentration en carbone organique dissous dans une solution contenant 10 % solide de mélange sur les sulfates totaux du DMA) élevés sont associés à de meilleurs conditions de sulfatoréduction et d'enlèvement des métaux. Ces auteurs suggèrent que ces deux rapports sont des paramètres clés afin de déterminer la biodégradabilité des matériaux organiques dans des conditions sulfatoréductrices.

Autres nutriments

D'autres substances, telles l'azote et le phosphore, sont nécessaires à la croissance des BSR et peuvent être ajoutées au mélange réactif. Le DMA contient habituellement plusieurs substances nécessaires à la croissance des BSR, dont de nombreux oligoéléments (Cu, Mn, Mo, Zn et Fe). Dans certains essais en laboratoire, l'eau provenant du DMA d'un site minier est traitée de façon beaucoup plus efficace que le DMA synthétique ne contenant que des sulfates et les principaux métaux (Foucher *et al.*, 2001).

Sulfates

Les BSR réduisent leurs accepteurs d'électrons, les sulfates en sulfures. Plusieurs espèces de BSR peuvent également utiliser les sulfites et les thiosulfates comme accepteurs d'électrons (Widdel, 1988), ces deux derniers composés chimiques étant des produits intermédiaires du processus de sulfatoréduction (Widdel, 1988). Certaines espèces du genre Desulfovibrio peuvent même utiliser le soufre élémentaire comme accepteur d'électrons (Widdel, 1988). Les eaux provenant du DMA fournissent des quantités importantes de sulfates dissous.

Sable et gravier

L'utilisation des BSR dans les systèmes de traitement passifs du DMA nécessite la présence d'un support physique sur lequel les bactéries pourront s'établir et ainsi bénéficier d'un environnement favorable à leur survie en cas de présence d'oxygène et d'acidité. Dans la nature, les BSR se retrouvent en colonies à la surface des particules. L'étude des propriétés physiques de ces surfaces est donc importante lors de l'implantation d'un système de traitement passif (Lyew et Sheppard, 1997).

Il semble y avoir une corrélation entre la surface totale des particules, la population de BSR et la réduction des sulfates. Un système de traitement où les particules présentent une grande surface et où le volume de vide est faible permet un plus grand peuplement de BSR et par le fait même, une meilleure réduction des sulfates. En ce sens, il est préférable de choisir un matériau dont la granulométrie est petite (Lyew et Sheppard, 1997). Par contre, une faible granulométrie amènera de plus petits pores ce qui réduira la conductivité hydraulique du mélange.

Les travaux de Lyew et Sheppard (1997) ont également démontré que la perméabilité des mélanges réactifs est un paramètre important. Celle-ci peut varier en fonction des sources de carbone utilisées. Ainsi, les valeurs types du coefficient de perméabilité saturé (ou conductivité hydraulique saturée, k_{sat}) du mélange varient entre >10⁻³ cm/s et <<10⁻⁴ cm/s. Neculita *et al.* (2008a) rapportent des valeurs de k_{sat} de l'ordre de 10⁻² cm/s pour les mélanges réactifs utilisés lors de leurs essais en colonnes. La conductivité hydraulique saturée du système de traitement peut être augmentée par l'ajout de sable grossier et de gravier (Waybrant *et al.*, 1998).

Inoculum de BSR

On utilise habituellement des sédiments provenant de la zone réductrice du fond de ruisseau et de lac comme source de BSR. Les principaux avantages à utiliser ce type de sédiments sont la disponibilité à proximité du lieu d'implantation de ce matériau et la rapidité avec laquelle le consortium de bactéries s'acclimatera (Cocos, 2000).

Même si ce n'est pas nécessaire, il est possible d'ajouter une culture de BSR dans le mélange réactif afin de réduire, de façon significative, le temps de latence où le procédé de traitement est peu efficace (Harris et Ragusa, 2001). Le choix de la culture à utiliser est souvent fonction des sources disponibles à proximité du site de traitement. Une culture pure de BSR ou un mélange constitué de différentes espèces de BSR et même d'autres types de bactéries peuvent être utilisés. Chacun de ces types de culture a des avantages et des désavantages. L'utilisation d'une culture pure de BSR aura des avantages microbiologiques, car elle permettra l'étude de la dégradation d'un composé donné par un enzyme spécifique. Par contre, pour un procédé industriel, il sera avantageux d'utiliser une culture mixte, car l'utilisation d'une source de carbone pure favorisant la croissance d'une espèce de BSR donnée est souvent impossible. De plus, les cultures pures de bactéries sont très sensibles aux changements de paramètres. Il n'y a donc aucun réel avantage à utiliser des cultures pures afin de traiter le DMA (Pollett, 2003).

Il est également possible d'augmenter l'activité microbienne d'un bioréacteur en ajoutant une source de BSR (bioaugmentation) préalablement enrichie (bioactivation). Cela permet d'écourter la période de latence du système de traitement passif et d'en augmenter les performances, lors d'essais en fioles (Beaulieu, 2001). Toutefois, des essais en colonnes utilisant des déchets organiques comme source de carbone ont démontré que la bioaugmentation préalable de la source de BSR avec du lactate ne donnait pas de résultats significatifs par rapport à une simple inoculation avec des sédiments de ruisseau (Beaulieu, 2001). Les matériaux organiques utilisés dans le mélange réactif des BPSR peuvent également agir comme inoculum. Les dénombrements de BSR effectués par Neculita et Zagury (2008) ont démontré que le fumier de volailles composté et le compost de feuilles utilisés dans les BPSR peuvent contenir jusqu'à 5 x 10^4 cellules/100ml.

L'ajout d'un matériau neutralisant comme le calcaire ($CaCO_3$) peut également influencer l'efficacité des BSR en augmentant le pH dans le bioréacteur lorsque le DMA à traiter est très acide. Cependant, certains auteurs suggèrent qu'il n'y a aucun avantage à ajouter un minéral neutralisant à l'intérieur du mélange réactif (Lyew et Sheppard, 1997).

2.3.4 Choix du mélange réactif d'un BPSR

Divers auteurs ont publié les résultats d'essais visant à sélectionner un mélange réactif permettant de traiter le DMA à l'aide d'un BPSR de façon optimale. Ceux de Waybrant *et al.* (1998 et 2002) et Zagury *et al.* (2006) seront revisités ici.

Waybrant et collaborateurs

Dans le cadre de leurs essais en fioles et en colonnes, Waybrant *et al.* (1998 et 2002) ont préparé huit mélanges à partir de quatre composantes principales, soit : i) une ou des sources de matière organique, ii) une source de bactéries, iii) un agent neutralisant et iv) un médium poreux non réactif. Les sources de matières organiques utilisées sont : i) de la boue provenant d'une usine municipale de traitement des eaux, ii) un compost de feuilles d'arbres décidus, iii) des copeaux de bois, iv) du fumier de mouton composté, v) du bran de scie d'érable et vi) un résidu de cellulose délignifié. Les bactéries provenaient de la partie anaérobie des sédiments d'un ruisseau local, l'agent neutralisant est du calcaire agricole riche en CaCO₃ et le médium poreux, un sable de silice (Waybrant *et al.*, 1998).

Les auteurs ont observé qu'après une période d'acclimatation des BSR à leur milieu, les mélanges réactifs contenant plusieurs sources de carbone amènent une meilleure réduction des sulfates. Le mélange le plus performant est celui contenant toutes les sources de carbone à l'exception de la cellulose. Le moins performant est celui ne contenant que de la boue d'usine de traitement des eaux. L'analyse du carbone organique dissous dans les mélanges donne également un pourcentage maximum dans le mélange le plus performant et le pourcentage le plus faible dans le moins performant. Il semble également y avoir une corrélation entre les concentrations en azote et en phosphore du mélange et sa réactivité (Waybrant *et al.*, 1998).

Lors de tests en colonnes, les concentrations en fer sont passées de valeurs se situant entre 300 et 1200 mg/l à des concentrations variant entre <0,01 et 200 mg/l. Le pH passait, quant à lui, de 5,5-6 à 6,5-7 alors que l'alcalinité inférieure à 50 mg d'équivalent CaCO₃ dans l'affluent atteignait à la sortie des valeurs se situant entre 300 et 1300 mg/l (Waybrant *et al.*, 2002).

Zagury et collaborateurs

Zagury *et al.* (2006) ont effectué des essais visant à prédire l'efficacité de diverses sources de carbone à la suite d'une caractérisation approfondie de ces dernières. Les sources de carbone utilisées sont : i) des copeaux d'érable, ii) de la tourbe de sphaigne, iii) du compost de feuilles, iv) du compost de conifères, v) du fumier de volailles, vi) du bran de scie de conifères et vii) de l'éthanol dans des proportions variables. De l'urée fut ajoutée comme nutriment, du sable comme support poreux et du carbonate de calcium comme agent neutralisant. Un sédiment de ruisseau a été utilisé comme source de BSR.

Les mélanges qui se sont avérés les plus performants sont ceux contenant plusieurs sources de carbone, soit 30 % de compost de feuilles, 18 % de fumier de volailles et 2 % de copeaux d'érable. Les proportions des différentes composantes du mélange correspondaient à celles déterminées statistiquement par Cocos *et al.* (2002). Le DMA traité a atteint un pH de 8 unités et un potentiel d'oxydoréduction inférieur à -300 mV après moins de 10 jours d'opération. Le taux de réduction des sulfates de ce mélange a atteint un maximum de 88 mg/l.j. Les réacteurs ont également permis d'enlever près de 100 % du Fe (passe de 1 683 à 5-125 mg/l) ainsi que 99 % du Mn (passe de 14 à 0,1-0,4 mg/l), du Cd (passe de 8,3 à moins de 0,1 mg/l) et du Nickel (passe de 15 à 0,2-1,2 mg/l). La concentration en Zn a été diminuée dans une proportion de 94 % (passe de 15 à 2,1 mg/l) (Zagury *et al.*, 2006).

Des essais en batch et en colonnes effectués ultérieurement ont démontré l'efficacité du mélange composé de déchets organiques et de déchets cellulosiques (Zagury *et al.*, 2006). Le mélange optimal de Neculita (2008) était composé de (% poids secs) : 10 % de copeaux d'érable, 20 % de bran de scie d'érable, 10 % de fumier de volailles composté, 20 % de compost de feuilles, 3 % d'urée, 15 % de sédiments de ruisseaux, 20 % de sable et 2 % de carbonate de calcium. Plus d'informations sur la performance de ce mélange peuvent être trouvées dans Neculita et Zagury (2008) ainsi que dans Neculita *et al.* (2008a et 2008b).

Cette étude confirme la principale conclusion des études de Waybrant *et al.* (1998 et 2002), soit que le mélange réactif contenant plusieurs sources de carbone différentes amène une meilleure réduction des sulfates.

2.3.5 Facteurs influençant l'efficacité des BPSR

Comme il a été vu précédemment, le choix des composantes du mélange réactif est très important dans l'établissement d'un consortium de bactéries permettant le traitement efficace du drainage minier acide. Lorsque ce consortium est établi, il faut éviter de le soumettre à des conditions adverses et ainsi diminuer l'efficacité du système de traitement. La section suivante présente les principaux paramètres physico-chimiques pouvant influencer la réduction des sulfates en sulfures et par conséquent la production d'alcalinité dans les systèmes BPSR.

Effet du pH

Plusieurs espèces de bactéries sulfatoréductrices sont très sensibles à l'acidité. Lorsque les BSR sont libres dans une solution, elles ne peuvent se développer à des pH inférieurs à 6 (Kolmert et Jonhson, 2001). D'autres études ont démontré que les BSR ont besoin pour se développer d'un pH se situant entre 5 et 8 (Willow and Cohen, 2003). En dehors de ces valeurs, la sulfatoréduction et la capacité d'enlèvement des métaux sont ralenties (Neculita *et al.*, 2007). Des pH inférieurs à 5 diminuent habituellement la réduction des sulfates et augmentent la solubilité des sulfures métalliques (Dvorak *et al.*, 1992).

Par contre, les milieux acides anaérobies présentent une biodiversité considérable et on y retrouve des BSR capables de réduire les sulfates à des pH avoisinants 3-4 (Baker et Banfield, 2003; Kolmert et Johnson, 2001 et Elliott *et al.*, 1998). La *Figure 2.5* montre le taux de réduction des sulfates pour trois réacteurs utilisant des BSR. Il y a peu de différence d'efficacité entre les trois types de réacteurs et ce, même pour un pH de 3. À un pH inférieur, les trois réacteurs voient leur efficacité nettement réduite. L'efficacité des trois types de réacteurs jusqu'à un pH de 3 semble démontrer que lorsqu'elles sont bien établies, dans ce cas après 53 jours, et lorsqu'elles forment un biofilm, les BSR neutrophiles peuvent résister à des conditions défavorables en terme de pH (Kolmert et Johnson, 2001).



Figure 2.5 : Taux de conversion des sulfates à l'intérieur de trois réacteurs aux BSR traversés par un liquide (contenant 5 mM chaque d'éthanol, glycérol et d'acide lactique) au pH variable. Légende : I = pH 4.0 ; II = pH 3.75 ; III = pH 3.5 ; IV = pH 3.25 ; V = pH 3.0 ; VI = pH 2.75 ; VII = pH 2.25 ; VIII = pH 2.5. aSRB reactor = réacteur avec BSR acidophiles ; nSRB reactor = réacteur avec BSR neutrophiles et aSRB/nSRB reactor = réacteur avec BSR acidophiles ; acidophiles et neutrophiles (Kolmert et Johnson, 2001).

Effet du potentiel redox

Les BSR ont besoin pour se développer d'un milieu anaérobie et réducteur où le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) est inférieur à -100 mV (Postgate, 1984). Des valeurs de Eh plus grandes sont parfois observées à la sortie de BPSR traitant efficacement le DMA, mais elles ne reflètent pas ce qui se passe localement dans les secteurs du bioréacteur où un environnement favorable à la croissance des BSR et à la sulfatoréduction peut être présent (Neculita *et al.*, 2007).

Effet de la température

La température du milieu affecte le taux de croissance des bactéries, la vitesse de décomposition du substrat organique et la solubilité du H₂S dans la culture. La température optimale pour le traitement du DMA par les BSR varie en fonction des cultures employées. Les principales espèces de BSR font parties du groupe des mésophiles, ce qui implique des températures optimales pour la croissance se situant entre 20 et 40 °C. La température optimale pour les cultures mixtes semble être 35 °C (Barton, 1995). Par contre, les BSR peuvent survivre à des températures se situant entre -5 et 75 °C (Postgate, 1984). Un BPSR, mis en place sur le terrain au Montana a généré de la sulfatoréduction à des températures de l'affluent se situant entre 2 et 16°C pendant une période de 30 mois (Zaluski *et al.*, 2003). Ce dernier essai a également démontré que les faibles températures pouvaient affecter l'acclimatation des BSR. Par contre, lorsque les BSR sont bien implantées, la baisse des températures ne fait que réduire l'efficacité du BPSR jusqu'à ce que des températures plus élevées soient atteintes l'été suivant. La sulfatoréduction repart alors au même niveau qu'antérieurement (Zaluski *et al.*, 2003).

Effet des concentrations en métaux

Certains métaux ont un impact négatif sur les communautés bactériennes, car ils inhibent les enzymes, dénaturent les protéines et entrent en compétition avec les cations essentiels. Cet impact des métaux dissous dépend de nombreux facteurs. Les effets des métaux peuvent être diminués par les liens entre ces derniers et les constituants du biofiltre, les interactions avec d'autres ions, la biosorption et la biotransformation. Les concentrations toxiques de ces métaux sont très variables, elles varient de quelques mg/L à plus de 100 mg/L (Utgikar *et al.*, 2002). Le *Tableau 2.4* présente les concentrations toxiques de certains métaux pour des espèces individuelles et différents mélanges d'espèces de BSR utilisés dans le traitement du DMA.

Métal	Type de BSR	Concentration toxique	Références		
		(mg/L)			
Cu	Souche de Desulfovibrio	20-50	Booth et Mercer, 1964		
	Souche de Desulfovibrio	3	Temple and Le Roux, 1964		
	Souche de Desulfovibrio	2-20	Saleh et al., 1964		
	Mélange	4-20	Hao et al., 1994		
	Mélange	12	Utgikar <i>et al.</i> , 2001		
Zn	Mélange	25-40	Hao et al., 1994		
	Mélange	20	Utgikar <i>et al.</i> , 2001		
	Desulfovibrio desulfuricans	13	Poulson et al., 1997		
Pb	Mélange	75-80	Hao et al., 1994		
	Souche L-60 ^a	125	Loka Bharathi et al., 1990		
Cd	Mélange	>4-20	Hao et al., 1994		
	Souche L-60 ^a	54	Loka Bharathi et al., 1990		
Ni	Mélange	10-20	Hao <i>et al.</i> , 1994		
	Desulfovibrio desulfuricans	10	Poulson <i>et al.</i> , 1997		
Cr	Mélange	60	Hao et al., 1994		
Hg	Souche L-60 ^a	74	Loka Bharathi et al., 1990		
Mélange de	Mélange	20	Hao et al., 1994		
Cr, Ni, Cu,					
Cd, Zn et Pb					

Tableau 2.4 : Toxicité de certains métaux lourds pour les BSR (tiré de Utgikar et al, 2003)

^a : cette souche s'apparente à Desulfosarcina

Les données présentées au Tableau 2.4 peuvent difficilement être utilisées afin de prédire la réponse d'un BPSR à une concentration donnée de métaux car il s'agit de valeurs théoriques ne tenant pas compte des interactions avec les composants du mélange réactif. Même si les BSR se protègent des concentrations trop élevées en métaux par la production de sulfures, l'opération du bioréacteur sera tout de même affectée par une concentration trop élevée en métaux dans l'eau à traiter (Utgikar et al., 2003). Certains modèles mathématiques permettent de calculer l'efficacité des bioréacteurs pour des concentrations en métaux inférieures à la limite de toxicité en tenant compte de l'inhibition du processus de précipitation biogénique des sulfures (Utgikar et al., 2003). Mais ces modèles ne peuvent tenir compte de tous les paramètres, car la toxicité des métaux dépend à la fois des conditions expérimentales (quantité d'inoculum, concentration de cellules, pH, température et type de système), des caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter (présence de complexes métalliques et concentrations en métaux) et des sources de carbone utilisées dans le BPSR (Hao et al., 1996). Les facteurs importants permettant de quantifier la toxicité des métaux sur les BSR sont : les concentrations initiales en métaux, la sorption et la précipitation des métaux ainsi que la formation de complexes métalliques avec les ligands organiques (Poulson et al, 1997).
Effet des ions sulfures

L'ion sulfure produit lors de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices est toxique pour ces dernières et pour la plupart des autres bactéries anaérobies. Comme illustré à la *Figure 2.6*, la distribution du sulfure en ses différentes espèces (S², HS^{*} et H₂S dissous) à l'intérieur de l'environnement aqueux varie en fonction du pH et des conditions d'oxydoréduction. La toxicité des sulfures dépend de ces paramètres, car la forme ion hydrogénosulfure (HS^{*}) est celle responsable de la toxicité et de l'inhibition des bactéries. Même si les BSR sont plus tolérantes que d'autres types de bactérie à la présence de l'ion hydrogénosulfure, des concentrations supérieures à 1 000 mg/L inhibent l'activité de ces dernières de la moitié (Utgikar *et al.*, 2002).



Figure 2.6 : Spéciation des sulfures en fonction des conditions d'oxydoréduction et du pH (Howard, 1998)

Les ions sulfures produits lors de la réduction des sulfates peuvent prévenir l'effet nocif des métaux lourds en les faisant précipiter. Ce phénomène est appelé « protection par les sulfures » (Utgikar *et al.*, 2002). Par contre, la présence de ce précipité de sulfures entourant les bactéries peut inhiber leur activité de réduction des sulfates. Cet effet d'inhibition est externe aux cellules et non toxique pour ces dernières. La culture bactérienne demeure viable et conserve ses propriétés de réduction des sulfates, mais elle ne peut plus réagir avec son milieu (Utigikar *et al.*, 2002).

Effet de l'oxygène

La présence d'oxygène inhibe le métabolisme des BSR. Par contre, il a été démontré que cette inhibition est réversible (Nagpal *et al.*, 2000b). La tolérance des BSR à la présence de faibles concentrations en oxygène est attribuée à la présence d'un enzyme spécifique (Neculita *et al.*, 2007).

Des essais en colonnes effectués par Willow et Cohen (2003) ont démontré que la présence de 1mg/l d'oxygène dissous dans l'affluent est rapidement ramenée à une concentration avoisinant 0 mg/l juste après son entrée dans le système de traitement. Dans les mêmes conditions, lors de l'abaissement du pH de 6,2 à 2,7, un temps de séjour dans le système de traitement beaucoup plus long a été nécessaire afin de ramener ce pH à des valeurs avoisinant la neutralité. Pour les auteurs, cela suggère que l'effet de la concentration en oxygène dissous sur les populations bactériennes est négligeable comparé à l'effet du pH (Willow et Cohen, 2003). Les travaux de Neculita *et al.* (2008a) ont également démontré, lors de la réalisation d'essais en colonnes, qu'un Eh avoisinant 200 mV dans le DMA est ramené à des valeurs inférieures à zéro à la sortie du système de traitement.

Effet du temps de rétention hydraulique (temps de séjour)

L'effet du temps de rétention hydraulique (communément appelé temps de séjour) sur l'efficacité des BPSR a été étudié par quelques auteurs (Dvorak *et al.*, 1992; Rockhold *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2000; Neculita *et al.*, 2008a). Un temps de séjour minimum se situant entre 3 et 5 jours permet d'obtenir une bonne efficacité de traitement. Le temps de séjour est variable pour les différents bioréacteurs et est étroitement lié à la conductivité hydraulique du milieu (Neculita *et al.*, 2007). Des temps de séjour plus courts ne permettent pas un traitement complet du DMA et peuvent entraîner un lessivage de la matière organique. Un temps de séjour trop long peut amener un appauvrissement en matière organique et en sulfates (Dvorak *et al.*, 1992). Le temps de rétention hydraulique optimale doit être déterminé en tenant compte de la composition du DMA (Chang et al, 2000).

Les essais en colonne réalisés par Neculita *et al.* (2008a) avec des TRH de 7.3 et 10 jours ont montré que le temps de rétention le plus long permet un meilleur traitement du DMA lorsque celui-ci est chargé en métaux. Lors d'un TRH de 10 jours, la porosité et la perméabilité du mélange peuvent être réduites de façon significatives ce qui amène des modification de la conductivité hydraulique saturée et éventuellement une baisse de l'efficacité du bioréacteur (Neculita *et al.*, 2008a).

Effet de la conductivité hydraulique saturée

La conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) est un facteur important dans la détermination du temps de rétention hydraulique (Benner *et al.*, 1999, 2002). De faibles variations de k_{sat} peuvent avoir des effets importants sur le temps de rétention hydraulique et sur l'efficacité du système de traitement (Benner *et al.*, 2002). Les BPSR les plus efficaces ont une conductivité hydraulique saturée avoisinant 1 x 10⁻⁴ cm/s (URS Report, 2003).

Étant donné que les BPSR sont des systèmes dynamiques où il y a consommation de matière organique et précipitation des sulfures, la valeur de k_{sat} évoluera durant la vie du système de traitement. Ces changements modifieront le temps de séjour dans le BPSR et l'efficacité du système de traitement. La quantification et les effets de la modification de la conductivité hydraulique saturée semblent peu étudiés dans le cas des BPSR. Les travaux récents de Neculita *et al.* (2008a) montrent que la conductivité hydraulique saturée varie en fonction du temps lors d'essais en colonne. La *Figure 2.7* illustre les valeurs de conductivité hydraulique mesurées pour des TRH de 7,3 et de 10 jours. On peut remarquer que la conductivité hydraulique saturée a grandement diminuée pour un TRH de 10 jours alors que pour un TRH de 7,3 jours, la diminution de k_{sat} est moins grande et la valeur de ce paramètre semble se stabiliser après une trentaine de jours. À noter que cette diminution de la conductivité hydraulique saturée ne semble pas être associée à une diminution de l'efficacité du BPSR pour la colonne ayant un TRH de 7,3 jours (Neculita *et al.*, 2008a).



Figure 2.7 : Évolution de la conductivité hydraulique (k_{sat}) de deux BPSR en colonne pour un période de 60 semaines. Pour les 13 premières semaines, les TRH étaient de 2,5 et 5 jours pour les colonnes ayant un TRH de 7,3 et de 10 respectivement. (Figure tirée de Neculita *et al.*, 2008a).

2.3.6 Essais effectués à diverses échelles afin de vérifier l'efficacité des systèmes de traitement passif

Différents types d'essais en laboratoire et sur le terrain peuvent être effectués afin de déterminer l'efficacité des systèmes de traitement passif autant chimiques que biologiques. Ces essais peuvent être en fioles (batch) ou avec circulation (en continu), de petite ou moyenne dimension, s'échelonner sur des périodes de temps plus ou moins longues et reproduire ou non les conditions de terrain. Ces essais visent généralement à vérifier l'influence d'un ou de quelques paramètres sur l'efficacité des systèmes de traitement.

Cette section s'intéressera principalement aux essais visant à prédire l'efficacité des systèmes de traitement passifs en fonction du temps. Lors de ces essais, les différents paramètres physico-chimiques du DMA ne varient pas dans le temps car c'est l'efficacité des matériaux traitant à plus ou moins long terme qui est vérifié.

Pour le traitement biologique du DMA, nous nous limiterons à la comparaison des essais en fioles (batch) et en colonnes de Waybrant *et al.* (1998 et 2002) et de Zagury et collaborateurs

(Zagury et al., 2006; Neculita et Zagury, 2008; Neculita et al., 2008a et 2008b) car, à notre connaissance, il s'agit des essais les plus complets effectués afin de vérifier l'efficacité des BPSR dans le traitement d'un DMA fortement contaminé. Dans le cas du traitement chimique passif du DMA, nous comparerons l'essai en fioles de Bernier (2003 et 2005) que nous avons utilisé dans le cadre de nos travaux alors que pour les essais avec circulation, nous comparerons l'essai en contenant cubique flexible, un essai faisant office de standard dans la mesure de production d'alcalinité par la pierre calcaire utilisée afin de traiter le DMA des mines de charbon. Pour les essais de terrain, nous avons limité notre choix aux deux cas pour lesquels nous avions le plus d'informations disponibles.

Essais en fioles (en batch)

Les matériaux servant au traitement chimique passif du DMA et les mélanges réactifs des BPSR sont habituellement d'abord testés en laboratoire lors d'essais statiques de petite dimension afin d'en déterminer l'efficacité et la durée de vie. Ce type d'essai a l'avantage d'être peu coûteux ce qui permet d'en réaliser plusieurs simultanément et d'effectuer des duplicata. Il doit permettre la préoptimisation du système de traitement passif, en particulier l'optimisation des mélanges réactifs qui pourront par la suite être utilisées lors d'essais dynamiques en colonnes ou en récipients fermés d'autres formes. Ce type d'essai peut également servir à déterminer l'efficacité de certains minéraux ou roches afin d'augmenter l'alcalinité et le pH du DMA traité. L'efficacité des matériaux synthétiques inorganiques peut également être évaluée lors d'essais en fioles.

Le volume des réacteurs utilisés lors de ces essais est relativement petit, soit 2 litres et moins. Les analyses effectuées sur les liquides avant et après traitement sont relativement standards et incluent les paramètres importants comme le pH, le Eh, l'alcalinité, l'acidité et les concentrations en métaux. Pour les essais biologiques, d'autres éléments sont quantifiés tel le carbone organique dissous (COD) et total (COT), le carbone inorganique total (CIT), les substances facilement accessibles, les cires et les résines ainsi que l'énumération des BSR.

Le *Tableau 2.5* présente quelques essais statiques de petite dimension. Les essais de Waybrant *et al.* (1998) et de Zagury *et al.* (2006) visent à vérifier l'efficacité de certains mélanges réactifs, alors que ceux de Bernier (2003 et 2005) ont pour objet de déterminer

l'efficacité de certains minéraux (calcite, dolomite et magnésite) et d'une roche (serpentinite) dans le traitement passif chimique du drainage minier acide.

Tableau 2.5 : Comparaison de certains paramètres des essais en fioles (batch) de petite dimension

Auteur(s)	Waybrant <i>et al.</i> , 1998	Zagury et al (2006) et	Bernier (2003 et 2005)			
		Neculita et Zagury, 2008				
But de l'essai	Vérifier l'efficacité de	Vérifier l'efficacité de	Vérifier l'efficacité de			
	mélanges réactifs pour	mélanges réactifs pour	la serpentine et d'autres			
	ui br sk	un br SK	générateur d'alcalinité			
Contenant(s)	• Erlenmeyers en verre	Bocaux en verre	• Cellules cylindriques en			
			plexiglas			
Durée des essais	• 40 à 70 j	• 70 j et 152 j	• 3, 5,8 et 12 j			
Volume des contenants	• 500 et 1 000 ml	• 2 000 ml	•			
Echantillonnage	• 2 trous fermés à l'aide	• Trous fermés à l'aide	• Par le sommet après			
	de valves recouvertes de	septa recouvert de	ouverture de la cellule			
	en insérant une seringue	en insérant une seringue				
Solide	• 8 mélanges réactifs	• 8 mélanges réactifs	• 4 roches et minéraux :			
	contenant : a) sources	contenant : a) sources	a) serpentinite; b)			
	organiques (6 types); b)	organiques (7 types); b)	calcite; c) dolomite et d)			
	agent neutralisant et d)	agent neutralisant d)	magnesite			
	médium poreux non	médium poreux non				
	réactif	réactif et e) nutriment				
Caractérisation des		Carbone organique	• Granulométrie			
sondes		dissous (COD) et total	• Densité			
		• Carbone inorganique	• Mineralogie (DKX)			
		total (CIT)				
		Substances facilement				
		accessibles, cires et				
		résines				
		• Enumeration des				
		de BSR				
Liquide	DMA artificiel	DMA artificiel	 DMA artificiel désaéré 			
	désoxygénée ayant un	désoxygéné dont le pH	(2 mg/l O2) ayant un pH			
A utus sigurt	pH entre 5,5 et 6,5	est ajuste a 5,5	de 1,6			
Aure ajour	• Du FesO4•H2O et du CaSO4 solides ont par	•	•			
	la suite été ajoutés et les					
	erlenmeyers bouchés					
Paramètres mesurés	• pH, Eh et alcalinité	• pH, Eh et alcalinité	 pH, conductivité, 			
pour les liquides	• H2S, P, N, NH4, Ba,	• NH4+, COT, COD,	salinité, Eh, O dissous,			
	Na Ni Ph et 7n	SU42- et Fe2+	que les concentrations			
	Perméabilité des	• Ca Cd Fe Ni Mg Mn	en métaux et sulfates.			
	mélanges réactifs	K, Na et Zn				

Essais avec circulation de petite dimension

Les essais dynamiques constituent habituellement la deuxième étape des essais visant à déterminer l'efficacité et la durée de vie des systèmes de traitement passifs. Ce type d'essai est plus élaboré et s'étend sur une plus longue période de temps. Cela implique la collecte d'un plus grand nombre d'échantillons liquides afin de suivre les changements d'efficacité du système en fonction du temps. Il s'agit donc d'essais plus coûteux que les tests statiques, limitant par le fait même le nombre d'essais pouvant être effectués simultanément. Ces essais sont surtout utiles afin de déterminer l'efficacité des mélanges réactifs pour les BPSR à moyen terme (Waybrant *et al.*, 2002 ; Neculita *et al.*, 2008a et 2008b). Les essais dynamiques peuvent également servir à vérifier la durée de vie des matériaux réactifs utilisés dans les systèmes chimiques de traitement passif (Cravotta, 2003).

Le *Tableau 2.6* présente quelques essais dynamiques de petite dimension. Les essais de Waybrant *et al.* (2002) ainsi que ceux de Neculita et Zagury (2008) et de Neculita *et al.* (2008a et 2008b) visaient à vérifier l'évolution de l'efficacité de certains mélanges réactifs pour les BPSR en fonction du temps, alors que ceux de Cravotta (2003) avaient pour objet de vérifier les effets de la composition du DMA, du temps de résidence et de la pureté du calcaire sur l'efficacité d'un DAC.

Même si le volume des essais avec circulation est habituellement plus grand que celui des essais statiques, il s'agit tout de même de faibles volumes (0,79 à 3,78 litres). Les analyses effectuées sur les liquides avant et après traitement sont semblables à celles des essais statiques. Les essais biologiques nécessitent, encore ici, des analyses des plus complexes visant à évaluer l'évolution de l'efficacité du mélange. La très grande différence entre les essais en fioles et les essais avec circulation demeure les conditions d'écoulement.

Auteur(s)	Waybrant et al., 2002	Neculita, 2008, Neculita <i>et al.</i> . 2008a et 2008b	Cravotta, 2003
But de l'essai	 Vérifier l'efficacité de deux mélanges réactifs pour un BPSR 	Vérifier l'efficacité d'un mélange réactif pour un BPSR	• Vérifier les effets de la composition du DMA, du TRH et % de calcite sur l'efficacité d'un DAC
Contenant(s)	• Colonnes en acrylique	• Colounes en Plexiglass	Contenant pliable de polyéthylène
Volume des contenants	 785 ml dont 658 ml de mélange réactif 	• 3 534 ml dont 2 945 ml de mélange réactif	• 3,78 1
Temps de résidence hydraulique	• 27,5 et 27,7 volumes de pores (11-13 l) sur 14 mois	• 7,3 et 10 j	• 3,8 à 19 h
Échantillonnage	 Tuyau flexible à la sortie de la coloune 	• Tuyau flexible à la sortie de la colonne	 Tuyau en Y muni d'une valve
Solide	• 2 mélanges réactifs contenant : a) sources organiques (4 types); b) source de bactéries; c) agent neutralisant et d) médium poreux non réactif.	• Mélange réactif composé de : 10 % de copeaux et 20 % de sciure de bois d'érable, 10 % de fumier volaille, 20 % de compost feuilles, 20 % de sable, 15 % de sédiments de ruisseaux, 3 % d'urée et 2 % de carbonate de calcium.	• 4 kg de calcaire en fragments de 1,3 à 3,5 cm
Caractérisation des solides	Détermination de la minéralogie des précipités après démantèlement à l'aide d'un microscope électronique à balayage.	 pH et contenu en eau C, N sous forme de TKN (Azote Kjeldahl total) et P Solides volatils totaux (SVT) Carbone organique total (COT) Carbone organique total, carbone organique dissous et demande chimique en oxygène dans le liquide Dénombrement des bactéries fermentatives hétérotrophes anaérobies et des BSR k_{sat} avant, pendant et après. 	• Granulométrie • Pourcentage de CaCO ₃
Liquide	• DMA artificiel désoxygénée ayant un pH entre 5,5 et 6,5	• DMA artificiel dont le pH se situe entre 2,89 et 5,69	DMA des sites Buck Mountain, Howe Bridge et Morisson situés en Pensylvanie.
Autre ajout	 Au départ les colonnes sont saturées d'une solution contenant 1000 mg/l de SO₄²⁻ (CaSO₄) et 5 % de lactate de sodium. NH4Cl après 18,5 volumes de pores. 	• Au départ les colounes sont saturées d'une solution de type Postgate B.	

Tableau 2.6 : Comparaison de certains paramètres des essais dynamiques de petite dimension

Auteur(s)	Waybrant <i>et al.</i> , 2002	Neculita, 2008, Neculita <i>et al.</i> , 2008a et 2008b	Cravotta, 2003
Paramètres mesurés pour les liquides	 pH, Eh et alcalinité Br, Ca, Cd, Cl, Fe, H2S, K, Mg, Mn, Ni, o-PO4, SO4, Zn, carbone inorganique dissous (CID), d34S et acides gras volatiles. Perméabilité des mélanges les plus réactifs. Volume de pores effectif à l'aide d'un traceur (NaBr) 	 pH, Eh, Fe²⁺, sulphate, et les métaux (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cd, Ni, et Zn). Carbone organique total (COT), carbone organique dissous (COD), alcalinité, sulfures dissous et l'ammoniaque. Un dénombrement mensuel des BSR a également été fait. 	 Débit, température, pH, O dissous, alcalinité, acidité, cations dissous incluant Fe, Ca et Al. Rapport Fe²⁺/Fe³⁺

Essais sur le terrain

Afin de vérifier l'efficacité du traitement passif biologique ou chimique du DMA dans des conditions de terrain, des systèmes de traitement peuvent être munis de puits d'échantillonnage instrumentés ou non distribués tout au long des DAC et des BPSR. Le *Tableau 2.7* présente les caractéristiques d'un système de traitement combinant des processus biologiques et chimiques (MSE Technology Applications Inc, 2002) ainsi que celles d'un DAC ayant fait l'objet d'études approfondies (Hedin *et al.*, 1994b et Watzlaf *et al.*, 2004).

Les systèmes étudiés par MSE Technology Application, Inc., 2002 sont des prototypes construits afin de déterminer l'efficacité BPSR en région froide et vérifier la nécessité d'effectuer un prétraitement chimique. Il s'agit donc d'essais de terrain de pleine grandeur qui ont été démantelés et dont les matériaux ont été caractérisés. Étant donné les sommes d'argents nécessaires à la mise en place de systèmes de traitement pleine grandeur sur le terrain et de l'obligation de traiter l'ensemble de l'effluent contaminé, il est impensable de s'en servir afin de vérifier l'efficacité de certains matériaux pour augmenter l'alcalinité ou de divers mélanges réactifs utilisés dans les BPSR. Il s'agit donc d'un type d'essai rare et ceux décrits par MSE Technology Application Inc (2002) font donc figure d'exception.

Par contre, le DAC étudié par Hedin *et al.* (1994b) et par Watzlaf *et al.* (2004) est un système de traitement pleine grandeur dont la durée de vie est de plus de deux décennies et dont le démantèlement n'est pas prévu à court terme. Dans ce dernier cas, il s'agit donc d'un suivi de terrain et non d'un essai dans le sens strict du terme.

Les essais de terrain sont donc rarement utilisés car l'information qu'ils permettent d'obtenir peut habituellement être recueillie lors d'essais de plus petite dimension.

Auteur(s)	MSE Technology Apllications, Inc (2002)	Hedin <i>et al.</i> (1994) et Watzlaf <i>et al.</i> (2004)
But do l'ossai	Vérifier, dans des conditions de terrain	Vérifier l'efficacité des DAC afin
	l'efficacité de différentes configurations de	d'augmenter l'alcalinité du DMA
	BPSR afin de traiter le DMA provenant d'un	provenant d'un ancien producteur de
	ancien producteur de métaux communs	charbons
Localisation	Butte Montana	Quest de la Pennsvlvanie
Configuration	Deux des trois réacteurs incluent deux	Une tranchée rectangulaire de 36.6 m de
Comparation	chambres de prétraitement soit une contenant	long 61 m de large et 1 2 m de
	de la matière organique afin de diminuer le Eh	profondeur. Cette tranchée a été remplie
	et l'autre du calcaire concassé (7.6 à 12.7 cm)	de fragments de calcaire et a été
	afin d'augmenter le pH. Un de ces deux	recouverte d'un géotextile ainsi que de
	réacteurs est construit hors du sol. Les trois	60 cm d'argile.
	réacteurs sont suivis d'une chambre de post-	
	traitement contenant des galets de granitoïdes.	
	La partie BPSR des systèmes fait environ	
	7200 l pour le système hors sol et 7030 litres	
	pour les deux autres systèmes.	
Échantillonnage	À partir de piézomètres installés dans	À partir de 4 piézomètres installés dans
	l'ensemble des systèmes ainsi qu'à l'entrée et	le DAC ainsi qu'à l'entrée et à la sortie
	à la sortie de ces derniers.	de celui-ci.
Solide	80 % de fumier de vaches et 20 % de paille	455 tonnes (272 m ³) de calcaire (82 %
	coupée.	$CaCO_3$) en fragments de 5,1 à 7,6 cm. Le
		volume de pores est de 49 %.
Caractérisation	Rien avant installation.	Détermination de la granulométrie, du
des solides	Al, As, Cd, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, SO_4^2 , N,	pourcentage de CaCO ₃ et du pourcentage
	P, C organique total et dénombrement des	de vides.
	BSR fors du démantélement.	
Liquide	DMA ayant un pH se situant entre 3,29 et	DMA ayant un pH de 5,6, une alcalinité
	7,52. Les concentrations en métaux sont	de 33 et une acidité de 482 mg/l CaCO_3 .
	egalement tres variables : Al $(0,011 \text{ a } 14,1)$	Les concentrations en metaux et autres
	$\frac{1}{100}$ mg/1), Cd (0,0031 a 0,0419 mg/1), Cu (0,0028	elements mesurees sont : AI (<1 mg/l), G_{2} (150 ms d), E_{2}^{2+} (270 ms d), E_{3}^{3+} (<1
	a 3,05 mg/l, Fe (0,008 a 8,07 mg/l), Min (0,09	$Ca (159 \text{ mg/l}), \text{Fe}^{-} (279 \text{ mg/l}), \text{Fe}^{-} (<1)$
	(60.8 à 220.0 mg/l)	(41 mg/l), K (0 mg/l), Mg (107 mg/l), Mn
	(09,8 a 229,0 mg/l).	$(41 \text{ mg/l}), \text{Na} (11 \text{ mg/l}) \text{ et } SO_4 (1323)$
Déhits et temps	Débit de 3 70 l/min pour un temps de séjour	Débit de 96 l/min indiquant un temps de
de séiour	de 10 heures	résidence calculé de 25 heures. Un test de
ue sejoui		traceur indique un temps de résidence
		effectif de 40 heures
Paramètres	Mesure du pH. de la température, du débit et	Mesure de la température du pH. de
mesurés pour	du niveau d'eau pour l'affluent ainsi que	l'alcalinité, de l'acidité et de l'Oxygène
les liquides	l'effluent à l'aide de sondes et d'un système	dissous.
	d'acquisition.	Al, Ca, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , K, Mg, Mn, Na et
	Al, As, Cd, Cu, Fe, Zn, Mn, HS, Odissous et	SO4 ²⁻ .
	SO ₄ ²⁻ .	La pression partielle de CO_2 a été
	pH, Eh, et alcalinité.	calculée à l'aide de WATEQ4F.
	Dénombrement des BSR.	

Tableau 2.7 : Essais de DAC et de BPSR sur le terrain

2.4 État de situation et besoins en recherche

Jusqu'à présent, les études concernant le traitement passif visaient à évaluer la possibilité d'utiliser ces méthodes comme solution unique de traitement du DMA. En raison des charges importantes en métaux et des débits de crue significatifs dans les climats humides, il est difficile d'envisager le traitement passif des effluents miniers contaminés par le DMA comme une solution permettant d'atteindre les critères environnementaux des réglementations provinciales et fédérales. Par contre, les systèmes de traitement passif pourraient être intégrés (combinés entre eux et/ou combinés avec des méthodes de contrôle du DMA) à la restauration de certains sites miniers abandonnés producteurs de DMA. Il serait donc important que les recherches effectuées sur l'utilisation des systèmes de traitement passif afin de traiter le DMA généré lors de l'oxydation des résidus des mines de métaux communs et précieux tiennent compte de la charge en métaux et des débits post-restauration. Les soussections suivantes présentes les enjeux techniques et scientifiques liés aux DAC et aux BPSR.

Les DAC

Plusieurs études démontrent la nécessité de mieux comprendre les phénomènes fondamentaux pouvant expliquer le fonctionnement des DAC. Cravotta III et Trahan (1999) font ressortir les besoins en recherche permettant de déterminer les conditions hydrochimiques optimales menant à la précipitation des métaux et entraînant une diminution de la dissolution des carbonates et l'échec du système de traitement. Afin de mieux comprendre ces processus, de l'information détaillée sur la chimie de l'eau, le temps de résidence, le taux de dissolution des carbonates, la sorption des métaux en traces et les propriétés hydrauliques doivent être obtenus afin d'optimiser le design et les coûts. Cravotta (2003) fait ressortir la nécessité d'avoir des données intermédiaires entre le début et la fin du DAC afin d'obtenir des résultats permettant de mesurer les variations de la chimie du DMA et la dissolution des carbonates dans le temps et l'espace. Ces données permettent de déterminer le volume idéal des DAC et la durée de vie de ces derniers.

Pour les DAC, les essais de laboratoire sont de petite dimension alors que ceux de terrain sont volumineux et font rarement l'objet de démantèlement et de caractérisation des matériaux après utilisation. Par contre, étant donné la faible complexité de ces systèmes de traitement, l'absence d'étapes intermédiaires entre les essais en laboratoire et l'installation de système pleine grandeur sur le terrain ne semblent pas être un problème. Par contre, pour les DAC où le DMA ne répond pas parfaitement aux critères physico-chimiques de Hedin *et al.* (1994a) présentés à la Figure 2, des essais en laboratoire plus complexes pourraient s'avérer nécessaires.

Afin de répondre aux besoins en recherche énumérés précédemment, un modèle physique de moyenne dimension permettant l'échantillonnage en plusieurs points le long du système de traitement pourrait être utilisé afin de simuler un DAC en laboratoire. Ce modèle serait l'étape intermédiaire entre les essais en laboratoire de quelques litres et les systèmes pleine grandeur installés sur le terrain. L'implantation de colonnes d'échantillonnage instrumentées en différents endroits permettra de mieux comprendre les phénomènes géochimiques fondamentaux qui peuvent se produire dans les systèmes de traitement passif pour ensuite sélectionner les paramètres les plus efficaces selon la chimie et le débit du lixiviat.

Un tel modèle physique de moyenne dimension pourrait être utilisé afin d'expliquer les phénomènes se produisant à l'intérieur des DAC comme celui de l'ancienne mine Lorraine au Témiscamingue. L'utilisation de matériaux neutralisants identiques et d'un DMA synthétique de même qualité dans un modèle physique instrumenté permettrait d'effectuer des liens entre les observations de laboratoire, celles effectuées sur le terrain et les résultats de la modélisation numérique.

Les BPSR

Dans leur revue de littérature sur les bioréacteurs utilisant les BSR, Neculita *et al.* (2007) ont fait ressortir les besoins en travaux de recherche afin d'éclaircir les points suivants : 1) déterminer le taux de consommation de la matière organique par les BSR et le reste de la microflore vivant dans le bioréacteur; 2) mieux comprendre et différencier les mécanismes biochimiques et microbiologiques se produisant dans les bioréacteurs utilisant des mélanges complexes; 3) documenter les différents mécanismes responsables de l'enlèvement des métaux dans un BPSR et 4) étudier la toxicité des eaux traitées à l'aide des méthodes de traitement biologiques.

Les travaux de recherche de Neculita (2008) ont permis d'éclaircir plusieurs de ces points. Par contre d'autres secteurs restent à investiguer :

- La présente revue de littérature a démontré que les BSR sont des organismes sensibles à plusieurs facteurs dont le pH et les concentrations en métaux trop importantes. Les valeurs de pH rapportées pour le DMA provenant des mines de métaux sont souvent inférieures à 3 et elles ne sont que très rarement supérieures à 5. Cette dernière valeur de pH est celle en deçà de laquelle il y a inhibition de la sulfatoréduction des BSR. Il est donc primordial d'étudier l'efficacité des BPSR à traiter le DMA très acide (pH < 5) des mines de métaux communs et précieux.
- Les essais de BPSR se font habituellement en laboratoire avec des volumes relativement petits de mélange réactif ou sur le terrain sur des réacteurs pleine grandeur. Afin de combler le vide entre les essais de moins de 5 litres en laboratoire et ceux de plusieurs dizaines de milliers de litres sur le terrain, il serait nécessaire de développer un modèle physique instrumenté de quelques milliers de litres. Un tel modèle permettrait d'étudier en laboratoire l'évolution de la chimie du DMA ainsi que l'évolution de la conductivité, du pH, du potentiel d'oxydoréduction et de la chimie de ce dernier au cours de son traitement.

Les travaux de recherche sur le traitement passif du DMA des mines de métaux précieux et communs du Québec devraient tendre, ultimement, à proposer des outils permettant le choix et le design des systèmes de traitement comme ceux développés par Hedin *et al.* (1994a).

CHAPITRE III

MATÉRIAUX, MÉTHODES ET MODÈLE PHYSIQUE

Ce chapitre décrit les protocoles, les méthodes analytiques ainsi que le modèle physique utilisés lors des essais de traitement de drainage minier acide effectués dans le cadre de ce doctorat.

3.1 Méthodes

3.1.1 Préparation des échantillons liquides et solides

Avant de procéder aux analyses, les échantillons solides doivent subir une préparation. La première étape consiste à sécher l'échantillon et à calculer sa teneur en eau massique. Pour ce faire, les échantillons sont pesés et ensuite séchés durant 24 heures dans une étuve à 45 °C. Le matériau sec est alors pesé et la teneur en eau massique est calculée (méthode ASTM D2216-92, 1995). L'échantillon séché est par la suite homogénéisé. L'échantillon sec homogénéisé est par la suite conservé dans un sac en plastique hermétique et servira aux autres analyses.

Les échantillons de DMA et d'eaux de traitement prélevés dans chacun des essais et sur le terrain au site Lorraine nécessitent une préparation en vue des différentes analyses à réaliser. Les échantillons destinés à l'analyse élémentaire par ICP sont filtrés sur des filtres à seringue de 0,47 µm. Suite à la filtration, les aliquots des échantillons qui serviront aux analyses élémentaires à l'ICP sont acidifiés à l'aide de 2 % v/v d'acide nitrique (HNO₃) concentré de grade ACS. Cette acidification sert à stabiliser les espèces métalliques en solution jusqu'à une période de 6 mois (méthodes APHA 3010, 1995). Les échantillons acidifiés sont conservés à l'intérieur de bouteilles en plastique hermétiques dans une armoire à la température de la pièce. Les échantillons pour analyses électrochimiques et les titrages de l'acidité et de l'alcalinité sont conservés un maximum de 2 semaines à 4 °C dans un

réfrigérateur (méthodes APHA 2310 et 2320, 1995).

Pour l'ensemble des échantillons prélevés sur le site Lorraine, certaines variations des paramètres physico-chimiques et des concentrations en éléments peuvent être en partie attribuées aux fortes concentrations en fer et en soufre et aux faibles pH mesurés dans le DMA, dans les compartiments d'échantillonnage et à la sortie des systèmes de traitement. Les échantillons étaient réfrigérés immédiatement après l'échantillonnage, mais il s'écoulait parfois quelques jours avant que les échantillons soient filtrés et acidifiés. Des précipités brunâtres étaient alors observés dans les contenants d'échantillonnage. Il existe donc une possibilité que les valeurs des différents paramètres mesurés soient modifiées lors de cette période d'attente avant analyse. Lors des essais en laboratoire, le temps d'attente avant analyse a été réduit au minimum afin d'éviter ces variations.

3.1.2 Analyses électrochimiques

Les analyses électrochimiques comprennent toutes les mesures effectuées sur le DMA et les eaux traitées à l'aide d'électrodes, soit le pH, le Eh et la conductivité. Les méthodes utilisées sont décrites dans les paragraphes suivants.

L'analyse du pH des échantillons liquides a été réalisée à l'aide d'une électrode à pH combinée Orion TriodeTM avec compensation automatique de la température couplée à un Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. L'analyse du pH est réalisée le plus tôt possible après l'échantillonnage. Si l'analyse n'est pas possible dans un délai de 24 h, l'échantillon est conservé au réfrigérateur. Le pH-mètre utilisé est précis à \pm 0,002 unités de pH près.

Le potentiel d'oxydoréduction d'une solution dépend des différents couples redox (ex. : Fe^{2+}/Fe^{3+}) présents et de leur concentration. Généralement, plus cette valeur est grande, plus le milieu étudié est oxydant et plus la valence des métaux sera grande positivement. La mesure du potentiel d'oxydoréduction de la solution est réalisée à l'aide d'une électrode combinée Pt/Ag/AgCl couplée au Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920A. La lecture est ensuite corrigée par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH), qui est la référence universelle, par l'addition de 204 mV à la valeur obtenue (Skoog *et al.*, 1997). Les solutions sont analysées dans les plus brefs délais possibles après la collecte. Les analyses du Eh sont précises à \pm 0,2 mV.

La capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant est directement reliée à la concentration des différentes espèces ioniques en solution. La mesure de la conductivité donne donc un estimé de la charge en ions des eaux de rinçage (méthode APHA 2510, 1995). Dans les présents travaux, un conductimètre digital muni d'une sonde à immersion comprenant deux électrodes en platine est utilisé. Une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes séparées de 1 cm et l'appareil mesure la conductivité électrique du milieu aqueux. Le résultat est donné en μ Mhos/cm et l'effet de la température est automatiquement compensé par l'appareil. La précision du conductimètre dépend de l'échelle; il est précis à \pm 1 μ Mhos pour des valeurs de 1 à 1 000 μ Mhos et à \pm 10 μ Mhos sur l'échelle de 1 000 à 10 000 μ Mhos.

3.1.3 Analyses élémentaires par ICP

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) a été utilisée pour l'analyse multiélément (des métaux) des affluents, des effluents et des solides. La torche à plasma utilisé par ce type de spectromètre permet d'atteindre des températures proches de 8000 °K. À cette température, tout type d'élément devient émissif. De plus, le fait de monter plus haut en température permet d'obtenir une linéarité de mesure s'étendant sur une gamme plus large qu'en absorption atomique (d'après hp.cresp.free.fr/projet/ AAS_AES.doc, consulté le 03/04/07).

Les échantillons d'eaux de rinçage acidifiées sont analysés pour les éléments suivants : aluminium (Al), arsenic (As), baryum (Ba), bismuth (Bi), calcium (Ca), cadmium (Cd), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer total (Fe total), magnésium (Mg), manganèse (Mn), molybdène (Mo), sodium (Na), nickel (Ni), plomb (Pb), soufre (S), sélénium (Se), silicium (Si) et zinc (Zn). L'appareil est calibré à l'aide de standards et des contrôles de qualité sont fréquemment réalisés. Les résultats sont donnés en mg/L et sont compensés pour la dilution survenue lors de l'acidification à 2 % v/v HNO₃. L'expérience du laboratoire de l'UQAT montre que les analyses d'eaux au ICP-AES sont empreintes d'une erreur relative de l'ordre de 6 %.

Pour les échantillons solides, une digestion est réalisée au préalable par l'ajout d'acide nitrique concentré, de brome liquide, d'acide fluorhydrique concentré et d'acide chlorhydrique, le tout chauffé. Par la suite, la solution est évaporée et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique à 10%. La solution ainsi obtenue est analysée en utilisant la même méthode que celle décrite précédemment pour des échantillons liquides. Il s'agit de la même méthode que celle utilisée par Genty *et al.* (2008) ainsi que par Neculita (2008).

3.1.4 Procédure d'extraction séquentielle

Afin de déterminer la stabilité des composés métalliques présents dans le mélange réactif du BPSR et dans les précipités des systèmes DAC ou DOC, une extraction séquentielle visant à subdiviser la spéciation/fractionnement des métaux a été effectuée (Zagury *et al.*, 1997 et Neculita, 2008). Cette procédure vise la séparation des groupes de composés suivants :

- Solubles et échangeables : 1 g d'échantillon humide est traité avec 8 ml de MgCl₂ (0,5 M, pH 7) pendant une heure à la température de la pièce.
- Phases solubles dans l'acide (carbonates ou spécifiquement adsorbés) : le résidu de la première étape est extrait avec 8 ml de NaO-acétique (1 M, pH 5) en agitant continuellement pendant 5 heures à la température de la pièce.
- Phases réductibles (oxydes et hydroxydes de Fe et Mn) : le résidu de la seconde étape est extrait avec 20 ml de NH₂OH-HCl (0,04 M) dans 25 % (v/v) d'acide acétique (96±3%) en agitant occasionnellement pendant 6 heures.
- Phases oxydables (matière organique et sulfures) : le résidu de la troisième étape est extrait avec 3 ml de HNO₃ (0,02 M) et 5 ml de H₂O₂ (30%) ajusté à un pH de 2 avec du HNO₃. Le mélange est chauffé à 85±2°C pendant 3 heures en agitant occasionnellement. Après refroidissement, 5 ml de NH₄OAc (3,2 M) dans 20% (v/v) de HNO₃ (70%) est ajouté. Le mélange est par la suite dilué à 20 ml par l'ajout d'eau déionisée avant d'être agité continuellement pendant 0,5 heure.
- Fraction minérale résiduelle (silicates) : le résidu de l'étape précédente est digéré selon la méthode décrite pour l'analyse des échantillons solides par l'ICP.

Entre chaque extraction, une séparation solide liquide par centrifugation à 4500 rpm pendant 15 minutes est effectuée. Le surnageant est séparé à l'aide d'une micropipette et mis dans un tube de 50 ml en plastique. Le résidu est rincé deux fois avec 8 ml d'eau déionisée et centrifugé pendant 15 minutes. Le surnageant de rinçage est mélangé à l'extrait obtenu précédemment et acidifié et analysé tel que décrit dans la méthode d'analyse des liquides par l'ICP.

3.1.5 Détermination des sulfates

Pour les essais de traitement chimique du DMA (DAC et DOC), la concentration en sulfates $(SO_4^{2^{-}})$ a été calculée à partir de la concentration en soufre total en utilisant le rapport des masses molaires. Ce calcul s'inspire des hypothèses suivantes : 1) la forme la plus stable du soufre en solution, dans les conditions oxydantes typiquement retrouvées dans le DMA et les eaux traitées chimiquement, est la forme sulfate et ii) les concentrations en autres espèces du soufre $(S^{2^{-}}, SO_3^{2^{-}}, \text{ etc.})$ sont négligeables. Les modélisations des concentrations des différentes espèces de soufre à l'aide du logiciel Visual MINTEQ indiquent d'ailleurs que pour le DMA et les effluents du site Lorraine ainsi que pour ceux des essais de drains en laboratoire, les sulfates sont dominant (10^{-2} mol/l) par rapport aux espèces citées précédemment $(10^{-64} à 10^{-40} \text{ mol/l})$.

Pour les échantillons de DMA traité à l'aide d'un BPSR, l'analyse des sulfates a été faite sur l'ensemble des échantillons par le laboratoire Multilab de Rouyn-Noranda. La détermination gravimétrique des sulfates dans l'eau consiste à ajouter du BaCl₂ en excès afin de faire cristalliser les sulfates présents en solution sous forme de BaSO4 cristallin. L'ion sulfate $(SO_4^{2^\circ})$ est précipité en milieu acide à pH de 5,5 avec du baryum-bleu de méthylthymol pour former du sulfate de baryum et du bleu de méthylthymol libre. La concentration en sulfate est directement proportionnelle à la concentration de bleu de méthylthymol libre. L'analyse finale est effectuée dans une colonne échangeuse d'ions Astoria 2 (Multilab, 2008).

3.1.6 Mesure de l'alcalinité et de l'acidité

Les analyses d'acidité et d'alcalinité des eaux de rinçage sont réalisées par titrages acidobasique. Ces méthodes de détermination sont décrites dans les paragraphes suivants.

Acidité par titrage

L'acidité d'une eau est une mesure quantitative de sa capacité à réagir avec une base forte. Les acides minéraux forts, les acides faibles tels que l'acide carbonique et acétique ainsi que les sulfates d'aluminium et de fer peuvent contribuer à la valeur totale de l'acidité d'un

échantillon d'eau de rinçage. Les ions hydroniums (H_3O^+) présents dans l'échantillon, qui résultent de la dissociation ou de l'hydrolyse de solutés, réagissent par l'addition d'une solution basique de NaOH de concentration standardisée. Lorsque le titrage est mené jusqu'à pH 8,3, toutes les espèces acides de la solution ont été neutralisées et on parle alors d'acidité totale. Le résultat est exprimé en mg CaCO₃/L (méthode APHA 2310, 1995). La norme APHA (1995) mentionne une erreur relative type de 9 % pour des échantillons ayant une acidité de l'ordre de 20 mg CaCO₃/L et de 2 % pour des échantillons d'acidité de l'ordre de 500 mg CaCO₃/L.

Alcalinité par titrage

L'alcalinité de l'eau est sa capacité à neutraliser les acides. C'est la somme de toutes les bases titrables. L'alcalinité est une mesure de plusieurs propriétés de l'eau et peut être interprétée en terme de substances spécifiques seulement lorsque la composition chimique de l'échantillon est connue. L'alcalinité de l'eau de surface dépend principalement des carbonates, des bicarbonates et de son contenu en hydroxydes. L'acide sulfurique normalisée est ajouté à l'échantillon en quantité mesurée jusqu'à ce que les 3 principales formes d'alcalinité (bicarbonate, carbonate et hydroxyde) soient converties en acide carbonique, soit jusqu'au pH de 4,5. Le résultat calculé est alors nommé alcalinité totale et est reporté en mg CaCO₃/L (méthode APHA 2320, 1995). La norme APHA (1995) prévoit une précision type de ± 1 mg CaCO₃/L pour des échantillons d'alcalinité se situant entre 10 et 500 mg CaCO₃/L.

3.1.7 Identification des phases minérales

Comme les phases minérales présentes dans la dolomite, les précipités chimiques découlant du traitement chimique et les solides produits lors de la sulfatoréduction sont des matériaux très finement grenus, il est impossible d'y reconnaître les différentes phases minérales à l'œil nu. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'identification des minéraux basées sur d'autres paramètres que les caractéristiques visuelles afin de les identifier et les quantifier. Les méthodes employées dans le cadre de cette étude sont la diffractomètrie à Rayons X, l'analyse thermique et la microscopie électronique à balayage.

Diffractomètre à Rayons X (DRX)

Le diffractomètre à rayons X soumet un composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatiques et recueille le spectre de diffraction émis. Le DRX permet de faire l'identification et la semi-quantification des minéraux dans un solide de même que la détermination du taux de cristallinité de ceux-ci. Par contre, il ne permet pas l'identification des phases minérales mal cristallisées (Walenta et Fullmann, 2004). L'appareil utilisé est un Bruker AXS D8 ADVANCE muni d'un tube de cuivre lisant de 5 à 60° (angle 2 thêta), avec un incrément de 0,005° et une vitesse de 1 seconde par pas.

Lorsque le matériel est grossier et massif, l'échantillon à analyser est d'abord broyé afin d'être amené à l'état de poudre (80 % passant 0,074 mm) dans un broyeur rotatif à boulets avant d'être micronisé dans un petit broyeur contenant des éléments de broyage cylindriques en porcelaine. L'échantillon ainsi préparé est suffisamment fin que les différents plans cristallins orientés aléatoirement de l'ensemble des phases minérales soient représentés sur les diffractogrammes.

Pour les échantillons d'enrobage recouvrant la dolomite utilisée dans les DAC et DOC de cette étude, les fragments de carbonate ont été séchés à l'air libre pendant 3 semaines. La dolomite a par la suite été déposée dans un tamis de 9,51 mm superposé à un autre de 0,841 mm et agitées manuellement pendant une minute afin de dégagés l'enrobage des fragments. L'ensemble du passant 0,841 mm a été recueilli afin d'être micronisé de la façon habituelle.

Les poudres micronisées sont placées dans un porte échantillon en aluminium avant d'être insérées dans l'appareil. Étant donné que les précipités chimiques analysés sont souvent mal cristallisés, le temps de lecture des échantillons est parfois augmenté afin d'obtenir un meilleur contraste des pics par rapport au bruit instrumental.

À la suite de l'acquisition des données, les minéraux cristallisés contenus dans les échantillons sont identifiés grâce au logiciel Eva. Ce logiciel compare chaque fiche des patrons de minéraux contenus dans sa base de données avec le diffractogramme lui-même. Les fiches sont par la suite classées par ordre de correspondance et l'utilisateur superpose ensuite les fiches (représentées sous la forme de bâtons) au diffractogramme pour déterminer les fiches qu'il retient. À cette étape, le principal outil de l'utilisateur est sa connaissance des phases minérales possibles dans l'échantillon (Jenkins et Snyder, 1996).

Lorsque toutes les phases minérales de l'échantillon ont été identifiées, le logiciel Topas est utilisé afin de quantifier, en pourcentage massique, les différents minéraux. Ce logiciel utilise la méthode de Rietveld pour cette quantification. Cette méthode consiste à utiliser des concentrations arbitraires pour un minéral donné afin de simuler le diffractogramme produit en utilisant la théorie de la diffraction. Par la suite, le logiciel ajuste ces concentrations afin qu'il y ait une superposition parfaite entre le diffractogramme simulé et le diffractogramme mesuré (méthode des moindres carrés) (Young, 1993).

Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est très largement utilisé pour l'observation et la caractérisation des surfaces de grains. Un canon à électron envoie un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon. Les différentes interactions entre le matériau et le faisceau d'électrons sont l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires et d'électrons Auger. Il peut aussi se produire de la cathodoluminescence et l'émission de rayons X qui sont des rayonnements caractéristiques de la matière analysée (Ammou, 1989; Skoog et Leary, 1992).

Les signaux les plus utilisés pour les analyses au MEB sont les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires transformatés par le détecteur en image. L'observation des images produites en électrons rétrodiffusés et secondaires permet l'identification visuelle de certains minéraux suivant leur morphologie caractéristique. Les rayonnements X sont aussi utilisés pour les microanalyses de la composition chimique de la surface (Ammou, 1989; Skoog et Leary, 1992).

Deux types de préparation des échantillons pour analyse au MEB ont été utilisés dans cette étude. La première consiste à mouler l'échantillon dans la résine époxy et le couper avant de polir sa surface à l'aide de poudres d'alumines et de diamants. Un matériau conducteur, habituellement du carbone inorganique, a été ajouté à la résine afin de favoriser une meilleure conductivité électrique pour certains échantillons. L'autre type de préparation consiste à coller une poudre libre de l'échantillon sur un ruban de carbone encollé et de placer l'échantillon dans un métalliseur pour recouvrir la surface des grains par du carbone afin de favoriser la conduction de l'électricité.

Étant donné la finesse granulométrique des matériaux analysés au MEB, la méthode utilisée pour identifier les phases minérales d'intérêt consiste à : effectuer une cartographie X sur

section polie de certains éléments présents dans les précipités ou minéraux néoformés, comparer les images ainsi obtenues afin de trouver la répartition des phases intéressantes et les analyser.

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours des présents travaux est le modèle MEB Hitachi S-3500N du laboratoire de l'UQAT. Les travaux d'observations au microscope électronique à balayage ont été effectués en utilisant un voltage de 20 keV, un courant d'environ 100 µA, une pression de 25 Pa et une distance focale de 15 mm.

3.1.8 Analyses thermiques

L'analyse thermo gravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tout changement de phase, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. L'avantage de l'ATD-ATG est la simultanéité des mesures. Plus d'information sur cette méthode peut être trouvée dans Todor (1976).

Les analyses thermiques permettent d'apprécier l'hydratation de minéraux et d'identifier certaines phases cristallines. L'appareil utilisé est un SDT Q600 de marque TA. Le programme de montée en température est de 10° C/min de la température ambiante à 600° C puis de 20° C/min jusqu'à 1 020° C sous une atmosphère d'azote.

3.1.9 Mesure des différents paramètres physiques

Cette section décrit brièvement les différentes méthodes de caractérisation physique qui ont été utilisées dans le cadre des présents travaux.

3.1.9.1 Mesure de la granulométrie

Granulométrie par tamisage

La distribution granulométrique des matériaux utilisés dans le cadre des différents essais de traitement a été déterminée à l'aide de tamis pour les matériaux dont la taille des particules est supérieure à 0,1 mm conformément à la norme BNQ 2560-040.

L'analyse granulométrique par tamisage se réalise à l'aide d'une série de tamis à mailles carrées sur un échantillon sec représentatif du matériau. La taille des ouvertures des différents tamis varie entre 0,08 et 100 mm. Pour la partie grossière (plus de 5 mm), une série de tamis dont la taille des mailles varie entre 5 et 80 mm est utilisée alors que pour les particules plus fines, des tamis de 80 µm à 2,5 mm sont utilisés. La masse du matériau recueilli sur chacun des tamis est mesurée et présentée sous forme d'un tableau et d'un graphique des pourcentages cumulés passant en fonction du log de la taille de la maille des tamis.

Lorsque les échantillons sont très grossiers, cas de la dolomite utilisée dans cette étude, et que les tamis de cette dimension ne sont pas disponibles, il est parfois nécessaire de déterminer la taille des particules à l'aide d'un carré de dimension connue taillé dans un carton épais au travers duquel le fragment doit passer. Pour les échantillons grossiers de dolomite, cette détermination a été effectuée sur des échantillons de plus de 20 kg ayant fait l'objet d'un tri manuel des particules supérieures à 10 cm et de celles inférieures à 2 cm comme décrit précédemment.

Granulométrie à l'aide d'un granulomètre laser

L'analyse granulométrique des échantillons de sédiments ajoutés au mélange réactif du biofiltre passif sulfatoréducteur est produite à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer. Cet appareil mesure la déviation d'un faisceau laser lorsqu'il passe au travers d'une suspension aqueuse du matériau à analyser. La déviation du laser dépend de la géométrie du grain avec lequel il y a incidence. Une courbe de la distribution granulométrique des diamètres de 0,01 à 1000 µm est alors obtenue en peu de temps et avec une très faible consommation d'échantillon. Le lecteur intéressé à en savoir davantage sur la détermination des distributions granulométriques et de la forme des particules peut se référer à l'abondante littérature sur le sujet (e.g. : Black *et al.*, 1996; Naito *et al.*, 1998; Xu et

Di Guida, 2003).

Interprétation des courbes granulométriques

Pour les sols naturels et les matériaux concassés, la courbe granulométrique est un outil utile permettant de caractériser et catégoriser les matériaux. Les courbes granulométriques servent également à caractériser la distribution des particules en comparant la distribution des classes granulométriques entre-elles. Les coefficients d'uniformité (C_U) et de courbure (C_C) sont utilisés afin de décrire les courbes granulométriques. Le coefficient d'uniformité (C_U) permet d'évaluer l'étalement de la courbe granulométrique.

On définit ce coefficient à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{\rm U} = D_{60} / D_{10}$$
[3-1]

où D_{60} est le diamètre effectif des particules qui correspond à 60 % du passant et D_{10} est celui des particules qui correspond à 10 % du passant. La valeur de ce coefficient varie de 1 à plus de 200. Lorsque le C_U est près de 1 cela signifie que la granulométrie est serrée. Lorsque le C_U est grand, on parle d'une granulométrie étalée (Robitaille et Tremblay, 1997).

Le coefficient de courbure (C_c) permet d'évaluer la forme de la courbe granulométrique. On définit ce coefficient à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{\rm C} = (D_{30})^2 / (D_{10} \times D_{60})$$
[3-2]

Où D_{30} est le diamètre effectif des particules qui correspond à 30 % du passant, D_{60} est le diamètre effectif des particules correspondant à 60 % du passant et D_{10} est celui des particules qui correspond à 10 % du passant. Un C_c se situant entre 1 et 3 pour un gravier dont le C_u est de 4 indique une granulométrie bien distribuée. Un coefficient de courbure trop grand ou trop petit indique l'absence de certains diamètres effectifs entre D_{10} et D_{60} et une granulométrie mal étalée (Robitaille et Tremblay, 1997).

3.1.9.2 Mesure de la densité relative des matériaux

Mesure par immersion

La densité relative exprime le rapport entre la masse d'un certain volume de matériau et la masse d'un même volume d'eau à une certaine température de référence. La masse sèche de

particules solides est facilement mesurable, par contre le volume des mêmes particules s'avère plus difficile à déterminer. Pour une roche de granulométrie grossière, un cylindre gradué dans lequel on place de l'eau peut être utilisé afin de déterminer le volume de la particule. On y plonge une masse m de roche et on observe l'augmentation de volume ΔV dans le cylindre. La densité d est donnée par :

$$d (kg/L) = m (kg) / \Delta V (L)$$
[3-3]

On peut également mesurer le volume de l'échantillon en faisant appel au principe d'Archimède selon lequel la différence entre la masse d'un volume dans l'air et sa masse dans l'eau permet de mesurer le volume d'eau déplacé par l'immersion de l'échantillon.

Détermination à l'aide d'un pycnomètre à hélium

La mesure de la densité relative des grains d'un échantillon est réalisée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330. Dans cette analyse, une masse connue du matériau à analyser séché est introduite dans une chambre d'analyse. La chambre est ensuite pressurisée par ajout d'hélium jusqu'à une pression prédéterminée. L'appareil permet ensuite à l'hélium de traverser dans une chambre d'expansion à volume connu et mesure la pression d'équilibre. Par la loi des gaz parfaits, il est possible de calculer très précisément le volume de l'échantillon analysé. Le rapport masse volume donne directement la densité.

3.1.9.3 Mesure du coefficient de perméabilité des matériaux

Le coefficient de perméabilité (aussi appelé conductivité hydraulique saturée) k_{sat} est une valeur qui exprime la vitesse d'écoulement de l'eau à travers un milieu poreux saturé. Différentes méthodes sont disponibles afin de déterminer le coefficient de perméabilité des matériaux.

Perméamètre à charge constante

Pour les valeurs de k_{sat} se situant entre 10^{-3} et 100 cm/s, comme c'est le cas du mélange réactif utilisé lors de l'essai de BPSR, on utilise un perméamètre à charge constante afin de déterminer la valeur du coefficient de perméabilité (Robitaille et Tremblay, 1997).

L'essai de perméabilité à charge constante a été réalisé conformément à la norme ASTM D 2434 sur des échantillons humides de mélange réactif. L'échantillon est placé dans un perméamètre à parois rigide muni de manomètres. Le matériau est saturé en y faisant circuler de l'eau déionisée et désoxygénée à faible débit pendant 24 heures. Le perméamètre est par la suite soumis à des conditions d'écoulement laminaire sans variation du gradient hydraulique. On mesure alors la différence de charge h entre deux manomètre située en bas et en haut du perméamètre, le débit q d'eau traversant la colonne et la température t du liquide. Le coefficient de perméabilité est alors donné par la relation :

$$\mathbf{k}_{\text{sat}}(\text{cm/s}) = \mathbf{q}(\text{cm}^3/\text{s}) \cdot \mathbf{L}(\text{cm}) / \mathbf{A}(\text{cm}^2) \cdot \mathbf{t}(\text{s}) \cdot \mathbf{h}(\text{cm})$$
[3-4]

où L est la distance entre les deux manomètre et A la surface de la base du perméamètre.

Approximation à l'aide de l'équation de Chapuis et Aubertin (2003)

Comme il est difficile de mesurer la conductivité hydraulique de matériaux grossiers comme la dolomite utilisée en laboratoire, la conductivité hydraulique saturée a été estimée à l'aide de la formule proposée par Chapuis et Aubertin (2003) :

$$k(\text{cm/s}) = 2.4622 \left[D_{10}^{2} e^{3} / (1+e) \right]^{0.7825}$$
[3-5]

où D_{10} représente la valeur en mm à 10 % passant et e l'indice des vides qui représente le rapport entre le volume des vides du sol et le volume de solide. La formule de Chapuis et Aubertin (2003) servant à déterminer la conductivité hydraulique saturée n'est pas parfaitement adaptée pour un matériau dont les fragments sont anguleux et de forme irrégulière comme la dolomite concassée (Chapuis et Aubertin, 2003) mais il s'agit tout de même d'une approximation permettant de comparer des échantillons présentant des caractéristiques similaires entre eux.

3.1.10 Détermination du potentiel de neutralisation de la dolomite

Capacité de neutralisation

Plusieurs auteurs ont déjà réalisés des tests de neutralisation en batch par un matériau calcaire, que ce soit en milieu oxique ou anoxique. Bernier (2002, 2003) et St Arnault (2005) proposent des essais en batch dans des béchers recouverts d'un film plastique afin d'éviter l'évaporation de l'eau et utilisant un rapport eau/roche près de 1 (1 1 d'eau pour 1 kg de roche) et l'exposition aux conditions atmosphériques (oxique). Comme il a été discuté dans la revue de littérature, les cinétiques de dissolution du calcaire et de production d'alcalinité ne

sont pas identiques en conditions anoxiques et oxiques, principalement en raison de la pression partielle en CO₂ existant dans un drain anoxique. Pour cette raison, il est préférable d'opérer des tests en batch anoxique.

Le protocole expérimental appliqué est celui de Genty *et al.* (2008), lui-même adapté du protocole de Bernier (2003). Le but principal de cette expérimentation est de déterminer le pouvoir neutralisant en milieu anoxique et d'observer l'influence de la granulométrie des matériaux sur la neutralisation d'une eau de drainage minier acide.

Dans un récipient en verre d'un volume de 1,5 L (Figure 3.1), on place de l'eau de drainage minier acide synthétique et le matériau neutralisant. Ce récipient est scellé hermétiquement avec un couvercle garni d'un joint en caoutchouc afin de maintenir un environnement anoxique. Le rapport liquide/solide est d'environ 0,4 (on remplit le contenant avec de la roche et l'on complète par le DMA). L'eau doit remplir le récipient entièrement pour être dans des conditions anoxiques.



Figure 3.1 : Schéma du dispositif utilisé dans les essais en batch anoxiques (Genty *et al.*, 2008)

Le milieu anoxique est maintenu pendant une durée de 15 heures ce qui correspond à un temps de séjour hydraulique près des valeurs recommandées dans la littérature (Hedin et Watzlaf, 1994). Après cette durée, l'eau à traiter est transvasée dans un bécher laissé à l'air libre pour permettre à l'oxygène de diffuser dans le système favorisant ainsi la précipitation de gypse et d'hydroxydes de fer.

Les paramètres tels le pH, la conductivité, l'alcalinité, la concentration en métaux et la concentration en sulfate sont suivis au court de l'expérimentation. Des échantillons sont pris pendant la période anaérobie à travers l'orifice scellé (septum) placé sur le couvercle, pour suivre la cinétique de neutralisation puis pendant la période d'aération pour suivre la précipitation des métaux. Des échantillons sont prélevés suite à la mise en contact du DMA avec la pierre dolomitique ainsi qu'après 7, 15, 22 et 41 heures.

3.1.11 Caractérisation des matériaux organiques

Les résultats de caractérisation de certains matériaux biologiques proviennent des travaux de Naculita et Zagury (2008). Pour ces échantillons, les méthodes d'analyse sont décrites dans les paragraphes suivants. Ces méthodes ont également été utilisées pour la caractérisation du compost de feuilles et du mélange réactif.

Caractérisation des solides

Le pH a été mesuré dans l'eau déminéralisée à un rapport solide liquide de 1 : 10 en accord avec la méthode D 4972-95a (American Society for Testing and Materials [ASTM], 1995) en utilisant un pH mètre portable (HACH, modèle sensION1) muni d'une électrode remplie de gel (HACH, Hampton, NH). L'azote kjeldahl total (TKN) et le P total ont été déterminés respectivement avec les méthodes standards 4500-Norg et 4500-P (American Public Health Association [APHA], 1998). Le pourcentage de carbone inorganique total a été mesuré par infrarouge à partir du contenu en CO_2 généré lors d'un traitement à l'acide (Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, 1996). Le pourcentage de carbone organique correspond à la différence entre le carbone inorganique et le carbone total.

Caractérisation de l'extrait liquide

Le carbone organique dissous dans l'extrait liquide a été analysé après mélange (2 heures dans un agitateur rotatif) de 20 g du substrat organique humide avec 200 ml d'eau déionisée (18,2 Mohms). L'extrait centrifugé pendant 10 minutes a fait l'objet d'une analyse du carbone organique total selon la méthode standard 5310 B (APHA, 1998) à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (DOHRMAN, model DC-190). L'extrait filtré a fait l'objet d'une analyse du carbone organique dissous en utilisant un réacteur de carbone organique dissous (HACH Procedure Manual, 1998) et un spectrophotomètre

(HACH modèle DR/2010).

Le dénombrement des bactéries sulfatoréductrices (BSR) dans la matière organique a été mesuré en utilisant la technique du nombre le plus probable tel que définit dans Standard Methods APHA (1998) et ASTM (1990), respectivement. La table de référence utilisée lors du dénombrement est celle de Hurley et Roscoe (1983).

3.1.12 Composition et fabrication du DMA synthétique

Comme il aurait été long, fastidieux et surtout dispendieux de recueillir sur le terrain et acheminer dans les laboratoires de l'UQAT de l'eau de DMA provenant de sites miniers, un DMA synthétique a été fabriqué afin d'effectuer les différents essais. La composition chimique de l'eau de DMA à reproduire est celle de l'ancienne mine Lorraine située au Témiscamingue. Ce site a été choisi car des travaux de restauration, auxquels plusieurs chercheurs de l'UQAT et de l'École Polytechnique ont contribué, y ont été effectués. De plus, des piézomètres installés sur le site sont échantillonnés de 4 à 6 fois annuellement depuis 1997. La composition du DMA généré sur ce site est donc bien connue. Comme illustré au *Tableau 3.1*, la composition moyenne du puits d'observation PO-6 pour l'année 2004 a été choisie comme composition chimique à reproduire. Le puits PO-6 est situé à la limite du parc à résidus près des digues de retenu et semble correspondre à la composition du DMA entrant dans les drains calcaires construits sur le site (Bernier, 2002).

Les compositions de DMA synthétique du *Tableau 3.1* sont différentes pour les essais chimiques et l'essai biologique. La composition du DMA pour l'essai biologique est moins riche en fer et en sulfates afin que les concentrations soient inférieures à celles susceptibles d'inhiber l'activité des BSR et afin de comparer avec les travaux de Neculita (2008). Après 29 semaines, la concentration en fer à l'affluent a été diminuée afin de vérifier l'influence de la qualité du DMA sur l'efficacité du système de traitement.

La fabrication de l'eau de DMA synthétique nécessite habituellement l'utilisation d'eau distillée désaérée à laquelle du carbonate de calcium est ajouté et dans laquelle un mélange CO_2/H_2 est barboté afin de la rendre alcaline avant l'ajout des sels métalliques. Par contre, étant donné le volume de DMA à préparer hebdomadairement, les coûts importants liés à la déminéralisation de l'eau et le temps nécessaire à l'alcalinisation de cette dernière, de l'eau

du robinet a été utilisée pour la dissolution des sels métalliques nécessaires à la fabrication du DMA synthétique.

Éléments et paramètres	Moyenne PO-6 2004	DMA synthétique chimique	DMA BPSR Semaines 1 à 29	DMA BPSR Semaines 30 à 40
Al (mg/l)	6,43	7	7	7
Cd (mg/l)	0,41	1	1	1
Cr (mg/l)	1,07	2	2	2
Fe (mg/l)	6 904	6900	1600	500
Mg (mg/l)	93,44	100	100	100
Mn (mg/l)	17,28	21	21	21
Ni (mg/l)	5,21	7	7	7
Pb (mg/l)	0,49	1	1	1
Zn (mg/l)	0,82	2	2	2
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	14 800	15 000	4200	4000
pH	3,57	2,85-2,96	4,22	4,39
Eh (mV)	474	534-543	300	328

Tableau 3.1 : Composition des eaux de DMA synthétiques utilisées

Le *Tableau 3.2* présente les sels utilisés afin de fabriquer le DMA synthétique. À l'exception du sulfate de sodium qui est de qualité technique (industrielle), les sels utilisés sont purifiés et de qualité laboratoire.

Tableau 3.2 : Sels utilisés dans la fabrication de l'eau de DMA synthétique

Élément	Sel	Caractéristiques
Al	Al2(SO4)3 18H2O	Purifié 98 %
Cd	CdSO ₄ · 8H ₂ O	A.C.F. 98 %+
Cr	CrK(SO4)2 · 12H2O	A.C.F. 98 %+
Fe	FeSO ₄ · 7H ₂ O	Purifié 98 %+
Mg	MgSO ₄ · 7H ₂ O	Purifié
Mn	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Punifié
Ni	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	A.C.F. 99 %+
Pb	Pb(NO ₃) ₂	A.C.F. 99 %+
SO4 ²⁻	Na ₂ SO ₄	Technique
Zn	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	A.C.F. 99 %+

Les étapes de préparation du DMA synthétique peuvent être résumées de la façon suivante:

- Mesurer le volume d'eau distillée nécessaire, le volume maximal ne devant pas dépasser 90 % de la capacité du réservoir d'alimentation, soit 900 litres ;
- 2. Ajouter les sulfates métalliques autres que celui de fer tout en agitant la solution à l'aide d'une pagaie afin de bien mettre en solution les sels ;
- 3. Ajouter le sulfate ferreux tout en agitant la solution ;
- 4. Ajouter le sulfate de sodium, servant à obtenir la bonne concentration en sulfate du DMA, tout en agitant la solution ;
- 5. Fermer le réservoir en vissant le couvercle.

3.2 Caractérisation type des différents matériaux

L'eau de DMA ainsi que les effluents ont fait l'objet d'une caractérisation chimique et même biologique pour l'essai biologique. Les différents matériaux solides utilisés lors des différents essais ont quant à eux fait l'objet d'une caractérisation chimique, physique et minéralogique. Les matériaux utilisés pour l'essai de biofiltre ont également fait l'objet d'une caractérisation biologique. Les différents travaux de caractérisations effectués sur les différents matériaux sont présentés au *Tableau 3.3*

		Chimie					Physique			Minéralogie			Biologique		
Phase	Matériaux	ICP AES	Sulfates	pH, Eh et conductivité	Acidité alcalinité	Extraction séquentielle	COT COD NKT	Granulo- métrie	Dr	K _{sat}	% hum	D R X	M E B	ATG ATD	Dénombre- ment des BSR
	Pierre dolomitique	x						Х	X			х	X	Х	
	Précipité Lorraine et DAC-DOC	Х				Х						х	x	x	
Solides	Matériaux du mélange réactif	х					Х	X			Х				x
	Mélange réactif avant	x				X	X	Х	x	x	X				Х
	Mélange réactif après	х				Х	Х	X	х	Х	х	x	х		X
	DMA DAC- DOC et Lorraine	х		X	X										
Lionidas	DMA BPSR	х		Х	Х										
Liquides	Effluent DAC- DOC et Lorraine	x	Х	х	Х										
	Effluent BPSR	X	X	X	Х										

Tableau 3.3 : Caractérisation effectuée sur les différents types d'échantillons

3.3 Les matériaux

3.3.1 La pierre dolomitique

Préparation de la pierre

Le matériau utilisé lors des essais de traitement passif chimique du DMA en laboratoire est le calcaire dolomitique du Témiscamingue. Ce matériau a été choisi car il est celui utilisé dans les DAC installés au site Lorraine. Comme il n'existe plus de carrière de pierre dolomitique au Témiscamingue, des blocs de roche ont été recueillis sur le site d'une ancienne carrière située près du village de Guigues au Témiscamingue. Ces blocs de dolomite ont par la suite été expédiés à l'usine école de la Commission Scolaire de l'Or et des Bois de Val d'Or afin d'y être concassés. Les ajustements de concassage ont été faits afin de reproduire la granulométrie utilisée dans les DAC Lorraine, soit des fragments dont la taille se situe entre 20 et 56 mm. La limite supérieure de 56 mm correspond habituellement à la moyenne des trois axes des fragments. Comme la roche utilisée est hétérogène et litée, il n'est pas rare d'observer des fragments dont l'axe le plus long atteignait 100 mm.

La configuration du système de broyage ne permettant pas de retourner ces fragments trop longs dans le procédé, ils ont donc été enlevés manuellement lors de la mise en place de la dolomite dans le modèle. Un tamis d'écrêtage a été utilisé à la sortie du système de broyage afin d'enlever les particules inférieures à 20 mm.

Comme le concasseur de l'usine avait traité au cours des semaines précédentes des minerais d'or contenant 1 à 3 % de pyrite et des minerais de cuivre et de zinc contenant plus de 50 % de sulfures, l'ensemble des matériaux utilisés pour les essais en bocaux, en colonnes et dans le modèle physique ont du être triés manuellement afin d'exclure les fragments pouvant contenir des sulfures. Afin de faciliter cette tâche, plus de 95 % des fragments restants inférieurs à 20 mm ont été enlevés à l'aide d'un tamis, car cette fraction granulométrique contenait la plupart des fragments de minerai contaminant.

Granulométrie de la dolomite

La granulométrie de la dolomite du site Lorraine et de celle utilisée en laboratoire a été mesurée par tamisage selon la méthode décrite précédemment. À partir de ces résultats, des

courbes granulométriques ont été tracées et les tailles correspondant aux pourcentages passants 10, 30 et 60 % ont été utilisées afin de calculer les cœfficients d'uniformité et de courbure pour chacun des échantillons. Les courbes granulométriques sont présentées à la *Figure 3.2* alors que les pourcentages passants et les coefficients le sont au *Tableau 3.4*. Sur le graphique, les courbes granulométriques pour les échantillons prélevés dans les tranchées sur le site Lorraine sont présentées en pointillé alors que celles des matériaux utilisés en laboratoire sont en trait plein.



Figure 3.2 : Comparaison de courbes granulométriques obtenues à partir d'échantillons prélevés dans trois barils et de celles pour la dolomite prélevée sur le site Lorraine par St-Arnault *et al.* (2005)

Les courbes pour les échantillons Baril 1, 3 et 5 se superposent quasi parfaitement alors que celles des 5 tranchées montrent une plus grande variation. Les coefficients de courbures et d'uniformité montrent également une plus grande variation pour les échantillons de terrain. Par contre, le coefficient d'uniformité, inférieur à 2 pour l'ensemble des échantillons, indique une granulométrie très serrée. Un coefficient de courbure se situant entre 1 et 3 indique

habituellement une grande variété de diamètres. À l'exception des échantillons Dol-3-Tr-5-Vr-2 et Dol-1-Tr-3-Vr-1, la valeur du C_c est inférieure à 1. Cela indique que certaines classes granulométriques sont moins bien représentées. Les courbes granulométriques de la *Figure 3.2* confirment cette observation, car elles montrent de faibles pourcentages des particules inférieurs à 20 mm et une plus forte représentation de celles se situant entre 30 et 50 mm. La quasi absence des particules inférieures à 20 mm dans les échantillons de laboratoire est attribuable en grande partie au tamisage manuel des échantillons précédant la mise en place du matériau dans le modèle.

Échantillon	D ₁₀ (mm)	D ₃₀ (mm)	D ₆₀ (mm)	$\mathbf{C}_{\mathbf{U}}$	$\mathbf{C}_{\mathbf{C}}$
Dol-3-Tr-5-Vr-2	17,1	24,3	33,7	1,971	1,025
Dol-1-Tr-3-Vr-1	18,9	26,1	32,8	1,735	1,099
Dol-1-Tr-2-Vr-2	15,5	22,3	33,9	2,187	0,946
Dol-1-Tr-1-Vr-2	15,4	21,5	30,9	2,006	0,971
Dol-2-Tr-4-Vr-2	13,3	18,6	28,6	2,150	0,910
Baril 1	20,1	23,9	32,9	1,637	0,864
Baril 3	19,9	24,1	32,8	1,648	0,890
Baril 5	19,7	24,1	34,9	1,772	0,845

Tableau 3.4 : Caractéristiques granulométriques de la pierre dolomitique du site Lorraine et de celle utilisée en laboratoire

Les matériaux utilisés sur le terrain et en laboratoire montrent donc des caractéristiques similaires d'un point de vue granulométrique. Cela devrait donc permettre de bien reproduire en laboratoire les conditions de terrain.

Chimie de la pierre dolomitique

Le *Tableau 3.5* présente les résultats d'analyse de trois échantillons de la pierre dolomitique utilisée lors des essais en laboratoire. Les forts pourcentages de calcium et de magnésium obtenus confirment la présence de dolomite dans ces échantillons. Le pourcentage d'aluminium avoisinant 1 % suggère que des alumino-silicates tels les micas peuvent également être présents. Il est difficile d'expliquer les pourcentages de fer mesurés. L'interprétation des résultats des analyses ICP-AES sera confirmée par la minéralogie des échantillons.

Élément	Pourcentage massique moyen	Élément	Pourcentage massique moyen		
Al	0,953	Mg	8,69		
As*	0,001	Mn	0,038		
Ba	0,003	Мо	0,000		
Be*	0,000	Ni	0,018		
Bi	0,000	Pb	0,002		
Ca	16,5	Stot	0,030		
Cd	0,000	Sb	0,002		
Co	0,000	Se*	0,000		
Cr	0,057	Sn	0,000		
Cu	0,005	Ti	0,031		
Fe	0,683	Zn	0,004		

Tableau 3.5 : Résultats de l'analyse ICP des échantillons de pierre dolomitique. Tous les résultats sont exprimés en %(p/p)

*: La méthode de digestion utilisée peut volatiliser ces éléments : As, Be et Se

Minéralogie de la pierre dolomitique

Le diffractogramme résultant de l'analyse par diffraction des rayons X présenté à la *Figure 3.3* montre que la pierre dolomitique est composée de carbonates et de silicates. Cette roche sédimentaire est composée en grande partie de dolomite $(CaMg(CO_3)_2)$, de quartz (SiO_2) et de muscovite (silicate hydroxylé d'aluminium et de potassium). L'albite, un autre silicate, est également présente mais dans une proportion négligeable par rapport à la dolomite. Le corindon proviendrait de la dégradation des cylindres de broyage composés de Al_2O_3 utilisés lors de la micronisation. Ce minéral est donc une impureté venant de la méthode d'analyse.


Figure 3.3 : Analyse DRX de la pierre dolomitique

Les résultats de la détermination minéralogique à l'aide du DRX confirment l'interprétation des résultats des analyses ICP effectuées précédemment. La présence de dolomite et celle d'un alumino-silicate, la muscovite, sont confirmées. Étant donné l'absence de résultats pour le silicium, la présence de quartz et d'albite ne peut être confirmée à l'ICP. Aucun nouveau minéral pouvant contenir le fer mesuré à l'aide de l'ICP n'a pu être confirmé au DRX.

Conductivité hydraulique saturée de la pierre dolomitique

Comme il est difficile de mesurer la conductivité hydraulique saturée (k_{sal}) de matériaux grossiers comme la dolomite utilisée en laboratoire, la valeur de k_{sat} a été estimée à l'aide de la formule proposée par Chapuis et Aubertin (2004). Les résultats de ce calcul ainsi que les paramètres utilisés sont présentés au *Tableau 3.6*.

La valeur de l'indice des vides e a été déterminée lors du calcul du pourcentage de vides dans le cadre de deux essais en colonne de volume de 15,4 l. Les estimations de Bernier pour ce dernier paramètre sont du même ordre (1,13).

Baril	D ₁₀ (mm)	е	k _{sat} (cm/s)
1	20,1	1,22	230,43
3	20	1,22	228,64
5	19,8	1,22	225,07

Tableau 3.6 : Conductivité hydraulique saturée de la dolomite utilisée en laboratoire calculée à l'aide de l'équation 3-5

Les valeurs de conductivité hydraulique calculées supérieures à 1 indiquent que l'écoulement ne serait pas laminaire mais plutôt de type turbulent (Bowles, 1984).

Potentiel de neutralisation de la pierre dolomitique

Le potentiel de neutralisation de la dolomite a été déterminé par des essais en bocaux anoxiques tel que décrit précédemment. Deux compositions de DMA ont été utilisées, soient celle reproduisant l'effluent au site Lorraine et une autre allégée correspondant au DMA utilisé dans les premières semaines de l'essai de traitement biologique.

Des échantillons de liquide ont été prélevés immédiatement après la mise en contact avec la pierre et par la suite après 7, 15 et 22 heures ainsi qu'à la fin de l'essai après 41 heures. Le pH, la conductivité, l'alcalinité ont été mesurés. Des analyses ICP ont également été effectuées. Les principaux résultats sont présentés à la *Figure 3.4*.



Figure 3.4 : Présentation des résultats d'analyses pour les essais en flacons effectués sur la pierre dolomitique

Les valeurs d'alcalinité ont augmenté à 15 mg/L d'équivalent CaCO₃ pour le DMA allégé et à 20 mg/L d'équivalent CaCO₃ pour le DMA du site Lorraine après la mise en contact avec la pierre dolomitique. Les valeurs de pH ont également augmenté à la suite de la mise en contact avec la pierre dolomitique passant à 4,77 unités pour le DMA Lorraine et à 5,78 unités pour le DMA allégé. Par contre, après l'ouverture des bocaux, le pH a progressivement diminué pour atteindre après 41 heures 3,79 pour le DMA de type Lorraine et 4,32 dans le cas du DMA faible. Cette diminution du pH est attribuée au processus d'oxydation du fer décrit dans la revue de littérature. Le diagramme présentant les concentrations en fer montre que la quantité de ce métal en solution diminue tout le long de l'essai et que la formation de précipité est probable. D'ailleurs, la pierre a pris une coloration rougeâtre suite au test. Les concentrations en soufre, autre élément abondant dans le DMA, semblent peu varier lors de l'essai.

Les concentrations en Ca et Mg dans le DMA ont augmenté au cours des 15 premières heures. Par la suite, elles sont restées stables. L'augmentation est attribuée à la mise en solution de la dolomite. Cette mise en solution explique également la production d'alcalinité et l'augmentation du pH.

3.3.2 Les matériaux organiques

Les copeaux et le bran de scie d'érable (P.W.I. Industries, Canada), le fumier de volailles composté (Fertilo de Fafard, Canada) et le compost de feuilles (Compost végétal, Les Composts du Québec, Canada) composant le mélange réactif du BPSR ont fait l'objet d'une caractérisation complète. Toutes les analyses ont été effectuées sur des échantillons humides en triplicata. Les valeurs rapportées ont été corrigées afin de tenir compte du pourcentage d'humidité. Les descriptions des méthodes analytiques qui suivent sont en très grande partie tirées de Neculita et Zagury (2008).

3.3.2.1 Caractéristiques physiques, analyses élémentaires et paramètres de biodégradation

Les matériaux solides ont été caractérisés pour les paramètres physiques, les analyses élémentaires et les paramètres de biodégradation présentés au *Tableau 3.7*. L'extrait liquide (rapport solide : liquide de 1 : 10) a fait l'objet des analyses présentées au même tableau.

L'énumération des bactéries sulfatoréductrices a été faite sur tous les matériaux organiques à l'exception du compost de feuilles.

Tableau 3.7 : Caractérisation des matériaux organiques. Les données pour les copeaux et le bran de scie d'érable ainsi que pour le fumier de volaille composté proviennent de Neculita et Zagury (2008)

	Composantes		Composante	s organiques
	cellulosiques			
	Copeaux	Bran de	Fumier de	Compost
	de bois	scie	volailes	de feuilles
	d'érable*	d'érable*	composté*	
Paramètres physiques				
Contenu en eau (% masique)	6,5±0,01	5,2±0,0	67,2±1,6	51,5±5,1
Éléments (% massique)				
N (TKN)	5,1 x 10-3	ND	1,3	$1,0\pm0,3$
Paramètres de biodégradation (massique)				
Carbon organique total	44,0	45,3	25,7	23,7±0,6
Rapport C/N	8627	-	20	23,7
Analyses de l'extrait liquide (ratio solide liquide de 1 : 10)				
Carbone organique dissous (mg/l)	305	692	139	110
Décomptes microbiens dans le solide (cellules/100ml)				
Bactéries sulfatoréductrices	< 2	< 2	$5,0 \times 10^4$	-

3.3.2.2 Caractéristiques physiques du mélange réactif

Les différentes composantes du mélange réactif ainsi que 4 échantillons du mélange réactif réalisé ont fait l'objet d'une caractérisation physique. La teneur en eau, la granulométrie, la porosité, la densité ainsi que la conductivité hydraulique saturée ont été déterminées pour les 4 échantillons de mélange réactif.

Granulométrie des échantillons

La granulométrie de trois échantillons provenant de recettes de mélange réactif utilisé en laboratoire a été mesurée par tamisage selon la méthode décrite précédemment. À partir de ces résultats, des courbes granulométriques ont été tracées et les pourcentages passants pour 10, 30 et 60 % ont été mesurés afin de calculer les coefficients d'uniformité et de courbure pour chacun des échantillons. Les courbes granulométriques sont présentées à la *Figure 3.5* alors que les pourcentages passants et les coefficients le sont au *Tableau 3.8*.



Figure 3.5 : Comparaison de courbes granulométriques obtenues à partir de trois échantillons de mélange réactif

Le début et la fin des courbes granulométriques pour les trois échantillons se superposent quasi parfaitement. Par contre, il y a des différences dans le centre des courbes soit de 35 à 70 % passant. Les valeurs des coefficients de courbure et d'uniformité quantifient ces variations. Les valeurs de diamètre effectif et de coefficient sont tout de même près les uns des autres. Cela indique une bonne homogénéité entre les recettes de mélange réactif. Les coefficients d'uniformité inférieurs à 5 indiquent un matériau pouvant être qualifié d'uniforme dans le cas des sols (Robitaille et Tremblay, 1997). Les coefficients de courbure inférieurs à 1 indiquent la surreprésentation des particules de diamètre effectif D_{60} . Les courbes présentées à la *Figure 3.5* confirment cette observation.

Échantillon	D ₁₀ (mm)	D ₃₀ (mm)	D ₆₀ (mm)	Cu	C _c
Batch 5	0,293	0,446	1,125	3,84	0,60
Batch 12	0,242	0,383	0,698	2,88	0,87
Batch 20	0,267	0,407	0,89	3,33	0,70

Tableau 3.8 : Caractéristiques granulométriques de la pierre dolomitique du site Lorraine et de celle utilisée en laboratoire

Conductivité hydraulique saturée (k_{sat})

Sur les 27 recettes de mélange réactif préparées afin de remplir le modèle physique, 4 ont fait l'objet d'un essai à charge constante afin de mesurer la conductivité hydraulique saturée du mélange. Le *Tableau 3.9* présente les principaux résultats de ces essais.

Batch 3 Batch 20 Paramètres Batch 12 Batch 22 Teneur en eau initiale (%) 104,73% 99,21% 88,29% 102,58% 1,8270 1,8573 1,7761 Dr 1,8509 Masse vol sol sec (g/cm3) 0,4523 0,4181 0,4404 0,4299 Indice des vides 3,0394 3,4424 3,2030 3,1316 75,24 77,49% 76,21% 75,80% Porosité (%) Teneur en eau finale (%) 177,73% 165,46% 180,41% 166,60% ksat 20°C (cm/s) 1,1 x 10-2 1,7 x 10-2 3,8 x 10-2 1,7 x 10⁻²

Tableau 3.9 : Conductivité hydraulique des échantillons de mélange réactif

La teneur en eau initiale des mélanges réactifs semble variable et ce, malgré que les proportions entre les différentes composantes soient similaires pour toutes les batch. Ces variations peuvent être attribuées aux teneurs en eau des différentes composantes. La masse volumique du sol sec ainsi que la densité relative (D_r) varient peu, ce qui indique que les matériaux utilisés ont des compositions assez homogènes.

L'ensemble de ces paramètres fait varier la conductivité hydraulique saturée des échantillons. Malgré tout, les 4 échantillons montrent une conductivité hydraulique saturée du même ordre de grandeur se situant entre $1,09 \ge 10^{-2}$ et $3,84 \ge 10^{-2}$ cm/s. Tout indique donc que les mesures sont reproductibles et donnent une bonne indication du k_{sat}.

3.4 Le modèle physique

Il existe trois grands types de traitement passif du DMA : les marécages artificiels, les drains calcaires (DAC ou DOC) et les biofiltres passifs sulfatoréducteurs (BPSR). Dans le cas des deux derniers types et pour certains types de marécages artificiels, des essais statiques (en flacon) et dynamiques (en colonne) sont réalisés afin d'optimiser le choix des matériaux et des méthodes. Mais ces essais à très petite échelle sont loin de refléter ce qui se produira sur des systèmes de traitement passif en grandeur réelle. Les phénomènes fondamentaux se produisant à l'intérieur d'un système de traitement passif sont connus, mais relativement peu d'études leur ont été consacrées. Les essais en laboratoire sont très bien documentés, mais seuls quelques systèmes pilotes ou en grandeur réelle ont fait l'objet d'un suivi géochimique.

Afin de vérifier la capacité des systèmes passifs à traiter les effluents contaminés par le DMA avant leur installation en grandeur réelle sur le terrain, un modèle physique instrumenté d'un volume de 2 640 litres a été construit. Ce modèle instrumenté permet d'étudier les principaux phénomènes se produisant à l'intérieur des systèmes de traitement du drainage minier acide. Il s'agit, à notre connaissance, du premier modèle physique instrumenté d'une telle dimension construit afin d'étudier les systèmes de traitement passif au laboratoire.

3.4.1 Contraintes

Le modèle physique de moyenne dimension construit pour effectuer les essais en laboratoire devait répondre à certains critères afin de reproduire, de façon adéquate, les conditions de terrain.

Modèles à reproduire

Le modèle physique utilisé a été conçu de façon à simuler un DAC, un mur réactif perméable, un générateur d'alcalinité et un BPSR. Certains de ces systèmes de traitement passif sont assimilables à un long couloir (DAC et certains BPSR), d'autres à un bassin à circulation verticale (générateur d'alcalinité et certains BPSR), alors que les murs réactifs perméables sont, comme leur nom l'indique, des murs habituellement conçus pour intercepter un panache d'eau souterraine contaminée.

Il est également important de pouvoir vérifier différentes configurations de chacun des types de systèmes. Pour les systèmes à circulation verticale, l'empilement de matériaux différents est simple. Par contre, il faudra prévoir, pour les systèmes à circulation horizontale, des séparateurs permettant de mettre en place des chambres de traitement contenant différents matériaux.

Problèmes possibles

Lors de la simulation d'un système de traitement passif en laboratoire, plusieurs problèmes peuvent être rencontrés. La simulation d'un drain anoxique calcaire est relativement simple, car elle consiste à mettre le DMA en contact avec un calcaire riche en CaCO₃, et ce, en absence d'oxygène, afin de favoriser la dissolution des carbonates et de réduire l'oxydation du fer ferreux et la précipitation des hydroxydes ferriques. Par contre, dans le cas des biofiltres passifs sulfatoréducteurs, les simulations en laboratoire sont plus difficiles, car elles font intervenir des organismes vivants et leur écosystème dans un milieu non naturel. Le *Tableau 3.10* présente les problèmes pouvant être rencontrés lors de la simulation d'un BPSR ainsi que les solutions proposées.

Tableau 3.10 : Problèmes pouvant être rencontrés (modifié d'après MSE Technology Applications, 2002)

Problème	Solution
Stratification du réacteur attribuable à la présence d'air au sommet	Maintenir des conditions anaérobies strictes en saturant l'ensemble du modèle en eau
Absence d'un système de décantation pour récupérer les fines	Non tenu compte
Colmatage près des sorties d'eau traitée	Ce problème existera-t-il pour la durée de l'expérimentation?
Colmatage des sondes	Nettoyage périodique des sondes
Précipitation d'hydroxydes ferreux à la sortie du système	Pour des raisons d'espace, il n'est pas prévu d'installer un bassin de décantation

Afin de respecter les conditions d'expérimentation, le modèle physique doit également répondre aux conditions suivantes :

- Résistance à la corrosion par l'eau de DMA et le H₂S gazeux;
- Absence de lumière afin de ne pas favoriser la croissance des certains types de microorganismes;
- Absence d'oxygène;

- Confinement et évacuation du H₂S afin d'éviter les odeurs désagréables et les risques liés à l'inflammabilité de ce gaz;
- Simulation d'un DAC (couloir);
- Simulation d'un mur réactif perméable (tranche verticale dans un couloir);
- Simulation d'un générateur d'alcalinité (circulation verticale);
- Mise en place, démontage et nettoyage facile;
- Favoriser un contact maximum entre le DMA et les matériaux traitants;
- Permettre le nettoyage des sondes;
- Inclure un dispositif permettant de modifier le temps de rétention hydraulique.

3.4.2 Modèle physique proposé

Afin de répondre aux exigences fixées, le modèle physique illustré à la *Figure 3.6* a été construit par l'entreprise Plastiques industriels G+ de Rouyn-Noranda. Il s'agit d'un caisson de forme trapézoïdale en plastique blanc. Cette boîte a une hauteur de 1 m et une longueur de 2,46 m. L'angle des parois des cotés est d'environ 60°. La largeur à la base est de 50 cm alors qu'elle est de 1,60 m à son sommet. Le caisson peut être séparé en compartiments espacés de 30 cm à l'aide de panneaux perforés amovibles. Le premier compartiment peut également être séparé en deux parties de 15 cm. Les panneaux troués séparant les compartiments sont recouverts d'une toile géotextile perméable afin d'isoler les matériaux tout en permettant l'écoulement de l'eau.

Les extrémités du caisson sont percées d'ouvertures qui sont traversées de tuyaux flexibles pourvus de robinets permettant de contrôler et modifier l'écoulement à l'intérieur du système. Un couvercle muni d'un joint d'étanchéité fixé à l'aide de boulons espacés de 10 cm est également disponible pour les essais anoxiques. Il sera possible d'aménager des entrées dans ce couvercle, afin de simuler des conditions aérobies dans certaines des chambres.

La *Figure 3.7* montre les 4 compartiments troués installés dans le modèle afin de permettre l'échantillonnage des liquides ainsi que l'installation et le nettoyage des sondes. Ces tubes ou colonnes ressortent du couvercle du modèle ce qui permet un accès aux sondes. Lors des essais, les tubes ont été recouverts d'une toile géotextile perméable afin de réduire l'accumulation de précipité sur les sondes tout en permettant l'écoulement de l'eau.



Figure 3.6 : Schéma du modèle physique proposé



Figure 3.7 : Photographie du modèle physique

Afin de vérifier les charges hydrauliques dans le modèle, ce dernier a été muni de 9 piézomètres. La *Figure 3.8* montre la position de ceux-ci. Six piézomètres (B et C sur les lignes 1,2 et 3) sont installés à - 50 cm (le dessus du modèle étant à 0 cm) sur les parois du modèle. Les trois autres (A sur les lignes 1,2 et 3) sont installés à - 85 cm (15 cm du fond), au centre du modèle. Les extrémités ouvertes des tubes B et C sont placées à 15 cm des parois afin d'éviter les effets de bord. Les tubages horizontaux et les coudes sont en PVC gris, alors que les tubages verticaux sont en PVC transparent. Le diamètre intérieur pour les tubages est de ¾ de pouce, soit le plus petit diamètre standard disponible.



Figure 3.8 : Position des piézomètres dans le modèle

Comme aucune perte de charge significative n'a été mesurée au cours des différents essais, les hauteurs d'eau dans les différents piézomètres ne sont pas présentées ici.

3.4.3 Problèmes constatés à la suite des essais préliminaires

Afin de vérifier l'efficacité du modèle, ce dernier a été rempli d'eau du robinet pendant deux semaines. Le niveau de l'eau a été amené à 10 cm au dessus du niveau du couvercle afin de bien vérifier l'étanchéité de ce dernier. De nombreuses fuites ont été constatées et ont du être réparées avant de procéder à un essai de circulation d'eau.

Cet essai avait aussi pour but de vérifier l'efficacité de différents modèles de pompe ainsi que différentes configurations de tuyauterie d'entrée d'eau de DMA et d'évacuation de l'effluent. Dans tous les cas, les solutions les plus simples se sont avérées les seules efficaces. Certains problèmes ont tout de même été rencontrés. Le *Tableau 3.11* présente les problèmes les plus importants rencontrés ainsi que les solutions utilisées afin de remédier à ces derniers lors des essais avec de l'eau.

Problèmes	Solutions utilisées		
Il est difficile de mettre le couvercle du modèle lorsqu'il est plein	Bouger les parois du modèle à l'aide d'un système de sangles		
Le couvercle gonfle lorsque le niveau d'eau dépasse celui du sommet du modèle	Placer deux pièces de bois de 2 par 8 pouces de 8 pieds de long sur le modèle afin d'appuyer au centre du couvercle avec les sangles		
Il y a des fuites autour du couvercle lorsque le modèle est plein	Placer du mastic à pare-brise de voiture entre le modèle et le couvercle		
Il y a des fuites entre la base des compartiments d'échantillonnage et le couvercle lorsque le modèle est plein	Fixer le couvercle sur les compartiments d'échantillonnage à l'aide de vis et imperméabiliser le joint à l'aide de mastic à pare-brise		
De l'eau s'échappe du sommet des compartiments d'échantillonnage si le modèle est trop plein	Ajouter des couvercles amovibles pour le dessus des compartiments d'échantillonnage		

Tableau 3.11 : Problèmes ayant été rencontrés lors de l'essai de rodage

3.4.4 Analyses à effectuer

Une revue de littérature a permis de déterminer les différentes analyses devant être effectuées sur l'eau circulant dans le modèle. Ces dernières sont présentées à la dernière ligne du *Tableau 3.12.* Il est à noter que certains paramètres sont mesurés à intervalle régulier à l'aide de sondes, alors que d'autres le sont sur des échantillons prélevés à l'aide de pompes péristaltiques. Les métaux analysés sont les mêmes que ceux présents dans la solution à traiter.

Comme indiqué à la dernière ligne du *Tableau 3.12*, les niveaux d'eau dans les piézomètres, le débit, le pH, la conductivité électrique, le Eh, la température, l'alcalinité, l'acidité et les métaux ont été mesurés. Se sont ajoutées, pour les essais biologiques, les concentrations en sulfate à l'entrée et à la sortie ainsi que le dénombrement des bactéries à la sortie. Les fréquences d'analyse sont décrites dans les chapitres portant sur les essais.

Auteurs	Sondes	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire	Modélisation
		(non filtré)	(filtré)	(BPSR)	
Remarques	Pour ce qui ne doit	Pour analyse des	Les métaux	Caractérisation	Pour espèces
	pas entrer en contact	solides en	présents dans le	des éléments	minérales
	avec l'oxygène	suspension	DMA	nutritifs, des	
			Filtre : 0,45 -µm	sulfates	
Robbins et al.,	pH, conductivité, O	Alcalinité, acidité,	Al, Ca, Fe, K, Mg,		WATEQ4F
1999	dissous, Eh, T°	Al, Ca, Fe, K, Mg,	Mn, Na, SiO ₂ , SO ₄		-
		Mn, Na, SiO ₂ , SO ₄			
Benner et al.,	pH, Eh				MINTEQA2
2002					+ WATEQ4F
					(base)
Lyew et	Conductivité				
Sheppard, 2001					
Waybrant <i>et al.</i>	pH, Eh		Alcalinité, Ba, Cu,	H2S, o-	MINTEQA2
1998			Cd, Fe, K, Mg,	Phosphate, S04,	+ WATEQ4F
			Mn, Na, Ni, Pb,	NH ₄ , COD,	(base)
			Zn	CID, C, N, P	
Waybrant et	pH, Eh		Alcalinité, Ba, Cu,	COD, CID,	
al., 2002			Cd, Fe, K, Mg,	acide acétique,	
			Mn, Na, Ni, Pb,	propionic,	
			Zn	butyric et	
				formic, δ^{34} S	
Glombitza,			Fe, Zn, Al, Mn,	SO ₄ , sulfures	
2001				dissous.	
MSE	pH, T°, Eh, niveau	Alcalinité,	Al, As, Cd, Ca,	Dénombrement	
Technology	d'eau, O dissous,		Cu, Fe, Mg, Mn,	bactérien,	
Applications,	débit.		Zn, N, P, C org.	sulfates, sulfures	
2002			tot.		
Présente étude	Niveau d'eau	Alcalinité	Métaux	• S04	Visual
	Débit	Acidité	présents	 Bactéries 	Minteq et
	• pH				JChess
	Conductivité				
	O dissous				
	• Fh				
	• I*				

Tableau 3.12 : Compilation des analyses à effectuer

3.4.5 Sondes utilisés

La température, le pH, le Eh, la conductivité et l'oxygène dissous ont été mesurés à l'aide de sondes installées à l'intérieur des quatre colonnes verticales situées dans le modèle. Dans tous les cas, il s'agissait de sondes industrielles offrant une grande résistance à l'acidité. Les sondes sont connectées à des boites de contrôle qui elles-mêmes se connectent à un système d'acquisition couplé à un ordinateur. L'enregistrement des mesures est fait en continu et une mesure est enregistrée toutes les minutes pour l'ensemble des sondes. Le *Tableau 3.13* présente les sondes utilisées ainsi que la précision des mesures.

Mesure	Modèle	Erreur sur les mesures
рН	Sonde GLI PC1R1A à électrode de verre incluant un capteur de température	Moins de 0,1 unité lorsque la sonde est calibrée
Eh	Sonde GLI RC1R5N à électrode de platine	± 20 mV lorsque la sonde est calibrée
Conductivité	Sonde GLI 3422D3A à électrode de titane muni d'un compensateur de température (\pm 0,2°C).	
O xy gène dissous	Sonde GLI 5540D0A de type Clark à cathode d'or, anode d'argent et électrode de référence en argent.	±0,05% (Répétitivité de ±0,5%)

Tableau 3.13 : Sondes utilisées dans le modèle physique

Afin de conserver la précision des sondes, elles ont été nettoyées à toutes les semaines à l'aide d'une solution de HNO₃ (1M). Après quelques semaines d'opération, l'encrassement des sondes par les précipités minéraux était tel qu'il a fallu également utiliser une solution de NaOH (1M). Les sondes étaient plongées en alternance pendant 30 minutes dans la solution acide, dans de l'eau déminéralisée, dans la solution basique et à nouveau dans l'eau. Cette opération était répétée 2 à 3 fois afin d'obtenir un résultat satisfaisant.

Malgré les soins apportés au nettoyage des sondes, les membranes des capteurs des sondes à oxygène dissous se sont détériorées et nous avons du cesser de les utiliser. Étant donné que les électrodes de conductivité sont situées dans un tube, il était très difficile de bien les nettoyer. Il a donc fallu les faire tremper dans un bécher et de placer ce contenant dans le bain à ultrason. Cette méthode s'est avérée la plus efficace.

3.4.6 Mesure du débit

Les débits de l'alimentation en DMA du modèle physique sont mesurés à l'aide d'un débitmètre électromagnétique Promag 33A de Endress + Hauser. Ce type de magnétomètre mesure le volume de liquide en utilisant la loi de Faraday, soit le voltage généré le long d'un conducteur lorsqu'il bouge perpendiculairement à un champ magnétique est proportionnel à la vitesse de ce conducteur. Un champ magnétique est donc induit tout le long du tube de mesure du débit et le voltage est mesuré à l'aide de deux électrodes situées près des extrémités de ce tube. Le voltage généré par le conducteur (le liquide) est proportionnel à la longueur du conducteur (distance entre les deux électrodes) et au champ magnétique qui sont

connus ainsi qu'à la vitesse du conducteur. Cette vitesse permet de calculer le débit du liquide passant au travers du tube (http://www.endress.com/eh/sc/ america /ca/fr/home.nsf/systemcontentview/index.html).

Ce type de débitmètre a de nombreux avantages dont une insensibilité à la pression, à la masse volumique et à la viscosité, même les fluides chargés en matières solides peuvent être mesurés (ex boues, pulpe de cellulose), pas de pièces mécaniques en mouvement, pas de pertes de charge et surtout pour le cas qui nous intéresse, un niveau de confiance et de répétitivité très élevé de plus qu'une très bonne stabilité à long terme (http://www.endress.com/eh/sc/america/ca/fr/home.nsf/systemcontentview/index.html).

3.4.7 Configuration finale utilisée

À la suite des essais de pompage préliminaire, la configuration suivante a été utilisée :

- Un réservoir de 1000 litre contient le DMA.
- Une pompe péristaltique pousse le DMA vers le modèle.
- À la sortie de la pompe, un tuyau de plastique gainé de fibre de verre d'un diamètre intérieur à 12 mm amène le DMA vers le modèle ou un embout en PVC du même diamètre permet un écoulement sans contrainte.
- L'eau traitée s'écoule dans des barils de plastique de 120 à 180 litres.
- Les barils sont fermés et remisés avant d'être acheminés à des systèmes de traitement pour décontamination.

CHAPITRE IV

LE SITE LORRAINE

4.1 Problématique

Comme il a été vu au chapitre consacré à la revue de littérature, peu de drains anoxiques calcaires ont été utilisés afin de traiter le DMA généré par les résidus sulfureux des gîtes de métaux communs. Ce chapitre est consacré en entier à l'étude des trois drains dolomitique installés au site de l'ancienne mine Lorraine au Témiscamingue.

Après une présentation et une brève caractérisation du site, le système de traitement passif du DMA mis en place sur le site de l'ancienne mine Lorraine sera discuté. Ce site a fait l'objet d'une restauration à l'aide d'une couverture avec effets de barrière capillaire (CEBC) en 1999. On présente ensuite les principaux résultats de la qualité géochimique des effluents à la sortie des trois drains dolomitiques depuis la construction de la CEBC. Ces résultats sont par la suite comparés à la qualité de l'eau à l'entrée des drains. Afin de bien comprendre les mécanismes de traitement dans les drains dolomitiques, une exhumation des drains a été réalisée à des endroits spécifiques. Les principaux résultats découlant de cette exhumation seront présentés. Enfin, une analyse des différents résultats obtenus conclura ce chapitre.

4.2 Caractéristiques du site Lorraine

4.2.1 Localisation et historique

L'ancienne mine Lorraine est située dans le canton de Gaboury, dans la région du Témiscamingue, au Québec. Ce site est accessible par un chemin gravelé de 10 km situé au sud de la route 382, à mi-distance entre les villages de Belleterre et de Latulipe (*Figure 4.1*).



Figure 4.1 : Localisation du site minier Lorraine

Le gisement de la mine Lorraine a été découvert en 1961 par prospection de surface (Lulin, 1990). La mine exploitée de 1964 à 1968 a produit 600 000 tonnes de minerai ayant des teneurs de 1,08% Cu et 0,48% Ni. De plus, 438 kg Au et 2 681 kg Ag y ont été extraits (Lavergne, 1985). Les minéraux sulfureux présents dans la zone minéralisée sont : la chalcopyrite, la pyrite, la pyrrhotite et la pentlandite. La zone minéralisée était située près du contact entre un intrusif dioritique et des roches volcaniques intermédiaires à mafiques.

Au cours de son exploitation, le gisement Lorraine a généré environ 600000 tonnes de résidus miniers qui ont été entreposés dans un bassin couvrant une superficie de dix hectares. Une partie de ce parc à résidus est sous le niveau phréatique, mais une grande partie des résidus du parc est non saturée en eau. Les résidus de la zone non saturée ont été exposés à l'atmosphère pendant environ 30 ans, amenant l'enclenchement des réactions d'oxydation des sulfures et la génération d'un lixiviat acide au pied des digues perméables (Dagenais et al., 2001).

En 1990, le ministère de l'Environnement du Québec (MENV) classait l'ancienne mine Lorraine comme étant un site pouvant représenter un danger pour la santé humaine et un grand risque pour l'environnement (Bernier, 2002). En 1994, le ministère des Ressources naturelles (MRN) a effectué une caractérisation des résidus. L'étude a démontré que le site générait du lixiviat acide à la digue Sud (Dagenais et al., 2001). À la suite de ces études, le MRN entreprenait en 1998 un programme de réhabilitation du site, afin de contrôler la génération de DMA et limiter les dégâts causés par les épanchements acides. Le plan de restauration comprenait plusieurs étapes dont, entre autres, la construction d'une couverture à effet de barrière capillaire (CEBC) ainsi que la construction de drains dolomitiques situés en quatre points de l'effluent final. La CEBC d'une superficie de 12 hectares est constituée de trois couches soit, de la base au sommet : une couche de bris capillaire de 0,3 m d'épaisseur composée d'un matériel grossier; 0,5 m de silt agissant comme un matériau de rétention d'eau; une couche protectrice de sol grossier de 0,3 m d'épaisseur (Nastev et Aubertin 2000; Dagenais et al., 2001; Dagenais, 2005). La CEBC a été instrumentée de sonde RDT et de capteurs Watermark afin de surveiller le contenu en eau et les succions respectivement. Depuis sa construction, le recouvrement a réussi à atteindre son objectif en terme de barrière à l'oxygène en limitant les flux d'oxygène à des valeurs se situant entre 20 et 40 g/m²/an. Pour de plus amples informations sur la construction, l'instrumentation et le suivi de la CEBC construite au site Lorraine, le lecteur peut consulter Dagenais et al. (2001, 2002), Dagenais (2005) et Bussière et al. (2009).

4.2.2 Les résidus miniers du site Lorraine

Des travaux de caractérisation minéralogique et chimique ont été réalisés sur 7 échantillons de résidus miniers oxydés prélevés en surface et non-oxydés (frais), prélevés à une profondeur > 60 cm. L'échantillonnage effectué en 1996 a permis d'évaluer le potentiel de neutralisation net, les constituants sulfurés ainsi que les minéraux acidivores. Les résultats de cette étude de caractérisation de Bernier (1996) sont résumés à la section suivante.

La caractérisation minéralogique des résidus oxydés et frais (7 échantillons) du site Lorraine a été faite en utilisant la diffraction aux rayons-X, le microscope polarisant en lumière transmise et réfléchie, le comptage de points au microscope optique ainsi que la microsonde électronique (Bernier, 1996 et 2002). La minéralogie par comptage de points sur 2 échantillons, un oxydé et un frais, est présentée au *Tableau 4.1*. Comme il n'est pas possible de distinguer optiquement la lépidocrocite, la jarosite et la goethite, ils ont été regroupés sous le nom goethite (Bernier, 2002).

Minéral	Résidus frais (% surface)	Résidus oxydés (% surface)
Chlorite	17,8	9,7
Homblende	25,6	15,5
Quartz	6,7	7,8
Feldspaths	12,2	6,8
Épidote	13,3	9,7
Mica	1,1	0
Titanite/Ilménite	0,1	1
Gypse	-	20,4
Goethite	1,1	23,3
Pyrrhotite	8,9	1
Рутіtе	1,1	0
Chalcopyrite	1,1	1
Magnetite	11,1	2,9
Densité calculée	3,52	3,34

Tableau 4.1 : Minéralogie par comptage de points des résidus oxydés et frais de Lorraine (tiré de Bernier, 2002)

La principale caractéristique minéralogique des résidus non-oxydés est la présence de pyrrhotite et de magnétite en concentration élevée. De plus, l'abondance d'hornblende et de chlorite par rapport au quartz et aux feldspaths suggère une composition intermédiaire à mafique des roches hôtes de la minéralisation. Le gypse est surtout présent dans la fraction grossière (+425 µm) du résidu non-oxydé et est en concentration très faible dans la fraction fine. La présence de la lépidocrocite est détectée davantage dans les fractions fines (-150 µm) et dénote tout de même un certain degré d'oxydation (Bernier, 2002).

La minéralogie des résidus oxydés est caractérisée par la prédominance du gypse et de la goethite par rapport aux autres phases minérales. L'étude minéralogique au DRX a également démontrée la présence de lépidocrocite, de jarosite ainsi que de minéraux résultant de l'hydrolyse des feldspaths, soit : la vermicullite et un mélange kaolinite/smectite (50-50). Dans les 2 lames minces polies étudiées, la chalcopyrite est associée à la pyrrhotite. Contrairement à ce dernier minéral, la chalcopyrite ne présente pas de traces d'oxydation. Le gypse, présent sous forme de cristaux tabulaires incolores, est très grossier et sert de liant aux autres minéraux du matériel oxydé (Bernier, 2002).

Les changements minéralogiques observés entre les résidus oxydés et "frais" se résument à la quasi disparition des sulfures, la diminution de la magnétite et la formation de gypse et goethite dans les résidus oxydés. Le gypse s'accumule également dans un horizon de «hard pan » identifié sur le terrain (Aubertin, 1996).

Le potentiel d'acidité a été déterminé à partir des analyses du soufre total dans l'échantillon frais. Les résultats en triplicata donnent une valeur moyenne de 7,14%. Le potentiel d'acidité (PA) est exprimé en kg/t CaCO3 équivalent en multipliant le pourcentage soufre par un facteur de conversion de 31,25, ce qui donne un PA=223,13 kg/t CaCO₃ (Bernier, 2002). Un pourcentage de pyrrhotite 19,6 % a été estimé à partir du pourcentage de S total en supposant que tout le S est contenu dans ce sulfure (Bernier, 2002).

Le potentiel de neutralisation (PN) des carbonates a été estimé en déterminant la teneur en C inorganique total et en supposant que tout le C provient des carbonates. Les résultats en triplicata donnent une valeur moyenne de 0,28% C inorganique total, ce qui correspond à 2,34% de CaCO₃, soit un PN=23,4 kg/t CaCO₃ (Bernier, 2002).

Le potentiel de neutralisation net (PNN) est calculé en faisant la différence (PN-PA), ce qui donne PNN = -199,73 kg/t d'équivalent CaCO₃. Des valeurs de PNN inférieures à -20 kg/t d'équivalent CaCO₃ indiquent que le résidu est générateur d'acide (SRK, 1989). Le rapport du potentiel de neutralisation (RPN) est déterminé par le rapport (PN/PA), ce qui donne un RPN=0,015. Un rapport inférieur à 1 indique que le résidu minier est générateur d'acide (Adam *et al.*, 1997). Donc, les résidus de Lorraine sont générateurs d'acide selon les critères usuels de classification du potentiel de génération d'acide (Bernier, 2001).

4.3 Les drains dolomitiques

En 1998, trois drains dolomitiques (Dol-1, 2, 3) ont été construits au sud du parc à résidus, en aval de la digue du site Lorraine. Ces drains ont été remplis de pierre dolomitique concassée afin de traiter l'effluent contaminé par le DMA collecté au bas de la digue. Il s'agit d'un matériau neutralisant provenant de l'ancienne carrière de Saint-Bruno de Guigues au Témiscamingue. Un quatrième drain calcaire, rempli de marbre (98,2 % calcite; Cal-1), a été construit au bas de la digue située à l'ouest du site (Bernier *et al.*, 2002). Étant donné la configuration du site, ce dernier drain reçoit peu de DMA et il est donc difficile de le comparer aux drains dolomitiques et de juger de ses performances. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas en tenir compte dans le présent chapitre.

Ces drains (Dol-1, 2 et 3) ont été construits afin de traiter le DMA généré par les résidus oxydés. La couverture multicouche, servant de barrière à l'oxygène, empêche l'oxydation des résidus miniers de se poursuivre mais le DMA généré avant son installation doit être traité.

4.3.1 Géométrie des drains réalisés au site Lorraine

Les drains calcaires du site Lorraine sont sous forme de tranchées, aux parois imperméables, remplies de pierre dolomitique. La tranchée est isolée, sur le dessus, par un géocomposite benthonitique recouvert de sol qui en assure l'étanchéité. L'effluent acide s'écoule dans le drain par gravité et l'effluent neutralisé est évacué par un tuyau qui s'écoule directement dans l'environnement. Le *Tableau 4.2* présente les principales caractéristiques des drains obtenues en utilisant les plans contenus dans le rapport de Dessau-Soprin (Fontaine, 1999). La position des drains et des puits d'échantillonnage sur le site est indiquée à la *Figure 4.2* et des coupes longitudinale et transversale du drain dolomitique 3 (Dol-3) sont présentées à la *Figure 4.3*.

Drain	Longueur (m)	Section (m ²)	Volume (m ³)	Masse de pierre (kg)
Dol-1 (ouest)	65	1,68	133	180614
Dol-2	69	1,68	143	194194
Dol-3 (est)	55	1,68	115	156170

Tableau 4.2 : Caractérist	innes des	drains	du site '	Lorraine	(modifié de Bernier	2002)
	1 4 440 440	wiwiii)	44 DIL U	L'OTTOILLA !		



Figure 4.2 : Carte de localisation des drains, site Lorraine (adaptée de Bernier, 2002)

Comme indiqué sur la section longitudinale présentée à la *Figure 4.3*, les drains dolomitiques sont en pente et le tuyau permettant l'évacuation de l'eau est situé à la base du système de traitement. Ce même schéma montre que le puits d'observation situé au début du drain a été mis en place dans le système de traitement et non en amont de ce dernier. La section transversale indique quant à elle que les drains ont une section dont l'aire est approximativement de $1,5 \text{ m}^2$.



Figure 4.3: Coupes longitudinales et transversales du drain dolomitique Dol-3 (tiré de Fontaine, 1999)

4.3.2 Temps de résidence hydraulique

Le temps de résidence hydraulique est un des paramètres clés dans le design et la détermination de l'efficacité d'un DAC (ou DOC) car la production d'alcalinité est liée au temps de contact entre le DMA et la pierre dolomitique. Le temps de résidence hydraulique (TRH) des drains dolomitiques du site Lorraine peut être calculé en utilisant les données

présentées au Tableau 4.2 et l'Équation 4-1 utilisé par Bernier (2002) et Maqsoud et al.(2007) :

$$TRH = \frac{(nAL)}{Q}$$
[4-1]

Où *n* est la porosité, *A* et *L* sont respectivement l'aire et la longueur de la tranchée et *Q* le débit d'eau à traiter. Dans le cas des drains du site Lorraine, Bernier (2002) a estimé le volume total du Dol-1 à 133 m³, celui du Dol-2 à 143 m³ et celui du Dol-3 à 115 m³. Le même auteur suggère une porosité de 0,53 pour les 3 drains. Cette porosité a été calculée en tenant compte du volume des tranchées, de la masse totale de pierre dolomitique ajoutée ainsi que de la masse volumique de cette dernière. Des essais en colonne effectués sur des matériaux similaires à ceux des drains dolomitiques Lorraine indiquent une porosité identique de 0,53 (Genty *et al.*, 2008). Les résultats du calcul du TRH obtenus en utilisant ces données pour des débits se situant entre 0,001 et 0,5 l/s sont présentés à la *Figure 4.4*. Ces données ne sont valables que si les volumes des vides entre les fragments de pierre sont complètement remplis de DMA.

Le temps de résidence hydraulique peut également être mesuré sur le terrain à l'aide de tests de traceurs. Ces essais consistent à injecter un traceur dans le drain et de surveiller l'évolution de sa concentration en fonction du temps à la sortie. Des codes numériques permettent de calculer certains paramètres liés au comportement hydraulique du drain investigué. Des travaux effectués par Maqsoud *et al.* (2007) ont permis de mesurer le temps de résidence hydraulique dans les drains Dol-1 et Dol-2 en utilisant deux colorants (éosine et tartrasine) ainsi que du chlorure de sodium en guise de traceur. Les résultats de ces essais sont présentés au *Tableau 4.3*.



Figure 4.4 : Calcul des temps de résidence hydraulique des drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3 pour différents débits

Le temps de transit moyen est utilisé afin d'évaluer le temps de rétention hydraulique. Le *Tableau 4.3* présente également les TRH calculés par Maqsoud *et al.* (2007) à partir de la géométrie des drains et des débits mesurés (Équation 4-1). Les TRH mesurés à l'aide des essais sont nettement inférieurs au temps calculé en tenant compte de la géométrie des drains. L'utilisation de la porosité estimée par Bernier (2002) indique des temps de résidence hydraulique encore plus grands pour des débits similaires. Ainsi pour l'essai 3, le temps de transit moyen est de 686 minutes, alors que le TRH calculé par Maqsoud *et al.* (2007) est de 5394 minutes. Pour le même essai, le TRH calculé en tenant compte des paramètres de Bernier (2002) donne 9 451 minutes. Maqsoud *et al.* (2007) attribue ces grandes différences au niveau d'eau dans les drains. Dans les faits, toutes les conditions ne sont pas réunies pour effectuer une approximation du TRH à l'aide du volume de vide et du débit car les drains ne sont pas en charge. Ainsi, les TRH dans le drain de Lorraine se situeraient à des valeurs typiquement entre 600 et 2 000 minutes, ce qui permettrait dans la plupart des cas, d'atteindre la génération optimale d'alcalinité (15 heures).

	Essai 1	Essai 2	Feeai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Date	Août 2006	Sept 2005	Juill 2007	Inill 2007	Juill 2007	Luill 2007
Drain	Dol-1	Dol-1	Dol-1	Dol-1	Dol-2	Dol-2
Diam Débit moyen à la sortie (l/s)	0,085	0,115	0,088	0,088	0,04	0,04
Distance linéaire (m)	63,3	63,3	63,3	63,3	41	41
Traceur utilisé	Éosine	Éosine	Éosine	NaCl	Éosine	Tartrazine
Quantité de traceur	100 g	200 g	100 g	300 g	100	1400 g
Durée de l'essai (min)	1733	5665	5887	2991	5896	2987
		Résultats	des essais de 1	traceur		
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Temps de transit moyen (min)	825	432	686	835	2414	1870
Volume de la zone de transport calculé (m ³)	4,21	2,98	3,63	4,42	5,88	4,55
TRH calculé pa	ar Maqsoud <i>et</i>	al. (2007) en	utilisant le vo	lume des drai	ins, la porosit	é et les débits
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Volume des drains (m ³)	94,95	94,95	94,95	94,95	61,5	61,5
Porosité	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Volume des vides	28,5	28,5	28,5	28,5	18,5	18,5
TRH calculé (min)	5585	4128	5394	5394	7687	7687
TRH calculé en	i utilisant le vo	olume des dra B	ins de Maqso ernier (2002)	ud <i>et al</i> . (2007	7) et la porosit	é estimée par
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Volume des drains (m ³)	94,95	94,95	94,95	94,95	61,5	61,5
Porosité	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
Volume des vides	50,3	50,3	50,3	50,3	32,6	32,6
TRH calculé (min)	9784	7232	9451	9451	13581	13581

Tableau 4.3 : Résultats des essais de traceur (modifié de Maqsoud et al., 2007)

4.4 Suivi hydrogéochimique

Une appréciation globale de l'efficacité du traitement passif au site Lorraine peut se faire en comparant la chimie des effluents produits par le passage dans les drains avec celle de l'affluent analysé à l'entrée de celui-ci. Il est important de noter que le DMA échantillonné dans les puits Dol In n'est pas représentatif du DMA entrant dans les drains, car tout semble indiquer que le traitement du DMA par les drains s'amorce avant ces puits d'échantillonnage (Bernier *et al.*, 2001).

4.4.1 Caractéristiques du DMA généré au site Lorraine

Lors de travaux de caractérisation effectués en 1996, l'entreprise Entraco Inc. a effectué l'échantillonnage du DMA produit sur le site Lorraine. Les résultats de cet échantillonnage sont présentés au *Tableau 4.4*. L'échantillon FP1-96 est une eau qui a été prélevée à 1 m dans un vieux piézomètre installé dans le parc à résidus à environ 40 mètres au nord de la digue sud, au pied duquel on observait le ruissellement des eaux de DMA (S1, S2 et S3-96). Pour fins de comparaison, la moyenne des résultats du puits d'observation PO-6 pour l'année 1999 sont également présentés au *Tableau 4.4*.

Les eaux de la zone de lixiviation au versant sud de la digue du parc à résidus ont des pH nettement acides ainsi que des teneurs en sulfates solubles et en métaux élevées. L'acidité est élevée et varie entre 1,7 et 8,51 g/L d'équivalent CaCO₃. Les données du puits PO-6 sont comparables à celles obtenues par Entraco Inc. (1996), ce qui tend à démontrer que la chimie de ce puits représente bien celle du DMA. Ainsi, dans le reste de l'étude, la qualité chimique de l'eau échantillonnée dans le puits PO-6 sera considérée comme la qualité chimique de l'eau entrant dans les drains dolomitiques.

En 1999, la quantité d'oxygène dissous a été mesurée à l'entrée des trois drains dolomitiques et du drain calcaire. Les concentrations mesurées se situent entre 6 et 8,8 mg/l d'oxygène dissous pour une moyenne de 7,7 et un écart type de 1,3 mg/l. Comme il a été vu dans le chapitre précédent, la concentration en oxygène dissous est un des paramètres clés qui permet de déterminer la méthode de traitement passif à utiliser. Hedin *et al.* (1994b) suggèrent que les DAC ne peuvent être utilisés afin de traiter un DMA dont les concentrations en oxygène dissous dépassent 1 mg/l. En effet, à cette concentration il peut y avoir oxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺ dans le DAC ce qui amènera la précipitation d'hydroxydes ferreux pouvant enrober les fragments de calcaire et ainsi diminuer l'efficacité du système de traitement.

Tableau 4.4 : Chimie des eaux de DMA (mg L-1), site Lorraine (modifié de Entraco, 1996). Pour les données du PO-6, les valeurs moyennes pour 1999 ont été utilisées et le SO_4 a été calculé à partir du S total en estimant que 100 % de ce dernier est présent sous forme de sulfates

Échantillon	S1-96	S2-96	S3-96	FP1-96	PO-6
pН	2,61	2,27	2,47	4,21	3,00
Alcalinité	0	0	0	0	0
Acidité	1700	5620	5900	8510	5107
SO ₄	3730	8040	9190	11800	8100
Al	1,8	32,2	102	394	18
Ba	0,02	0,02	0,024	0,041	< 0,002
Ca	531	382	366	396	440,7
Cd	0,002	0,008	0,001	0,001	< 0,002
Cr	0,008	0,096	0,085	0,112	< 0,003
Cu	0,135	0,436	0,804	0,404	< 0,005
Fe	838	2500	3200	3500	3150
K	8,8	0,259	1,1	30,4	6,98
Mg	232	366	376	433	411
Mn	9,2	17,6	18,3	14,2	21,5
Na	8,1	7,6	9,5	13,8	12,4
Ni	0,229	5,2	19,4	25,2	9,75
Р	0,165	0,64	Î	1,5	0,278
Pb	0,144	0,312	0,494	0,785	0,14
Zn	0,194	0,564	0,994	2,2	0,29

Note : L'alcalinité et l'acidité sont en mg d'équivalent CaCO3/L

4.4.2 Évolution de la chimie du DMA à l'entrée des drains

Les résultats détaillés des analyses chimiques et des paramètres mesurés en laboratoire sur les échantillons prélevés dans les puits PO-6 sont présentés dans ce qui suit (les résultats complets peuvent être trouvés à l'*Annexe A*). Il faut se rappeler que l'eau prélevée dans le piézomètre PO-6 est considérée représentative de la composition du DMA avant son entrée dans le système de traitement.

Les moyennes annuelles ainsi que les écarts-types des principaux paramètres du PO-6 sont présentés au *Tableau 4.5*. Le piézomètre PO-6 a été installé à une profondeur d'environ 4 mètres et pénètre dans les résidus miniers sous la CEBC.

Année Cond Eh Acid Alcal AI Ca Cd pН Moy Ê-T Moy É-T Moy Ė-T Moy Ė-T Моу É-T Moy É-T Moy É-T Moy Ê-T 1999 3,00 297 0 7647 534 559.0 50.7 440,7 80.8 0 07 5108 0 12.97 3.34 <0,002 0,000 2000 0,55 6145 818 457,2 4525 918 1,25 1,28 364,0 0,025 3.96 71.5 0 0 8.6 0 024 2001 0 57 8045 1892 439.0 5868 476 0 0 2 78 377 2 39.1 3.81 2 43 79.5 <0 002 0 000 392,6 2002 4,05 0,32 9240 869 49,2 8617 276 0 0 4,01 0,31 333.3 22.0 0,154 0.0122003 0,19 7933 1395 411,5 99,0 522 350,7 4.5 3,37 9908 0 0 4,83 0,19 1,317 0 256 2004 3.57 0.21 4686 1731 473 8 33 0 9502 1004 0 0 6 43 2 77 387.0 194 0 405 0 298 2005 3,69 11210 443,0 7310 0 0 2.37 358,0 <0.00 0.000 2006 4805 4773 0 0 2.80 466 5 <0 003 2.33 728 0 000 2007 3,92 0,33 6763 539 357,3 53,8 4092 1118 0 0 0,42 0,13 389,7 7,4 0,016 0,020 Année Fe Mg Mn Pb Cr Ni S. Zn É-T Moy É-T Moy É-T Moy É-T Moy É-T Moy É-T Moy Moy É-T Moy É-T 1999 <0.003 3150 235 410.8 512 215 2.7 9 75 1.26 0.14 0 10 2700 235 0.29 0.05 2000 2387 188 262,2 14,7 1,3 8,29 0,04 0,01 1968 161 0,31 0,04 0,65 0.03 25,5 0,80 3352 2001 0.75 0.09 331 291.2 15,8 1.6 10,36 0.82 0.13 0.06 2452 118 0.47 0.05 30.3 24.9 2002 0,56 0,03 5330 678 203,0 15,9 0,9 10,17 0,68 0,45 0,07 3753 448 0,84 0,06 2003 4.2 1.01 6537 496 169,7 16,3 0.4 7,26 0.36 0.37 0,07 442 1.13 0,06 2004 6904 648 934 5.21 0 49 4254 475 107 0 44 17.3 1.7 1.05 0.04 0.82 0 25 2005 <0,003 0,00 6000 30,5 12,0 2.32 0,18 4350 0,48 5555 2,41 2006 <0,003 0,00 460 30,5 14,5 4,1 0,16 0,12 4370 1372 0,60 0,20 13.4 1.22 3493 558 0,08 0,24 2193 0,02 2007 <0.003 0.00 14.3 0,9 8,2 0,2 0,92 0.01 306 0.44

Tableau 4.5 : Moyennes (Moy) et écarts-types (É-T) pour différents paramètres mesurés en laboratoire pour le puits PO-6

Le pH et le Eh du DMA prélevé dans le puits semblent stables depuis 2000. La conductivité semble présenter un comportement relativement aléatoire ce qui tend à être démontré par les forts écarts-types annuels. La conductivité est quant à elle passée de 5 108 mS en 1999 à un sommet en 2003 (9 908 mS) et a diminué progressivement à 4 092 mS en 2007. L'alcalinité est demeurée nulle au cours de cette période de temps.

Les autres éléments présentés au *Tableau 4.5* ont habituellement connu une augmentation de leur concentration dans le DMA au cours des premières années de l'installation de la couverture pour ensuite diminuer à des valeurs égales ou moindres à celles des concentrations de départ. Le comportement des concentrations des éléments étudiés sera discuté dans la section traitant de la chimie de l'effluent des drains dolomitiques.

4.4.3 Variation de différents paramètres en fonction du temps à l'effluent des drains dolomitiques

Cette section présente les résultats d'analyses de différents paramètres et certaines concentrations d'éléments mesurés en laboratoire sur des échantillons prélevés aux effluents des trois drains dolomitiques pour la période s'étendant de 1999 à 2007.

Sur les différents graphiques présentés dans la présente section, des variations importantes des paramètres mesurés peuvent être observées pour des échantillons prélevés au cours de la même année. Ces variations importantes peuvent être en partie attribuées aux fortes concentrations en fer et en soufre ainsi qu'aux faibles pH mesurés. Le site Lorraine étant situé à plus de 100 km des laboratoires et l'échantillonnage nécessitant une journée de travail, il est impossible de mesurer les différents paramètres et de procéder à la filtration et à l'acidification des échantillons dans une même journée.

Les tendances générales observées pour les principaux paramètres ainsi que pour certains métaux et autres éléments chimiques importants à caractériser lors de la détermination de l'efficacité des drains anoxiques calcaires sont présentés. Afin de démontrer les changements intervenus dans la composition du DMA avant et après traitement, deux types de graphiques sont utilisés. Le premier type consiste à présenter les valeurs mesurées en fonction du temps pour le puits PO-6 et les effluents des drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3. Ces graphiques permettent de visualiser les variations en fonction du temps pour les différents points d'échantillonnage. Dans le deuxième type de graphiques, les valeurs annuelles moyennes mesurées dans le PO-6 sont soustraites des valeurs moyennes aux effluents afin de mieux montrer les variations annuelles de l'efficacité des différents drains. L'ensemble des résultas est disponible à l'*Annexe A*.

Valeurs d'acidité et d'alcalinité mesurées

Les valeurs de l'acidité et de l'alcalinité mesurées dans le puits PO-6 ainsi qu'à la sortie des trois drains sont présentées à la *Figure 4.5*. Comme il a été vu dans la revue de littérature, le principal rôle des DAC est de produire de l'alcalinité afin d'abaisser l'acidité et augmenter le pH.

L'acidité mesurée dans le PO-6 a doublé de 1999 à 2003, passant de valeurs se situant près de 5 000 mg d'équivalent $CaCO_3/L$ à un sommet se situant à plus de 10 000 mg $CaCO_3/L$ en 2003 et 2004. Par la suite, l'acidité du DMA a diminué pour atteindre à l'été 2007 des valeurs inférieures à celles de 1999.

De 1999 à 2001, les valeurs d'acidité mesurées à la sortie du drain Dol-1 (Dol-1 Out) étaient nulles. En 2002, il y a augmentation de l'acidité qui se stabilise par la suite à des valeurs avoisinant 1 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. De 1999 à 2007, les valeurs d'acidité mesurées à la sortie du drain sont toujours nettement inférieures à celles du DMA. Au cours des deux premières années suivant l'installation des drains, l'acidité à la sortie du Dol-2 était nulle. Par la suite, elle est passée de 4 000 à 6 000 mg/l d'équivalent CaCO₃ entre 2002 et 2006. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du Dol-2 se situait entre 4 000 et 6 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'exception de l'année 2007, les valeurs mesurées à la sortie du Dol-2 ont toujours été inférieures à celles mesurées dans le DMA. Pour cette dernière année 2007, l'acidité mesurée à la sortie est similaire à celle du PO-6. Les valeurs d'acidité à la sortie du drain 3 sont inférieures à celles du DMA et se situent habituellement entre 2 000 et 6 000 mg/l L'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 et 6 000 mg/l. L'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du DMA et se situent habituellement entre 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. À l'été 2007, l'acidité à la sortie du DMA.

La différence d'acidité (Dol Out – PO-6) a diminué de 1999 à 2003 pour ensuite augmenter jusqu'en 2007. Depuis 2007, il y a plus d'acidité à la sortie des drains Dol-2 et Dol-3 que dans le puits PO-6.

L'alcalinité du DMA mesurée dans le PO-6 est nulle pour toute la période d'observation. Les trois drains ont produit de l'alcalinité au début de leur mise en service. Le Dol-2 a produit de l'alcalinité de 1999 à 2002, alors que le Dol-3 a cessé d'en produire dès l'été en 2000. L'alcalinité produite au cours de ces périodes dans le Dol-2 est inférieure à 40 mg/l d'équivalent CaCO₃ alors que des valeurs inférieures à 8 sont mesurées dans le Dol-3. Le graphique de la *Figure 4.5*, présentant les différences d'alcalinité entre le DMA et les effluents, montre que seul le Drain Dol-1 continu à produire de l'alcalinité après 8 ans d'opération.



Figure 4.5 : Variations de l'acidité et de l'alcalinité en fonction du temps pour le PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

Valeurs de pH et de Eh mesurées

Les valeurs du pH et du Eh mesurées dans les puits PO-6 ainsi qu'à la sortie des trois drains sont présentées à la *Figure 4.6.* Le pH est un des paramètres importants afin de déterminer l'efficacité des drains. S'il y a assez d'alcalinité produite dans le drain, le pH augmentera à l'effluent.

Le pH du DMA a légèrement augmenté de 1999 à 2007. Les premières valeurs de pH mesurées en 1999 avoisinaient 3 unités, alors que de 2000 à 2002 le pH avoisinait 4. Par la suite, ce dernier est passé sous 3,5 en 2003 et 2004 pour revenir à des valeurs près de 4 en 2007. Le pH à la sortie du Dol-1 se situe entre 6 et 6,5 depuis 1999. Pour le drain Dol-2, les valeurs du pH mesurées à la sortie fluctuent entre 5 et 6, à l'exception de l'année 2003 où le pH est descendu sous 5 unités. Le pH à la sortie du troisième drain variait entre 4 et 5 de 1999 à 2002 pour descendre sous 4 unités en 2003 et remonter progressivement à un peu plus de 4,5 en 2007.

Le graphique présentant les différences de pH montre bien que le pH baisse aux effluents des trois drains depuis 1999 et que les différences mesurées sont plus grandes pour le Dol-1 alors que le Dol-3 semble moins efficace que les deux autres pour augmenter le pH.

Le Eh du DMA est passé progressivement de près de 600 mV en 1999 à un peu plus de 350 mV en 2007. Les valeurs de Eh mesurées à la sortie du Dol-1 ont peu variées entre 1999 et 2007, se situant entre 110 et 175 mV depuis l'installation du drain. Des variations plus importantes sont mesurées à la sortie des drains Dol-2 et Dol-3. Les valeurs du Eh à la sortie du Dol-2 sont passées de 200 à près de 300 mV entre 1999 et 2005. Dans le cas du troisième drain, le Eh est passé de 300 à 400 mV durant la même période. Les différences de Eh ont augmentées pour tous les drains depuis leurs installation et comme pour le pH, elles sont plus importantes pour le Dol-1.



Figure 4.6 : Variations du pH et du Eh en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3
Valeurs de conductivité mesurées

Les valeurs de la conductivité mesurées dans les puits PO-6 ainsi qu'à la sortie des trois drains sont présentées à la *Figure 4.7*. La valeur de la conductivité est proportionnelle à la concentration des ions en solution dans l'eau. Les ions présents dans le DMA et ceux liés à la dissolution des carbonates contribuent aux variations de conductivité. La conductivité du DMA a diminué dans le PO-6 de 1999 à 2000, passant de 8 000 à 6 000 μ S/cm. En 2001, elle a augmenté à près de 9 000 μ S/cm pour diminuer à 3 000 en 2004. En 2007, la conductivité du DMA se situait à 6500 μ S/cm. De 1999 à 2004, la conductivité mesurée à la sortie du Dol-1 est passée progressivement de 3 800 à 2 200 μ S/cm. De 2005 à 2007 elle était stable à près de 4 000 μ S/cm.

Le comportement de la conductivité mesurée à la sortie des drains Dol-2 et Dol-3 suit, à peu de chose près, celui de la conductivité du DMA. La conductivité à l'effluent de ces deux drains a diminué de 1999 au printemps 2001, augmenté à l'été de la même année pour à nouveau diminuer jusqu'en 2004. En 2007, les valeurs mesurées à la sortie des drains et dans le DMA étaient similaires et avoisinaient 6 200 µS/cm.

Les différences de conductivité ont diminué entre 1999 et 2002 pour augmenter par la suite. Les drains Dol-2 et Dol-3 montrent des comportements quasi identiques, alors que les différences de conductivité entre le PO-6 et l'effluent du Dol-1 sont nettement moins importantes. Il faut noter qu'en 2006, les différences de conductivité entre le DMA et les effluents des drains Dol-2 et Dol-3 étaient presque nulles.

Concentrations en calcium et en magnésium

Comme il peut être observé à la *Figure 4.8*, le calcium et le magnésium en solution dans le DMA et à la sortie des drains ont des comportements différents. Ces deux éléments sont présents dans la pierre dolomitique utilisée dans les drains étudiés. À la suite de la dissolution des carbonates, la concentration en ces deux éléments devrait être plus grande à la sortie des drains que dans le DMA.

Les concentrations en calcium mesurées dans le DMA ont peu varié de 1999 à 2007 demeurant entre 330 et 400 mg/l. Les concentrations de calcium à la sortie des drains ont également été stables. À la sortie du Dol-1, les concentrations de calcium se situaient entre

450 et 550 mg/l, à la sortie du Dol-2 entre 400 et 450 mg/l alors que l'effluent du troisième drain dolomitique donnait des concentrations en calcium légèrement inférieures ou à peine supérieures à celles obtenues dans le DMA, soit entre 300 et 450 mg/l.



Figure 4.7 : Variations de la conductivité en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

Les différences de calcium entre les effluents et le DMA montrent que le Dol-1 génère plus de calcium que les deux autres drains et que le Dol-3 est celui qui en produit le moins.

Le magnésium contenu dans le DMA et à la sortie des drains a diminué progressivement depuis l'installation des drains. Les concentrations mesurées dans le PO-6 sont passées de 400 en 1999 à moins de 50 mg/l en 2007. Au cours de la même période, le magnésium est passé de 2 200 à 100 mg/l à la sortie du Dol-1, de 350 à 70 mg/l à celle du Dol-2 et de 350 à 110 mg/l de Mg à l'effluent du Dol-3.

Comme le montre le graphique des différences de concentrations en magnésium à la *Figure* 4.8, celles mesurées à la sortie des drains sont demeurées inférieures à celles du DMA jusqu'en 2003. En 2004 les valeurs aux différents effluents et celles du PO-6 étaient similaires. Par contre, depuis 2005 la concentration en magnésium du DMA est systématiquement inférieure aux effluents des drains dolomitiques.

Concentrations en fer et en soufre

Les concentrations en fer et en soufre du DMA et des effluents des drains dolomitiques sont présentées à la *Figure 4.9*. Les concentrations en fer du DMA sont passées de 3 000 à près de 7 000 mg/l entre 1999 et 2004. En 2000, un léger repli sous 2 500 mg/l est observable. À partir de 2005, les concentrations en fer ont diminué pour atteindre, en 2007, 3 500 mg/l.

Les concentrations en fer mesurées à la sortie du Dol-1 ont peu évolué depuis 1999, se situant entre 200 et 800 mg/l. Une distribution en forme de cloche atténuée peut tout de même être observée. Aux effluents des drains Dol-2 et Dol-3, les concentrations en fer ont augmenté depuis 1999. Pour Dol-2 Out, elles sont passées de 2000 au départ à 5000 mg/l en 2006, alors que la sortie du Dol-3 a connu une augmentation moins importante, soit de 1500 à 3500 mg/l. Pour le Dol-2 Out, un repli à 3500 mg/l est observé en 2007.

Le graphique des différences de concentration en fer montre que les drains ont proportionnellement moins retenu de fer lorsque les concentrations en ce métal ont augmenté entre 2002 et 2005. Le drain Dol-1 est le drain qui retient le plus de fer tandis que pour les deux derniers drains, les concentrations en fer du DMA et de l'effluent sont similaires pour 2007.



Figure 4.8 : Variations des concentrations en Ca et Mg en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

Le soufre présente des variations similaires à celles observées chez le fer. Dans le PO-6, il est passé de 2700 à 2000 mg/l entre 1999 et 2000 pour ensuite augmenter à 4500 en 2003 et diminuer par la suite, atteignant 2200 mg/l en 2007. Depuis le début du suivi des drains, les concentrations en soufre à la sortie du drain Dol-1 ont peu varié, demeurant entre 700 et 1000 mg/l. Dans les deux autres drains, elles ont augmenté entre 1999 et 2006. Pour le Dol-2, les valeurs en soufre sont passées de 2000 à 4000 mg/l, alors qu'à la sortie du Dol-3 elles sont passées de 1800 à 2500 mg/l.

Le graphique des différences de concentration en soufre présenté à la *Figure 4.9* montre également que les drains ont proportionnellement moins retenu de soufre lorsque les concentrations en cet élément ont augmenté entre 2002 et 2005. Le drain Dol-1 est le drain retenant le plus de soufre, alors que pour 2007 les valeurs du DMA et de l'effluent des deux derniers drains étaient similaires.

Concentrations en nickel et en zinc

La *Figure 4.10* présente les variations des concentrations en Ni et en Zn dans le PO-6 et les trois drains dolomitiques pour la période s'étendant de 1999 à 2007. Le nickel et le zinc sont respectivement présents dans le pentlandite et la sphalérite, deux sulfures contenus dans le minerai du gîte Lorraine. Le nickel montre une diminution progressive de sa concentration en fonction du temps dans le DMA. Les concentrations en ce métal dans le PO-6 sont demeurées entre 8 et 11 mg/l de 1999 à 2002 pour diminuer par la suite. Les concentrations en nickel mesurées dans le DMA en 2007 étaient inférieures à 1 mg/l. À la sortie du Dol-1, les concentrations en nickel sont habituellement inférieures à 0,3 mg/l. À la sortie du drain Dol-2, les valeurs en nickel passent de 4 à 0,5 mg/l entre 1999 et 2007. Durant la même période, la concentration en nickel de l'effluent du troisième drain est passée de 14 à 2 mg/l.

Le graphique présentant les différences de concentration en nickel entre les effluents et le DMA montre qu'au cours des trois dernières années d'opération du Dol-3 les concentrations mesurées à la sortie étaient supérieures à celles du DMA. Ce même graphique illustre la similarité des différences de concentrations entre les drains Dol-1 et Dol-2.



Figure 4.9 : Variations des concentrations en Fe et en S totaux en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3



Figure 4.10 : Variations des concentrations en Ni et en Zn en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

Les concentrations en zinc mesurées dans le DMA et les effluents sont nettement plus faibles que celles en nickel car elles sont inférieures à 2 mg/l. Les valeurs dans le DMA ont augmenté entre 1999 et 2003, passant de 0,3 à 1,1 mg/l. Par la suite, elles ont diminué atteignant ainsi moins de 0,5 mg/l en 2007. Durant l'ensemble de la période étudiée, le Dol-1 n'a libéré aucune valeur supérieure à 0,2 mg/l. Pour Dol-2, les concentrations mesurées à l'effluent sont passées de 0,2 à moins de 0,1 entre 1999 et 2001 pour augmenter par la suite, atteignant 0,4 mg/l en 2007. Les variations des concentrations en zinc mesurées à l'effluent du troisième drain présentent un comportement similaire alors qu'elles ont passées de 0,9 en 1999 à 0,7 mg/l en 2001. De 2002 à 2007, elles se situaient entre 0,8 et 1 mg/l.

Les différences de concentrations en zinc sont plus grandes entre l'effluent du Dol-1 et le DMA. Le drain Dol-3 est celui ayant le moins retenu de métaux, alors que les Dol-1 et le Dol-2 sont près l'un de l'autre. Le fait que les centrations en Ni à la sortie du Dol-3 soient plus fortes que dans le PO-6 pour les premières années nous permet de penser que la composition de l'eau contaminée provenant de ce puits corresponde à celle du DMA alimentant le drain Dol-3.

Concentrations en aluminium et en manganèse

La *Figure 4.11* présente les variations des concentrations en Al et en Mn dans le PO-6 et les trois drains dolomitiques pour la période s'étendant de 1999 à 2007. L'aluminium est un métal discriminant dans le choix d'une méthode de traitement passif, car des concentrations en aluminium supérieures à 25 mg/l élimineront les DAC comme choix éventuel (Hedin et Nairn, 1992 ; Hedin et al, 1994a). Les variations en aluminium en fonction du temps semblent moins nettes que celles du soufre et des autres métaux. Les concentrations en aluminium dans le DMA se situaient à 14 mg/l en 2003 et variaient par la suite entre 0,2 et 8 mg/l. En 2007, elles étaient de moins de 0,5 mg/l. À l'exception de la première année, les concentrations en aluminium à la sortie des drains Dol-1 et Dol-2 étaient inférieures à 1 mg/l. En 1999, elles étaient de 1 mg/l pour Dol-1 et de 4 mg/l pour l'effluent de Dol-2. De 1999 à l'automne 2003, les concentrations en aluminium mesurées à la sortie du troisième drain dolomitique sont passées de 18 à 5 mg/l. Elles sont demeurées près de cette dernière valeur par la suite.



Figure 4.11 : Variations des concentrations en Al et en Mn en fonction du temps pour le puits PO-6 et les drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

Les différences de concentration en Al par rapport au DMA sont plus grandes aux effluents des drains Dol-1 et Dol-2. En 2007, les concentrations en manganèse à la sortie des drains 1 et 2 étaient similaires à celles mesurées dans le DMA. À l'exception des années 2003 et 2004, le Dol-3 a rejeté plus de Al que ce qui y est entré. Ce comportement, similaire à celui du Ni, suggère que le PO-6 n'est pas représentatif du DMA alimentant ce drain.

Les concentrations en manganèse dans le DMA sont passées de 22 à 8 mg/l entre 1999 et 2007. Par contre entre, 2000 et 2004 les concentrations mesurées étaient constantes et se situaient entre 13 et 18 mg/l. À l'effluent du Dol-1, les concentrations sont passées de 10 à 5 mg/l entre 1999 et 2007. Le même comportement est observé dans les échantillons Dol-2 Out où les concentrations sont passées de 15 à 10 mg/l. Les concentrations mesurées à l'effluent du Dol-3 ont peu évolué durant l'opération des drains. Elles sont passées de 14 à 12 mg/l.

Les différences de concentration en Mn par rapport au DMA sont plus grandes à l'effluent du drain Dol-1. Depuis 2006, les drains Dol-2 et Dol-3 rejettent plus de manganèse que ce qui est contenu dans le DMA.

Concentrations en autres métaux

Le plomb, le cadmium et le chrome varient également en fonction des années, mais les faibles concentrations mesurées ne permettent pas de tracer un bon portrait de la situation. Les concentrations en plomb du DMA sont habituellement comprisses entre 0 et 0,3 mg/l, à l'exception des années 2002 à 2003 où elles variaient entre 0,4 et 0,6 mg/l. Les concentrations mesurées à la sortie du Dol-1 sont sous 0,1 mg/l depuis le début du suivi. À la sortie des deux autres drains, les concentrations sont habituellement inférieures à 0,2 mg/l. Les valeurs maximales mesurées se situent entre 2 et 3 mg/l pour les années 2002 et 2004 ainsi que pour 2007. Pour cette dernière année, les valeurs mesurées dans le DMA et à la sortie des deux drains étaient similaires.

Les concentrations en cadmium et en chrome mesurées dans le DMA et à la sortie des drains présentent des comportements assez similaires. Les concentrations mesurées en cadmium sont très faibles entre 1999 et 2001 ainsi que de 2005 à 2007, soit sous 0,05 mg/l. En 2002, elles sont de 0,16 mg/l et augmentent à 1,4 en 2003 pour ensuite redescendre à 0,4 en 2004. Pour Dol-1 Out, les valeurs mesurées sont toujours inférieures à 0,2 mg/l, alors que Dol-2 et

Dol-3 présentent des patrons similaires au DMA, avec des pics à 0,8 et 0,4 mg/l en 2003.

Le chrome présente des patrons du même type avec des concentrations mesurées dans le DMA très faibles en 1999, des concentrations entre 0,5 et 1 mg/l de 2000 à 2002, une augmentation à 4 mg/l en 2003 et un retour progressif à des valeurs très faibles en 2005 jusqu'en 2007. Les concentrations en chrome à la sortie du Dol-1 sont habituellement très faibles sauf pour 2003 où des valeurs avoisinant 0,5 mg/l sont rapportées. Les concentrations mesurées aux effluents des Dol-2 et Dol-3 sont sous la barre de 1 mg/l, à l'exception de 2003 où des valeurs de 2,5 et 1,5 mg/l sont rapportées respectivement à la sortie du Dol-2 et du Dol-3.

4.4.4 Évolution des débits

Depuis septembre 1999, le débit à la sortie des drains dolomitiques du site Lorraine est mesuré manuellement. Des données plus complètes (4 à 6 mesures annuelles) sont disponibles pour les années 2000 à 2004. Le graphique présenté à la *Figure 4.12* montre que, malgré les variations importantes, certaines tendances peuvent être observées. Ainsi, les débits mesurés aux effluents des drains Dol-1 et Dol-2 ne semblent pas avoir diminué de façon significative depuis 1999. Par contre, les débits mesurés à la sortie du drain Dol-3, qui ont été très variables entre 1999 et 2001 (0,81 à 7,44 l/min), se situent depuis mai 2002 entre 0,55 et 1,41 l/min. Les débits varient également en fonction des saisons. Les valeurs mesurées au printemps et à l'automne sont plus grandes, alors que les débits minimums se rencontrent au cours des mois les plus secs, juillet et août.



Figure 4.12 : Débits mesurés à la sortie des drains dolomitiques du site Lorraine

4.5 Caractérisation des matériaux des drains dolomitiques après cinq années de fonctionnement

Au cours de l'été 2004, des travaux d'exhumation et d'échantillonnage des drains dolomitiques ont été effectués. Les principaux objectifs de ces travaux étaient de :

- Mesurer le niveau atteint par le DMA à l'intérieur des drains;
- Caractériser les matériaux utilisés dans les drains dolomitiques après 5 années de traitement;
- Évaluer les principales propriétés physiques et hydriques des matériaux constituant les drains dolomitiques (granulométrie, densité relative, propriétés de rétention d'eau, conductivité hydraulique saturée);
- Comprendre les mécanismes de traitement du DMA pour les drains du site Lorraine.

4.5.1 Travaux réalisés sur le terrain

Au cours de l'été 2004, divers travaux de terrain ont été effectués afin de prélever des échantillons de la pierre dolomitique utilisée dans les drains. Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'un stage d'une étudiante de deuxième cycle de l'UQAM sous la supervision de Bruno Bussière et de l'auteur de la thèse. Ce dernier a effectué en grande partie les travaux de terrain et a supervisé directement les travaux de laboratoire en plus de collaborer à l'interprétation des résultats. Les résultats présentés dans cette section on été réinterprétés en tenant compte des connaissances acquisses depuis 2004 sur les drains du site Lorraine. Le lecteur désirant plus d'informations sur ces travaux de terrain est invité à lire le rapport de St-Arnault et al (2005).

Cinq tranchées d'échantillonnage ont été effectuées à l'aide d'une excavatrice dans les trois drains dolomitiques situés en aval de la digue Sud (*Figure 4.13*). Trois tranchées ont été réalisées dans le drain ayant montré les meilleurs performances, le Dol-1 alors que les drains Dol-2 et Dol-3 ont été échantillonnés à l'aide d'une seule tranchée. Dans chaque tranchée, le géocomposite bentonitique a été découpé (*Figure 4.13A*) afin d'avoir accès à la pierre dolomitique (*Figure 4.13B*). La toile a été remise en place et scellée à l'aide de bentonite après les travaux (*Figure 4.13C*).



Figure 4.13 : Ouverture et fermeture des tranchées dans les drains dolomitiques. A) Découpage de la géo membrane; B) Pierre dolomitique du drain; C) Installation de la nouvelle géo membrane et scellage sur l'ancienne à l'aide de bentonite (Photographies tirées de St-Arnault *et al.*, 2005)

À la suite de la caractérisation visuelle des drains effectuée sur le terrain, il est possible de faire certaines observations à partir des coupes stratigraphiques des tranchées (*Figure 4.14*). Ces observations démontrent que l'épaisseur du drain Dol-1 n'est pas uniforme. Dans la tranchée 1, située à 20 m du puits PE-3, l'épaisseur du Dol-1 est de 60 cm, tandis que dans les tranchées 2 et 3, situées respectivement à 20 et 40 m de TR-1, l'épaisseur du drain est de 80 cm. Il existe également des variations entre les épaisseurs des trois drains dolomitiques. Dans la tranchée 2, le drain Dol-1 a une épaisseur de 60 cm, dans la tranchée 4 le drain Dol-2 a une épaisseur de 75 cm et dans la tranchée 5 le drain Dol-3 a une épaisseur de 68 cm. Même si ces valeurs sont du même ordre de grandeur, elles sont bien différentes des 100 cm d'épaisseur prévus lors du design.

Le niveau d'eau dans chacun des drains est également variable (*Figure 4.15*). Dans le drain Dol-1, il y a une progression dans les différentes tranchées. En effet, dans TR-1 le drain n'est utilisé que sur 6 cm, dans Tr-2 sur 20 cm, ce qui correspond au quart de l'épaisseur du drain et, dans Tr-3 sur 50 cm, ce qui correspond à plus de la moitié de l'épaisseur du drain. Donc, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la sortie du drain, l'eau s'accumule dans le drain et occupe un plus grand volume. Encore une fois, il existe aussi une différence de niveau d'eau entre les différents drains. Dans TR-2, l'eau s'écoule dans les 20 premiers centimètres du drain Dol-1 (le quart du drain est donc saturé d'eau), tandis que dans TR-4 l'eau s'écoule dans les 40 premiers centimètres du drain Dol-2 (la moitié du drain est donc saturée d'eau). Dans le drain Dol-3, le niveau d'eau était situé au-dessus de la géo membrane, ce qui fait en sorte que la totalité du drain était saturée d'eau (*Figure 4.16D*). Les débits mesurés à la sortie des drains lors de l'excavation des tranchées étaient de 0,80 l/min pour le drain Dol-3, de 3 l/min pour le drain Dol-2 et de 4,61 l/min pour le drain Dol-1.

Les très faibles débits mesurés à la sortie du Dol-3, à partir de l'été 2002, ainsi que la présence d'une mare de DMA au-dessus de ce drain suggèrent que ce dernier est colmaté ne peut donc traiter efficacement le DMA.



Figure 4.14 : Emplacement des tranchées de reconnaissances (TR-1 à 5) effectuées dans les drains dolomitiques (Dol-1, 2, 3) situés au sud de la digue au site Lorraine (Adaptée de Fontaine, 1999 par St-Arnault *et al.*, 2005)



Figure 4.15 : Coupes stratigraphiques des tranchées de reconnaissance (Tr-1 à 5) effectuées dans les drains dolomitiques au site Lorraine (dessin non à l'échelle tiré de St-Arnault, 2005)

Les photographies présentées à la *Figure 4.16* montrent les principaux phénomènes observés ainsi que les travaux effectués dans les drains dolomitiques. La pierre dolomitique située dans la zone saturée en eau montre un enrobage de couleur orange à brune. La pierre dolomitique qui est située au-dessus du niveau de l'eau est, quant à elle, de couleur blanchâtre et n'a pas d'enrobage visible, ce qui identifie bien les parties de chaque drain qui ont servi à neutraliser l'eau acide. Une photo représentant ce phénomène a été prise dans la tranchée 4 (*Figure 4.16A*). Dans TR-4, à l'interface entre la partie saturée et la partie non saturée du drain, on note la présence d'un horizon avec des précipités inter-granulaires. Ce précipité semble cimenter les fragments de dolomite et donne au matériel une structure pseudo conglomératique. Un échantillon pris à la base du drain montre qu'il y a des échantillons non enrobés à cet endroit, suggérant que le drain est quasi-anoxique dans sa partie inférieure. Nous reviendrons sur ce phénomène plus loin.



Figure 4.16 : Planche de photos des tranchées 1 à 5 illustrant les principaux phénomènes observés : A) Paroi du drain, on peut observer la différence de couleur de la pierre dolomitique saturée (couleur orangée) et non saturée (couleur blanchâtre) qui indique le niveau de l'eau dans le drain; B) Paroi de TR-2, elles sont très lâches; C) Dépôt sur une toile de la pierre dolomitique retirée du drain Dol-1 (Tr-3); D) Dol-3, TR-5 inondé d'eau sous la géo membrane; E) Injection du traceur de sodium avec colorant bleu dans Tr-4; F) État du terrain tel que laissé après les travaux (Photographies tirées de St-Arnault *et al.*, 2005)

4.5.2 Travaux de caractérisation

Des travaux de caractérisation ont été réalisés sur la pierre dolomitique échantillonnée dans les drains à Lorraine. Tout d'abord, des propriétés de base de la pierre dolomitique, tels que la granulométrie, la conductivité hydraulique saturée ainsi que le potentiel et la capacité de neutralisation, ont été caractérisées. Ensuite, les minéraux secondaires, prélevés sur la pierre dolomitique, ont été caractérisés plus en détail à l'aide de différents instruments.

4.5.3 Caractérisation des propriétés de base de la dolomite des drains

Les propriétés physiques et hydriques des matériaux des drains ont été déterminées au laboratoire à l'aide de tamis de 45 à 6,7 mm, afin de déterminer la granulométrie et d'estimer la conductivité hydraulique saturée de la pierre dolomitique échantillonnée sur le terrain. De plus, un essai a été réalisé sur cette pierre afin de déterminer s'il y a une différence de potentiel de neutralisation entre la pierre dolomitique fraîche et celle recouverte d'un enrobage rougeâtre.

Granulométrie

La granulométrie a été mesurée sur des échantillons prélevés dans les cinq tranchées. Les résultats présentés à la *Figure 4.17* démontrent que la granulométrie est similaire entre les différentes tranchées. De plus, dans toutes les tranchées, la classe granulométrique dominante est celle comprise entre 26,5 et 37,5 mm. Il est donc possible de conclure que la pierre dolomitique, utilisée pour remplir les drains dolomitiques au site de Lorraine, est en général très grossière et ne comprend qu'une faible proportion de particules fines.



Figure 4.17 : Comparaison des différentes courbes granulométriques obtenues à partir des échantillons prélevés dans les tranchées TR-1 à TR-5 (Tiré de St-Arnault *et al.*, 2005)

Les coefficients d'uniformité et de courbure ainsi que les diamètres équivalents pour 10, 30 et 60 % passant des matériaux prélevés lors de l'échantillonnage sont présentés au *Tableau 4.7*. Ces données confirment les observations visuelles faites sur les courbes présentées à la *Figure 4.17*, soit que les granulométries des matériaux sont très serrées (C_U d'environ 2) mais que les classes granulométriques situées près du centre de la courbe sont légèrement surreprésentées (C_C d'environ 1).

Tableau 4.6 : Coefficient d'uniformité et de courbure des matériaux prélevés dans les cinq tranchées

Échantillon	D ₁₀ (mm)	D ₃₀ (mm)	D ₆₀ (mm)	Cu	Cc
Dol-3-Tr-5-Vr-2	17,1	24,3	33,7	1,97	1,02
Dol-1-Tr-3-Vr-1	18,9	26,1	32,8	1,74	1,10
Dol-1-Tr-2-Vr-2	15,5	22,3	33,9	2,19	0,95
Dol-1-Tr-1-Vr-2	15,4	21,5	30,9	2,01	0,97
Dol-2-Tr-4-Vr-2	13,3	18,6	28,6	2,15	0,91

Conductivité hydraulique saturée

Les valeurs de la conductivité hydraulique saturée calculée à l'aide de l'équation de Chapuis et Aubertin (2003) présenté au chapitre précédent se retrouvent au *Tableau 4.8*. Le matériau prélevé dans les tranchées a une conductivité hydraulique saturée de l'ordre de 10^2 cm/s, semblable à celle du gravier débarrassé des particules fines utilisé dans le modèle physique de moyenne dimension. L'indice de vide (e) utilisé pour les calculs est de 1,22.

Tableau 4.7 :Approximation du coefficient de perméabilité de cinq échantillons de pierre
dolomitique recueillis dans les drains dolomitiques du site Lorraine à l'aide de l'équation 3-5
(Chapuis et Aubertin, 2003)

Échantillon	e	Coefficient de perméabilité
		(cm/sec)
Dol-3-Tr-5-Vr-2	1,22	178,92
Dol-1-Tr-3-Vr-1	1,22	209,26
Dol-1-Tr-2-Vr-2	1,22	153,43
Dol-1-Tr-1-Vr-2	1,22	151,88
Dol-2-Tr-4-Vr-2	1,22	120,74

Potentiel de neutralisation

Afin de déterminer s'il y avait une différence de la capacité de neutralisation entre la pierre dolomitique fraîche et celle enrobée, un test inspiré de la méthode développée par Bernier (2002) a été effectué. Cet essai modifié par St-Arnault *et al.* (2005) est décrit au chapitre traitant des matériaux et des méthodes. Une solution de drainage minier acide directement prélevée du drain Dol-3-In, le 29 juillet 2004, a été mise en contact avec de la pierre dolomitique oxydée et non oxydée provenant des drains échantillonnés à Lorraine. L'eau acide a été mise en contact avec la roche, selon un rapport en poids eau/roche de 1 (1 000 ml de solution pour 1 000 g de roche) aux conditions atmosphériques. Neuf échantillons ont été sélectionnés dont cinq échantillons de pierre dolomitique oxydée (Dol-1-TR-1-VR-2, Dol-1-TR-2-VR-3, Dol-1-TR-3-VR-2, Dol-2-TR-4-VR-2 et Dol-3-TR-5-VR-2) et quatre échantillons de pierre dolomitique non-oxydée (Dol-1-TR-1-VR-1, Dol-1-TR-2-VR-2, Dol-1-TR-3-VR-1, Dol-2-TR-4-VR-1) (St-Arnault *et al.*, 2005). La fraction granulométrique la plus abondante dans les tranchées, soit celle comprise entre 26,5 et 37,5 mm, a été utilisée. Le montage est illustré à la *Figure 4.18*. Les béchers de droite contiennent de la pierre dolomitique oxydée provenant de Dol-1-Tr-1-Vr-1, alors que les béchers de gauche

contiennent de la pierre dolomitique non-oxydée provenant de Dol-3-Tr5-Vr-2. Dans les deux cas, on observe la présence d'un précipité orangé recouvrant la surface de la pierre *(Figure 4.19)*.



Figure 4.18 : Exemples de béchers contenant la pierre dolomitique et l'eau acide qui ont servi à réaliser cette expérience (St-Arnault *et al.*, 2005)



Figure 4.19 : Couleur de la pierre dolomitique avant et après avoir été mise en contact avec de l'eau acide pendant 15 jours. À droite, la pierre dolomitique oxydée et à gauche la pierre dolomitique non-oxydée (St-Arnault *et al.*, 2005)

La solution acide prélevée de Dol-3-In avait un pH initial de 3,67 ainsi qu'une concentration moyenne en Fe de 4 363 ppm et en sulfates de 9 246 ppm lors du premier contact avec la pierre dolomitique. Les variations des concentrations en fer, en sulfates et du pH en fonction du temps pour les deux types de pierre sont montrées à la *Figure 4.20*.

L'augmentation du pH en fonction du temps de contact est rapide dans les trois à quatre premières heures de contact, et moins prononcée par la suite. L'augmentation du pH est sensiblement moins élevée pour les pierres oxydées que pour celles non-oxydées. Après 337 heures de contact, le pH moyen des solutions en contact avec la pierre oxydée était de 4,61 tandis que le pH moyen de la solution en contact avec la pierre non oxydée était de 4,89.

L'augmentation du pH a favorisé la précipitation d'hydroxydes de fer de couleur orangée qui se sont déposés sur la pierre dolomitique. La précipitation d'hydroxydes de fer a entraîné, en moyenne, une baisse de la concentration de 670 ppm de fer total dans les solutions en contact avec la pierre dolomitique oxydée. Pour les solutions en contact avec la pierre dolomitique non oxydée, l'on note, en moyenne, une baisse de concentration de 1 128 ppm de Fe total. La concentration en sulfates diminue, en moyenne, de 1079 ppm dans la solution en contact avec la pierre dolomitique non oxydée. Cependant, elle augmente de 246 ppm dans la solution en contact avec la pierre dolomitique oxydée. La diminution de sulfates dans la solution en contact avec la pierre non-oxydée peut être reliée à la précipitation de gypse à la suite de l'augmentation de la concentration en Ca en solution provenant de la dissolution des carbonates. Quant à l'augmentation des sulfates dans la solution en contact avec la pierre oxydée, elle peut provenir du ralentissement de la cinétique des réactions. Le gypse ne précipite donc pas en même temps, car la solution atteint plus lentement son point de saturation en SO₄. Ce phénomène est attribuable à la présence d'enrobage et à la diminution de la surface de la pierre dolomitique accessible aux réactions. Cette augmentation des sulfates peut également être reliée à la dissolution du gypse se trouvant déjà à la surface de la pierre oxydée.

La pierre dolomitique non-oxydée a une capacité de neutralisation légèrement plus élevée que la pierre oxydée. Cependant, la faible augmentation du pH montre que les deux types de pierre dolomitique analysés ont une faible capacité de neutralisation du DMA dans des conditions optimales d'un traitement passif oxygéné. Il est intéressant de noter que le comportement observé pour la dolomite non-oxydée dans ces tests ressemble à celui observé à la *Figure 3.4* (essai réalisé avec de la pierre dolomitique fraîche et du DMA synthétique inspiré du cas Lorraine).



Figure 4.20 : Variation dans le temps de la composition moyenne de la solution de DMA mise en contact avec la pierre dolomitique oxydée et non oxydée (tiré de St-Arnault *et al.*, 2005)

Ainsi, un test sur la capacité neutralisante réalisé par Bernier (2003) afin de caractériser la pierre dolomitique des drains dolomitiques au site de Lorraine montrait une meilleure performance de la pierre dolomitique. Cependant, cet essai a été fait sur une portion granulométrique plus fine que celle qui a été recueillie dans le drain. Ceci peut avoir eu un impact sur les résultats obtenus, car une granulométrie plus fine augmente la surface réactive des carbonates (Genty *et al.*, 2008).

4.5.4 Caractérisation des minéraux secondaires prélevés dans les drains

Les échantillons prélevés dans les drains ont été caractérisés au laboratoire à l'aide de différentes méthodes. En plus des propriétés de base de la pierre dolomitique échantillonnée, les minéraux secondaires, ayant précipité dans le drain ou à la surface de la pierre dolomitique, ont aussi été caractérisés à l'aide de la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), du diffractomètre aux rayons X (DRX), du microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS, d'un appareil d'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG) et du spectromètre photomètre infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR).

Étant donné que les analyses ATG-ATD et le FTIR n'ont pas apporté de nouvelles informations, les résultats ne sont pas présentés ici. Le lecteur intéressé peut consulter St-Arnault *et al.* (2005) pour obtenir plus de détails sur ces résultats.

Des analyses au diffractomètre à rayon X (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB-EDS) ont été effectuées afin de déterminer la composition chimique et minéralogique du précipité présent à la surface des pierres dolomitiques, et de celui composant la matrice de la partie cimentée de la pierre dolomitique. La surface des pierres dolomitiques a donc été grattée et la croûte présente à la surface de la pierre dolomitique (Figures 4.21B et 4.21D) analysée. De plus, un échantillon de roche dolomitique provenant de l'horizon pseudoconglomératique a été plongé dans la résine et scié en plaquettes afin d'en analyser la surface au MEB (Figures 4.21A et 4.21C).



Figure 4.21 : Planche de photos 3 : A) Échantillon prélevé de l'horizon conglomératique dans le drain Dol-2-Tr-4; B) Échantillon de pierre dolomitique, prélevé du drain Dol-3-Tr-5, dont l'enrobage a été gratté afin de faire une poudre pour les différentes analyses; C) Échantillon conglomératique prélevé du drain Dol-2-Tr-4, plongé dans la résine et scié afin d'analyser sa surface au MEB; D) Échantillon de pierre dolomitique, prélevé du drain Dol-2-Tr-4, dont l'enrobage a été gratté afin de faire une poudre pour les différentes analyses (Tirée de St-Arnault *et al.*, 2005)

4.5.5 Diffractions des Rayons X (DRX)

Les résultats du DRX permettent de déterminer la nature des précipités retrouvés dans le drain. Une quantification des phases minérales présentes est également possible. Les résultats des quantifications effectuées en 2007 sur les différents échantillons prélevés à l'été 2004 sont présentés au *Tableau 4.8* (les diffractogrammes se retrouvent à l'*Annexe B*). Les données sont présentées en pourcentage massique et les valeurs inférieures à 0,5 % sont suivies d'un point d'interrogation, car la précision et la limite de détection de la méthode sont de cet ordre. Les pourcentages de minéraux secondaires dans le précipité (PPT) sont également présentés afin de pouvoir comparer les résultats entre eux.

Minéraux	Formule chimique	Dol-1 Tr-1 Vr-2	Dol-1 Tr-2 Vr-2	Dol-1 Tr-3 Vr-1	Dol-1 Tr-3 Vr-3	Dol-2 Tr-4 Vr-2	Dol-3 Tr-5 Vr-2
Quartz	SiO ₂	8,23	17,74	4,07	13,83	21,27	18,12
Calcite	CaCO3	0,06	0,06	0,07	0,1	0,06	0,12
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	77,1	74,47	89,94	76,63	24,39	66,63
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	0,97	0,98	0,05	0,29	5,64	2,45
Muscovite	$KAI_2[(OH,F)_2 AISi_3O_{10}]$	4,55	5,12	2,96	6,16	5,36	9,54
Somme d	es minéraux primaires	90,91	98,37	97,09	97,01	56,72	96,86
Gypse	CaSO ₄ 2H ₂ O	2,42	0	0,94	0,93	7,25	1,85
Lepidocrocite	FeO(OH)	0,27 ?	0,38 ?	0,41?	0,6	2,83	0,16?
Goethite	FeO(OH)	5,71	0,38 ?	0,09 ?	0,2 ?	33,17	0,96
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ :26H ₂ O	0,31 ?	0,21 ?	0,31 ?	0	0	0
Jarosite	KFe3(OH)6(SO4)5	0,38 ?	0,65	1,17	1,27	0,03 ?	0,15?
Somme de	s minéraux secondaires	8,13	0,65	2,11	2,0	43,25	2,81
% (Gypse dans PPT	29,77%	0,00%	44,55%	33,21%	16,76%	65,84%
% Lepi	docrocite dans PPT	?	?	?	21,43%	6,54%	?
% G	oethite dans PPT	70,23%	?	?	?	76,69%	34,16%
% Et	tringite dans PPT	?	?	?	0,00%	0,00%	0,00%
% J:	arosite dans PPT	?	100,00%	55,45%	45,36%	?	?
Remarques				Non oxydé			

Tableau 4.8 : Pourcentages massiques des différents minéraux déterminés au DRX

Dans un premier temps, l'analyse du matériau gratté à la surface des pierres dolomitiques oxydées montre que cet enrobage est composé principalement des minéraux présents dans la pierre dolomitique, soit la dolomite, la calcite, le quartz, l'albite et la muscovite ainsi que des minéraux provenant de la précipitation du DMA, principalement le gypse et la goethite. L'analyse d'un échantillon gratté de pierre dolomitique non oxydée montre qu'il y a également du gypse à sa surface. L'analyse des échantillons prélevés dans le drain Dol-2-Tr-4 montre, quant à elle, qu'il y a présence de dolomite, gypse, quartz, muscovite, lépidocrocite et de goethite dans la matrice de l'horizon pseudo-conglomératique du drain. La dolomite est l'élément le plus abondant, suivie de la goethite et du quartz (*Tableau 4.8*). La geothite et la lépidocrosite sont deux espèces minérales isochimiques présentant des structures cristallines différentes. Plus de détails sur les différences cristallographiques entre ces deux minéraux peuvent être trouvés dans Cudennec et Lecerf (2003).

4.5.6 Microscopie électronique à balayage et microanalyse EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser les textures de la surface des pierres dolomitiques ou des grains libres à fort grossissement, en plus d'étudier la composition chimique et minéralogique des échantillons recueillis avec la spectroscopie EDS. Les observations au MEB, couplées avec la microanalyse, révèlent la présence ou non de précipité dans le drain ainsi que la composition de l'enrobage sur les pierres dolomitiques. L'analyse au MEB de grains libres, provenant de l'enrobage des pierres dolomitiques oxydées, confirme la présence de minéraux identifiés au DRX. Un balayage a été réalisé sur une zone de l'échantillon afin de d'identifier les éléments majeurs (*Figure 4.22*). On remarque que la dolomite, représentée par les éléments Ca, Mg et O, est abondante dans cet échantillon. De plus, on remarque la présence d'oxydes de fer (Fe et O), de quartz (Si et O), de muscovite (K, Al, Si, O) ainsi que de quelques grains de gypse, dont un en forme de bâtonnet (S, Ca et O).

Des analyses ponctuelles sur quelques grains dans ce même échantillon ont permis d'obtenir la quantification des éléments dans ces grains et de confirmer la présence des grains de dolomite, goethite, gypse, quartz et muscovite (*Figure 4.23 et Tableau 4.10*).

Des analyses ont été par la suite effectuées sur les lames polies provenant de la coupe de l'échantillon de pseudo-conglomérat récupéré dans le drain Dol-2-Tr-4 (*Figure 4.21C*). Un balayage a été réalisé dans la matrice du conglomérat afin d'identifier les principaux éléments susceptibles d'y être présents (*Figure 4.24*). On remarque qu'un oxyde de fer, probablement de la goethite, représenté par les éléments Fe et O couvre la majorité de la superficie de la matrice. On y retrouve aussi quelques traces de soufre qui doivent former du gypse avec le calcium. On remarque également la présence de fragments de roche composés de quartz (Si et O), de muscovite (K, Al, Si, O), d'albite (Na, Si, Al) et de dolomite (Ca, Mg, O). Des analyses ponctuelles sur quelques grains, dans cette même section, ont permis de déterminer la composition chimique des minéraux et, ainsi, de confirmer la dominance de la goethite et du gypse, de même que la présence de grains de quartz, muscovite et albite (*Figure 4.25* et *Tableau 4.11*).



Figure 4.22 : Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion de grains libres provenant de l'enrobage des pierres dolomitiques oxydées du drain Dol-3-Tr-5 (Tiré de St-Arnault, 2005)



Figure 4.23 : Photographie prise au MEB d'un échantillon en poudre libre provenant de l'enrobage oxydé gratté d'une pierre dolomitique prélevée dans le drain Dol-3-Tr-5 : 1) Muscovite, 2) Dolomite, 3) Goethite, 4) Dolomite, 5) Gypse en baguette, 6) Quartz 7) Goethite, 8) Quartz, 9) Gypse (Tiré de St-Arnault, 2005)

Tableau 4.9 :	Pourcentage	atomi que	des	éléments	composant	les	minéraux	identifiés	au
MEB dans l'écl	hantillon Dol-	3-Tr-5-Vr-	2 (F	igure 4.23)				

2022 To 52	Élément (% atomique)											
Minéral	Ca	Mg	0	AI	Fe	Si	S	K				
Quartz (1)	0,81	0,65	68,67	0,78	0,84	28,02	0,23					
Gypse (9)	10,17	0,30	79,57	0,42	0,30	0,47	8,76	-				
Goethite (3)	2,47	0,91	46,38	4,29	42,80	1,51	1,47	0,55				
Dolomite (2)	12,59	7,80	77,12	0,94	0,89	0,50	0,16	420,000				
Muscovite (1)	0,41	0,48	73,85	10,56	1,89	9,72	0,55	2,55				



Figure 4.24 : Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion de lame polie analysant la composition de la matrice oxydée d'un conglomérat prélevé dans le drain Dol-2-Tr-4 (Tiré de St-Arnanlt, 2005)



Figure 4.25 : Photographie prise au MEB d'un échantillon en lame polie de la matrice d'un conglomérat prélevé dans le drain Dol-2-Tr-4. 1) Muscovite, 2) Goethite, 3) Gypse, 4) Quartz, 5) Dolomite (Tiré de St-Arnault, 2005)

Tableau 4.10 : Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon Dol-2-Tr-4-Vr-2 (Figure 4.25)

	Élément (% atomique)											
Minéral	Ca	Mg	0	AI	Fe	Si	S	K				
Quartz (4)	0,11	<u></u>	70,64	31022	0,43	28,82	1000000	100.000				
Gypse (3)	11,38	0,18	73,09	0,59	3,40	2,53	8,83	00000				
Goethite (2)	1,65	1,45	66,81	2,67	23,95	2,42	0,70	0,34				
Muscovite (1)	0,24	0,14	69,89	11,66	1,49	13,55	0,55	3,03				
Dolomite (5)	10,07	10,03	77,5	0,32	1,16	0,78	0,12					

Une particularité de cet échantillon est que l'on peut y analyser des grains de dolomite emprisonnés dans la matrice oxydée. L'analyse au MEB montre qu'il existe nne différence entre la composition de la dolomite au centre des grains et la composition à la bordure, près du contact avec la matrice (*Figure 4.26*). L'analyse de la bordure montre que la dolomite y est enrichie en fer avec un pourcentage de 10,71 (*Tableau 4.12*). En comparaison, le centre de la dolomite ne contient que 0,36 % de Fe. L'épaisseur de la bordure « oxydée » observée au MEB semble varier de 0,1 à 0,3 mm. Cependant, en mesurant directement sur la lame polie, cette bordure semble atteindre 2 mm à certains endroits. La présence de ces bordures enrichie en fer peut être attribuée à la dissolution des carbonates rendant la dolomite poreuse et favorisant la précipitation de minéraux de fer en bordure des fragments.



Figure 4.26 : Photographie prise au MEB d'un échantillon en lame polie de la matrice d'un conglomérat prélevé dans le drain Dol-2-Tr-4 : 1) Bordure du grain de dolomite, 2) Centre du grain de dolomite, 3) Quartz dans la matrice, 4) Goethite, 5) Quartz (Tiré de St-Arnault, 2005)

Tableau 4.11 :	Pourcentage	atomi que	des	éléments	composant	les	minéraux	identifiés	au
MEB dans l'écl	hantillon Dol-	2-Tr-4-Vr	-2 (F	figure 4.26)				

	Élément (% atomique)											
Minéral	Ca	Mg	0	Al	Fe	Si	S	K				
Dolomite (bordure)(1)	6,46	7,71	71,65	1,63	10,71	1,62	0,21					
Dolomite (centre) (2)	11,27	10,57	77,39	0,19	0,22	0,36						
Goethite (3)	0,98	1,22	70,16	1,12	22,93	3,04	0,28	0,27				
Quartz (3)	0,34		67,46	7,16	0,76	18,54	ومعمد	0,39				
Quartz (5)	0,28	0,22	70,93	0,37	0,48	27,72	24449					

4.5.7 Analyse chimique à l'ICP-AES

L'analyse chimique à l'ICP-AES permet d'obtenir la composition des éléments chimiques présents dans les échantillons prélevés aux différentes tranchées. Les échantillons analysés ont été grattés à la surface des pierres dolomitiques prélevées dans le drain. Le résultat des analyses permet de savoir quels sont les éléments chimiques qui ont précipité dans le drain et qui ont enrobé les pierres dolomitiques (*Tableau 4.12*).

Échartillon		Éléments											
Echantinon	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Zn		
Dol-1-tr-3-vr-3 (O)	14,5	0,000	0,008	2,46	7,80	0,032	1,12	0,001	0,001	0,080	0,005		
Dol-1-tr-1-vr-2 (O)	13,8	0,000	0,003	4,28	7,32	0,032	1,08	0,001	0,001	0,075	0,006		
Dol-1-tr-2-vr-2 (O)	13,4	0,000	0,021	1,36	7,34	0,028	1,03	0,001	0,001	0,134	0,004		
Dol-3-tr-5-vr-2 (O)	10,3	0,001	0,005	3,52	6,15	0,025	1,01	0,002	0,004	0,634	0,004		
Dol-1-tr-3-vr-1 (NO)	15,7	0,000	0,002	0,351	8,59	0,031	1,09	0,000	0,000	0,015	0,006		
Dol-2-tr-4-vr-2 (P)	7,50	0,003	0,008	14,2	3,57	0,021	0,935	0,002	0,002	1,48	0,050		

Tableau 4.12 : Résultat de l'analyse chimique ICP-AES de digestion du précipité gratté à la surface de la pierre dolomitique prélevée dans les drains

Note : Tous les résultats sont exprimés en %(p/p)

Le fer est présent dans tous les échantillons. Cependant, on observe qu'il est plus abondant dans l'échantillon Dol-2-Tr-4-Vr-2 provenant de la matrice de l'échantillon consolidé. De plus, il s'agit des échantillons étant les plus riches en soufre et les plus pauvres en Mg et Ca. Ces résultats correspondent bien avec ceux obtenus au DRX et au MEB, où l'on a identifié la présence de minéraux tels que la goethite, la jarosite et la dolomite. L'échantillon jugé non oxydé (Dol-1-tr-3-vr-1) a le plus faible pourcentage de fer et les pourcentages les plus élevés en Ca et Mg. On peut donc en conclure qu'il s'agit de l'échantillon comportant la plus petite quantité d'oxyde de fer à sa surface.

4.6 Équilibre thermodynamique

4.6.1 Diagramme Eh-pH

Les diagrammes Eh-pH peuvent être utilisés afin de montrer les champs de stabilité de

certaines espèces minérales en fonction du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH de la solution (Stumm et Morgan, 1996). La position des champs de stabilité des minéraux dépend principalement de la température de la solution ainsi que de l'activité des ions en solution. L'activité des ions est étroitement liée à la concentration de ces derniers dans la solution. La *Figure 4.27* montre la variation du Eh en fonction du pH pour les moyennes annuelles des eaux échantillonnées au site Lorraine entre 1999 et 2007.



Figure 4.27 : Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer pour une température de 10 °C et une activité du Fe2+ en solution de 0,0035

Le logiciel JChess (Van der Lee, 1998) a été utilisé pour le calcul des lignes d'équilibre limitant les champs de stabilité des différentes espèces minérales. Les conditions suivantes ont été utilisées pour ces calculs :

• La valeur d'activité utilisée pour le Fe²⁺ est de 0,0035. Il s'agit de la moyenne de

l'activité du DMA calculée à l'aide de Visual MINTEQ pour la période 1999-2007.

- L'activité des phases solubles autres que le Fe²⁺ n'a pas été prise en compte dans le calcul.
- La température de modélisation utilisée est de 10°C soit la température moyenne estimée en se basant sur les premières années d'échantillonnage du puits PO-6.

Les valeurs de pH et Eh présentées à la *Figure 4.27* forment un mince nuage allongé parallèlement à la ligne d'équilibre limitant les champs de stabilité du $Fe(OH)_3$ et du Fe^{2+} . De rares points sont situés très près de cette limite mais ils sont tous compris dans le champ de stabilité du $Fe(OH)_3$.

Une des deux extrémités du nuage est occupée par les échantillons provenant du PO-6 (bas pH et fort Eh) alors que ceux du Dol-1 Out se situent à l'opposé. Les échantillons provenant du Dol-2 Out se situent près de ceux du Dol-1 alors que ceux du Dol-3 se superposent en partie à ceux du PO-6. Ces observations confirment ce qui a été observé précédemment. L'effluent du Dol-3 est près chimiquement du DMA alors que les eaux s'écoulant du Dol-1 sont différentes de celles du PO-6. Les eaux provenant du Dol-2 Out ont une composition intermédiaire entre celles traitées par les drains Dol-1 et Dol-3.

4.6.2 Modélisation des indices de saturation minéralogique (ISM)

Les indices de saturation minéralogique permettent de déterminer quels sont les minéraux en équilibre (IS=0) avec l'eau. Pour un minéral donné, un IS inférieur à zéro indique que la solution est sous-saturée, un IS supérieur à zéro indiquera que la solution est sursaturée tandis qu'un IS de zéro indique que ce minéral est en équilibre avec la solution. Le calcul des indices de saturation minéralogique a été effectué à l'aide de Visual MINTEQ en utilisant les conditions suivantes pour la modélisation :

- Le pH, le Eh et l'alcalinité mesurés en laboratoire sont utilisés.
- La température de modélisation est de 10°C soit la température moyenne estimée en se basant sur les premières années d'échantillonnage.
- L'ensemble du fer présent en solution est considéré comme à l'état ferreux.
- L'ensemble du soufre en solution est considéré présent sous forme de sulfates.
- Les résultats d'analyses chimiques des échantillons filtrés sont utilisés, cela évite la prise
en compte des espèces dissoutes et des matières en suspension dans la solution.

- L'adsorption n'est pas incluse dans la modélisation.
- En plus du couple Fe⁺²/Fe⁺³, qui est le plus important, les couples d'oxydoréduction suivants sont utilisés : Mn⁺²/Mn⁺³, Cr(OH)²⁺/CrO₄⁻², Cr⁺²/Cr(OH)²⁺ et HS⁻/SO₄⁻².

Les tableaux présentant les minéraux ayant des valeurs positives d'indice de saturation sont présentés à l'*Annexe C*. Les figures 4.28 à 4.31 montrent les principales variations des indices de saturation minéralogique pour le gypse ainsi que pour les principaux minéraux d'aluminium et de fer de même que les carbonates.

Les valeurs de l'indice de saturation du gypse pour le DMA et les trois drains varient de légèrement négatives à légèrement positives, ce qui indique que ce minéral est près de l'équilibre avec la solution (*Figure 4.28*). Les minéraux contenant de l'aluminium, soit le $Al(OH)_3$, le $Al_4(OH)_{10}SO_4$ et le diaspore (AlO(OH)), sont sous-saturés dans le DMA (*Figure 4.29*). Par contre, ces mêmes minéraux sont sursaturés aux effluents des drains dolomitiques. Le Dol-1 montre d'importantes variations des indices de saturation alors que pour les deux autres drains, les indices de saturation varient entre – 5 et 5.



Figure 4.28 : Indices de saturation du gypse dans le PO-6, et les effluents des drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3



Figure 4.29 : Indices de saturation des minéraux d'aluminium dans le PO-6 et les effluents des drains Dol-1, Dol-2 et Dol-3

La *Figure 4.30* présente les indices de saturation des principaux minéraux contenant du fer. La H-Jarosite est sous-saturée pour les effluents des trois drains ainsi que pour le DMA. Par contre, les indices de saturation minéralogique de la goethite et de la lépidocrocite supérieurs à zéro indiquent que ces minéraux précipitent dans les drains et les résidus hôtes du DMA.

La calcite, la dolomite et la sidérite, trois minéraux de la famille des carbonates, ne précipitent pas dans le DMA (*Figure 4.31*). La calcite et la dolomite sont sous-saturées dans les drains, ce qui suggère que les carbonates dissous ne peuvent y précipiter. Des indices de saturation minéralogique positif pour la dolomite suggérerait que la dissolution des carbonates présents n'est pas possible. Il faut noter que la sidérite (FeCO₃), un carbonate de fer, est sursaturée dans le Dol-1. Il est donc possible que ce dernier minéral précipite dans le drain.



Figure 4.30 : Indices de saturation des minéraux de fer dans le PO-6 et les effluents des drains Dol-1 et Dol-2



Figure 4.31 : Indices de saturation des carbonates dans le PO-6 et les effluents des drains Dol-1 et Dol-2

4.7 Bilan en métaux des drains dolomitiques

Il est possible de calculer la charge en métaux des drains dolomitiques en tenant compte à la fois des débits et des concentrations mesurés. Pour ce faire, des volumes de liquide pour des périodes données sont calculés et par la suite ces volumes sont multipliés par les concentrations mesurées pour les mêmes périodes. La sommation de ces masses d'éléments permet de calculer la charge annuelle en métaux. Étant donné le peu de valeurs de débits mesurés en 1999, 2005, 2006 et 2007, les charges en métaux n'ont pas été calculées pour ces années.

Les volumes de liquide ont été calculés en donnant une zone d'influence du débit mesuré pour un jour donné à une période s'étendant jusqu'à la date moyenne entre deux jours où le débit a été mesuré. Pour ce calcul, nous avons utilisé des débits nuls pour la période s'étendant du 15 décembre au 31 mars. Les volumes calculés pour la zone d'influence du débit sont par la suite multipliés par les concentrations mesurées afin d'obtenir une masse de métaux. La sommation des masses de métaux pour l'ensemble des périodes d'influence des débits pour une année permet de calculer la charge annuelle en métaux.

Les tableaux 4.13 à 4.15 présentent les charges en métaux et autres éléments entrant dans les drains dolomitiques, celles sortant de ces derniers ainsi que les masses accumulées dans les drains. Les charges en métaux à l'entrée sont calculées en utilisant les concentrations mesurées dans le puits PO-6, alors que celles à la sortie prennent en compte les charges mesurées à la sortie des drains. La différence entre ce qui entre et ce qui sort des drains permet de calculer un bilan des éléments séquestrés ou libérés par les drains. Ce bilan est exprimé en pourcentage de rétention des éléments dans le drain. Il peut être observé au *Tableau 4.13* que l'aluminium, le nickel et le plomb sont presque entièrement retenus dans le Dol-1. Le cadmium, le chrome, le fer et le zinc sont quant à eux retenus à plus de 80 %, alors que le soufre l'est à 70 % ou plus depuis 2001. L'élément le moins retenu est le manganèse, à moins de 60 %. Le calcium et le magnésium générés lors de la dissolution de la dolomite devraient normalement sortir du drain ce qui est le cas du calcium. Par contre, le magnésium est retenu dans le système jusqu'en 2003. Par la suite, il y a production nette de magnésium dans le Dol-1.

Dol-1 Entrée												
	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S _{total}	Zn
Total 2000	0,91	514	0,01	0,00	0,39	3286	357	20,11	11,03	0,04	2692	0,41
Total 2001	6,07	682	0,00	0,00	1,37	4721	527	29,82	19,03	0,26	4555	0,84
Total 2002	7,08	380	0,17	0,09	0,62	6142	244	18,19	11,84	0,51	4496	0,99
Total 2003	10,07	499	1,87	0,10	6,12	9225	232	23,04	10,52	0,32	6285	1,63
Total 2004	11,43	787	0,63	0,14	1,88	13814	191	35,00	10,44	0,99	8530	1,53
Dol-1 Sortie												
	Al	Ca	Cd	Со	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S _{total}	Zn
Total 2000	0,00	638	0,01	0,00	0,07	639	251	10,37	0,26	0,00	1134	0,07
Total 2001	0,25	808	0,00	0,00	0,17	793	284	13,01	0,40	0,06	1388	0,07
Total 2002	0,04	561	0,02	0,11	0,05	656	168	7,64	0,20	0,00	977	0,10
Total 2003	0,00	669	0,19	0,15	0,62	841	198	10,31	0,25	0,00	1226	0,20
Total 2004	0,00	1021	0,07	0,22	0,16	1527	265	16,39	0,39	0,05	1975	0,22
				Pot	urcenta	age reten	u					
	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S _{total}	Zn
2000	100%	-24%	-7%		82%	81%	29%	48%	98%	100%	58%	83%
2001	96%	-19%			88%	83%	46%	56%	98%	76%	70%	92%
2002	99%	-48%	89%	-27%	92%	89%	31%	58%	98%	100%	78%	90%
2003	100%	-34%	90%	-52%	90%	91%	15%	55%	98%	100%	80%	88%
2004	100%	-30%	89%	-59%	91%	89%	-39%	53%	96%	95%	77%	85%

Tableau 4.13 : Masses annuelles en kilogrammes de métaux et autres éléments entrant et sortant du drain Dol-1 ainsi que la différence entre les deux

Les pourcentages de métaux retenus présentés au *Tableau 4.14* montrent des rétentions habituellement supérieures à 80 % pour l'aluminium dans le Dol-2. Le zinc est quant à lui retenu à des pourcentages variant entre en 52 et 89 %. Le chrome, le fer et le plomb sont habituellement retenus à moins de 50 %, alors que moins de 40 % des autres métaux sont retenus dans le drain. L'élément le moins retenu est le manganèse, à moins de 25 %. Comme espéré, le calcium et le magnésium générés lors de la dissolution de la dolomite sortent du drain. Par contre, le magnésium est retenu dans le système en 2001. Du cobalt (2003 et 2004) et du cadmium (2000) semblent sortir du système, mais étant donné les très faibles concentrations mesurées il est difficile de porter un jugement sur le comportement de ces métaux.

Dol-2 Entrée												
	AI	Ca	Cd	Со	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Stotal	Zn
Total 2000	0,87	347	0,01	0,00	0,27	2257	247	13,88	7,57	0,03	1849	0,29
Total 2001	3,95	467	0,00	0,00	0,94	3503	359	20,70	13,07	0,18	3115	0,56
Total 2002	4,74	228	0,10	0,05	0,38	3684	148	10,94	7,14	0,30	2723	0,60
Total 2003	5,86	267	1,00	0,05	3,30	4942	124	12,31	5,62	0,17	3365	0,87
Total 2004	6,80	477	0,37	0,08	1,12	8338	115	21,15	6,29	0,60	5148	0,91
Dol-2 Sortie												
	AI	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Stotal	Zn
Total 2000	0,14	373	0,01	0,00	0,21	1821	287	12,43	2,30	0,03	1657	0,06
Total 2001	0,92	472	0,00	0,00	0,51	2513	315	15,74	3,16	0,09	2131	0,06
Total 2002	0,74	282	0,06	0,04	0,21	1983	164	9,20	1,66	0,18	1675	0,16
Total 2003	0,63	313	0,57	0,06	1,92	2649	148	10,75	1,22	0,07	2027	0,36
Total 2004	0,74	543	0,21	0,10	0,63	4646	187	17,51	1,71	0,35	3368	0,44
				Ροι	urcent	age re	tenu					
	AI	Ca	Cd	Со	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Stotal	Zn
2000	84%	-7%	-45%		23%	19%	-16%	10%	70%	4%	10%	80%
2001	77%	-1%			46%	28%	12%	24%	76%	52%	32%	89%
2002	84%	-23%	43%	22%	44%	46%	-11%	16%	77%	40%	38%	74%
2003	89%	-17%	44%	-13%	42%	46%	-20%	13%	78%	59%	40%	58%
2004	89%	-14%	43%	-21%	44%	44%	-63%	17%	73%	42%	35%	52%

Tableau 4.14 : Masses annuelles en kilogrammes de métaux et autres éléments entrant et sortant du drain Dol-2 ainsi que la différence entre les deux

Le *Tableau 4.15* montre que pour certains métaux, il y a alternance de rétention et libération dans le Dol-3. De l'aluminium semble libérer entre 2000 et 2002 alors que par la suite ce métal est retenu dans le drain. Ce drain semble également générer du cobalt et du zinc, alors que les autres métaux sont retenus à des pourcentages habituellement inférieurs à 70 %. À l'exception de 2002 pour le calcium et de 2004 pour le magnésium, ce drain ne semble pas produire d'éléments générés lors de la dissolution de la dolomite.

Il existe différentes méthodes permettant de déterminer la durée de vie des drains. La plupart d'entre elles visent à déterminer le temps nécessaire à la dissolution complète des carbonates amenant l'arrêt de la génération d'alcalinité. Elles se basent sur la calcite consommée en s'appuyant sur la comparaison de l'alcalinité du DMA et celle de l'eau traitée ainsi que sur les concentrations de calcium générées lors de la dissolution des carbonates. Watzlaf *et al.* (2000), Cravotta III (2003) et Hedin *et al.* (1994a) se sont appuyés sur ces méthodes afin de déterminer la durée de vie de certains drains installés afin de traiter le DMA provenant d'anciens producteurs de charbon.

Dol-3 Entrée												
	AI	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Stotal	Zn
Total 2000	1,83	429	0,02	0,00	0,33	2902	321	17,91	9,72	0,03	2379	0,37
Total 2001	5,01	488	0,00	0,00	0,98	3624	375	21,62	13,70	0,21	3287	0,61
Total 2002	1,07	54	0,02	0,01	0,09	874	35	2,60	1,69	0,07	644	0,14
Total 2003	1,84	91	0,35	0,02	1,14	1695	42	4,21	1,92	0,06	1153	0,30
Total 2004	2,27	142	0,12	0,03	0,36	2566	37	6,51	1,99	0,18	1592	0,29
Dol-3 Sortie												
	AI	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Stotal	Zn
Total 2000	10,31	373	0,02	0,00	0,24	1734	249	13,06	10,08	0,01	1583	0,71
Total 2001	12,63	365	0,00	0,00	0,39	1971	214	13,44	8,22	0,07	1648	0,90
Total 2002	2,36	62	0,01	0,04	0,04	399	31	2,12	1,09	0,04	333	0,16
Total 2003	1,37	80	0,11	0,04	0,37	560	36	2,65	0,91	0,01	452	0,23
Total 2004	1,99	135	0,05	0,06	0,14	1022	48	4,43	1,30	0,08	710	0,31
				Ροι	ircent	age ret	tenu					
	AI	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Stotal	Zn
2000	-465%	13%	14%		28%	40%	23%	27%	-4%	68%	33%	-91%
2001	-152%	25%			60%	46%	43%	38%	40%	67%	50%	-48%
2002	-120%	-14%	49%	-196%	50%	54%	12%	18%	36%	49%	48%	-13%
2003	25%	13%	69%	-145%	67%	67%	16%	37%	52%	74%	61%	24%
2004	12%	5%	59%	-143%	60%	60%	-31%	32%	35%	57%	55%	-7%

Tableau 4.15 : Masses annuelles en kilogrammes de métaux et autres éléments entrant et sortant du drain Dol-3 ainsi que la différence entre les deux

Étant donné la précipitation du gypse dans les drains dolomitiques du site Lorraine, il est impossible de déterminer de façon précise la consommation de pierre. En fait, une partie du calcium généré lors de la dissolution de la dolomite cristallise sous forme de gypse à l'intérieur des drains. L'autre solution envisageable aurait été de déterminer la quantité de dolomite dissoute à partir des concentrations en magnésium entrant et sortant des drains. Comme nous l'avons vu précédemment, ce métal n'a pas le comportement escompté car dans le Dol-1, le seul drain produisant de l'alcalinité de façon régulière, il y a rétention du magnésium jusqu'en 2003. Il est donc impossible de déterminer la quantité de pierre dolomitique consommée.

4.8 Synthèse des observations

Comme il a été vu précédemment, les données accumulées sur les drains dolomitiques Lorraine depuis leur installation permettent de comparer les caractéristiques physicochimiques du DMA à l'entrée et à la sortie, ainsi que de calculer les indices de saturation minéralogique. Le bilan des éléments entrant et sortant du drain permet également de tracer un portrait des éléments précipitant dans les drains. De plus, les travaux d'exhumation effectués en 2004 ont permis une caractérisation minéralogique et chimique des précipités entourant les fragments dolomitiques composant les drains. La comparaison de ces observations et modélisations permettent de tracer le portrait de la situation chimique des drains dolomitiques Lorraine. Le *Tableau 4.16* présente la synthèse des observations effectuées sur les drains dolomitiques pour les principaux métaux et le soufre. Le cobalt, le cadmium et le chrome ont été exclus car les concentrations mesurées sont faibles.

Il existe une bonne cohérence entre les observations pour le fer et le soufre. Les concentrations en fer à la sortie des drains sont inférieures à celles mesurées dans le DMA, la modélisation des indices de saturation minéralogique suggère la précipitation de lépidocrocite et de goethite et ces deux minéraux ont été observés sous forme de précipité entourant les fragments dolomitiques lors de l'exhumation de 2004. Le bilan des métaux suggère d'ailleurs que plus de 90 % du fer est retenu dans le Dol-1 en 2003. Le soufre démontre la même cohérence car il y a du soufre retenu dans les trois drains. Les indices de saturation suggèrent la précipitation de gypse et ce minéral est observé entourant les fragments de dolomite. Le calcul du bilan suggère d'ailleurs que jusqu'à 80 % de cet élément est retenu dans le Dol-1, Dol-2 et Dol-3.

L'aluminium montre une bonne cohérence dans les observations à l'exception de la présence de précipité. Par contre, il faut se rappeler que seuls les minéraux bien cristallisés peuvent être détectés au DRX et que le MEB ne permet que l'observation ponctuelle de minéraux et que certains d'entre eux peuvent ne pas être détectés même s'ils sont présents dans les échantillons. Les concentrations en nickel, zinc et manganèse diminuent entre l'entrée et la sortie des drains et les bilans suggèrent qu'ils précipitent habituellement dans les drains. Par contre, les indices de saturation et la caractérisation minéralogique de 2004 ne permettent pas de confirmer la précipités de Fe ou la dolomite pourraient expliquer la rétention de ces métaux dans le système de traitement.

Le cas des métaux générés lors de la dissolution de la dolomite est particulier. Les drains produisent habituellement du calcium. Par contre, du gypse a été observé enrobant les fragments dolomitiques lors de l'exhumation. Il y a peu ou pas de magnésium sortant des drains, mais à de rares exceptions les indices de saturation minéralogique suggèrent que ce métal ne précipite pas. D'ailleurs, aucun minéral secondaire contenant du magnésium n'a été observé lors de l'exhumation. Le *Tableau 4.16* permet également de comparer l'efficacité de drains entre eux. Ainsi, le Dol-1 est celui où les concentrations mesurées à la sortie sont les plus faibles et il est, par le fait même, celui retenant le plus les différents métaux et le soufre. À l'opposé, le Dol-3 retient moins les métaux et le soufre et il y a même relargage du zinc. À l'exception de 2002, ce dernier drain a un bilan négatif en calcium. Des observations de terrain montrent que du DMA s'écoule à la surface du Dol-3, ce qui suggère que ce dernier est bouché et ne permet plus l'écoulement libre de l'eau à traiter.

Élém	Caract	Dol-1	Dol-2	Dol-3		
	Bilan	Rétention supérieur de 96 % et plus	Rétention de 77 à 89 %	Émission de 2000 à 2002 et rétention en 2003 et 2004		
	Effluent	Concentrations inférieurs à 2 mg/L	Concentrations inférieurs à 2 mg/L	Concentrations passants de 12 à 6 mg/L		
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté		
	ISM	Al(OH)3, Al4(OH)10SO4 et diaspore	Al(OH)3, Al4(OH)10SO4 et diaspore	Al4(OH)10SO4 et diaspore		
	Bilan	Ian Production de calcium par le drain Production de calcium par le drain		Sanf en 2002, le drain ne produit pas de Ca		
Ca	Effluent	500 mg/l et peu d'évolution - supérieur au PO-6	400 mg/L et peu d'évolution - supérieur au PO-6	Passant de 350 à 450 mg/L - habituellement supérieur au PO-6		
	РРТ	Gypse	Gypse	Gypse		
	ISM	Le gypse peut précipiter	Le gypse peut précipiter	Le gypse peut précipiter		
	Bilan	Rétention de 81 à 91 %	Rétention de 19 à 46 %	Rétention de 40 à 67 % du fer		
- Ea	Effluent	Concentrations entre 350 et 900 mg/L	Concentrations passants de 1500 à 3500 mg/L $$	Concentrations passants de 2000 à 4500 mg/L		
ге	РРТ	Lépidocrocite ?, Goethite et Jarosite	Lépidocrocite et Goethite	Lépidocrocite ?, Goethite et Jarosite ?		
	ISM	Goethite, lépidocrocite et sidérite	Goethite et Lépidocrocite	Goethite et Lépidocrocite		
	Bilan	Rétention sanf en 2004	Production sanf en 2001	Rétention sauf en 2004		
Ma	Effluent	Concentrations passant de 230 à 100 mg/L	Concentrations passant de 350 à 75 mg/L	Concentrations passant de 350 à 120 mg/L		
Ivig	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté		
	ISM	MgFe2O4 en 2000 et 2006	Nil	Nil		
Mn	Bilan	Rétention de 48 à 58 %	Rétention de 10 à 24 %	Rétention de 18 à 38 %		
	Effluent	Concentrations passant de 10 à 6 mg/L	Concentrations avoisinants 14 mg/L	Concentrations entre 8 et 16 mg/L		

Tableau 4.16 : Synthèse des observations des drains dolomitiques Lorraine

Élém	Caract	Dol-1	Dol-2	Dol-3		
Mn	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté		
	ISM	Rhodocrosite à -1 et plus ?	Nil	Nil		
	Bilan	IanRétention de 96 à 98 %Rétention de 70 à 78 %		Rétention de 35 à 52 % sauf en 2000		
NI	Effluent	Concentrations iuférieurs à 0,5 mg/L	Concentrations passants de 4 à 0,5 mg/L	Concentrations avoisinant 1 mg/L		
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté		
	ISM	Nil	Nil	Nil		
	Bilan	Rétention de 58 à 80 %	Rétention de 10 à 40 %	Rétention de 37 à 61 %		
	Effluent	Concentrations avoisinant 900 mg/L	Concentrations passant de 1000 à 2000 mg/L	Concentrations passant de 1000 à 2000 mg/L		
	РРТ	Gypse, ettringite ? Et jarosite	Gypse et jarosite ?	Gypse et jarosite ?		
	ISM	Gypse	Gypse	Gypse		
	Bilan	Rétention de 83 à 92 %	Rétention de 52 à 89 %	Production sauf en 2003		
Zn	Effluent	Concentrations inférieures à 0,2 mg/L	Concentrations iuférieures à 0,5 mg/L	Concentrations entre 0,5 et 1,2 mg/L		
	PPT	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté		
	ISM	Nil	Nil	Nil		

CHAPITRE V

ESSAIS EN LABORATOIRE DE DRAINS ANOXIQUES ET OXIQUES DOLIMITIQUES À L'AIDE D'UN MODÈLE DE MOYENNE DIMENSION

Comme il a été vu dans le chapitre consacré à la revue de littérature, il existe une importante lacune au niveau de la dimension des modèles physiques permettant de simuler un drain anoxique calcaire (DAC) et un drain oxique calcaire (DOC) en laboratoire. Des modèles de petite dimension (moins de 20 litres) sont habituellement utilisés lors des essais statiques ou avec circulation. Par la suite, à l'aide des résultats obtenus lors des essais de petite dimension, des systèmes de traitement pleine grandeur sont conçus. Il semble donc manquer une étape entre les essais de petite dimension et la mise en place de drains calcaires sur le terrain. C'est pourquoi les essais de drains calcaires effectués dans le cadre de nos travaux ont été réalisés à l'aide d'un modèle physique de moyenne dimension (voir chapitre 3 pour la description détaillée du modèle). À notre connaissance, aucun modèle de ce type n'a été utilisé afin de vérifier l'efficacité des DAC et des DOC en laboratoire.

5.1 Problématique

Dans ce chapitre, les termes drain anoxique calcaire (DAC) et drain oxique calcaire (DOC) ne sont pas employés ici dans leur sens strict et ce, pour deux raisons : 1) la pierre dolomitique utilisée n'est pas un calcaire (roche sédimentaire composée majoritairement d'un carbonate de calcium, la calcite) mais plutôt une dolomie (roche sédimentaire composée majoritairement de dolomite, un carbonate de calcium et de magnésium) et 2) les termes oxiques et anoxiques font référence à la concentration d'oxygène dissous dans le DMA. Pour qu'un système soit dit anoxique, le DMA à traiter doit contenir moins de 2 mg/l d'oxygène (Hedin et Nairn, 1992). Brodie *et al.* (1991) suggèrent d'utiliser le potentiel d'oxydoréduction afin de déterminer si le DMA est oxique ou non. Des valeurs de Eh négatives indiquent un DMA pouvant être traité avec un système anoxique. Comme nous le verrons plus loin, les

valeurs de Eh mesurées dans le DMA sont nettement positives, ce qui fait du DAC et du DOC simulés en laboratoire des systèmes oxiques.

Après une présentation du DMA traité et des deux types de traitement passifs testés, les essais effectués en laboratoire sont décrits. Les principaux résultats de la qualité géochimique des effluents à la sortie des deux systèmes sont ensuite présentés. Ces résultats sont par la suite comparés à la qualité de l'eau à l'entrée des drains. La modélisation géochimique de ces résultats avant et après traitement permet de déterminer les phases minérales pouvant précipiter dans les systèmes. Afin de bien comprendre les mécanismes de traitement dans les drains dolomitiques, une exhumation des drains a été réalisée à des endroits déterminés. Les principaux résultats découlant de cette exhumation sont également présentés. Enfin, en combinant l'ensemble de l'information, des conclusions quant aux mécanismes de traitement des systèmes testés vont clore ce chapitre.

À noter que les liens entre les résultats en laboratoire et ceux mesurés sur le terrain du site Lorraine ne seront pas discutés ici, mais au chapitre 7 lors de la discussion des résultats.

5.2 Le DMA utilisé

La composition du DMA synthétique utilisé pour les essais de DAC et de DOC s'inspire de celle du puits PO-6 du site Lorraine discuté précédemment. L'année de référence utilisée afin de déterminer la composition du DMA est 2004, soit une année pour laquelle nous avons un suivi régulier de la chimie des puits d'observation et des drains au site Lorraine. Le *Tableau 5.1* présente la moyenne de certains paramètres physico-chimiques du DMA Lorraine pour 2004 ainsi que la composition du DMA synthétique utilisé lors des essais en laboratoire.

On y observe que le pH du DMA synthétique (2,85 pour le DAC) est plus bas que celui prélevé au PO-6 (3,57), alors que la tendance est contraire pour le Eh (534,4 mV pour le DAC versus 473,8 mV pour le PO-6), l'acidité (10 630 mg/l éq CaCO₃ pour le DAC versus 9 502 mg/l éq CaCO₃ dans le PO-6) et la conductivité. La différence la plus importante est observée pour la conductivité où la valeur moyenne du DMA synthétique (10530 μ S/cm dans le DAC) est plus du double de celle mesurée au PO-6 (4686 μ S/cm). Les valeurs des concentrations en Al (6,87 mg/l pour le DAC et 6,43 dans le PO-6), Cr (1,374 mg/l pour le DAC et 1,066 dans le PO-6), Fe (6 950 mg/l pour le DAC et 6 904 dans le PO-6), Mg (84,26

mg/l pour le DAC et 93,44 dans le PO-6), Ni (7,635 mg/l pour le DAC et 5,210 dans le PO-6), Pb (0,428 mg/l pour le DAC et 0,488 dans le PO-6) et S (4 924 mg/l pour le DAC et 4 254 dans le PO-6) dans le DMA synthétique sont relativement similaires à celles mesurées dans le PO-6, alors que celles du Cd (2,872 mg/l pour le DAC et 0,405 dans le PO-6), du Co (0,589 mg/l pour le DAC et 0,071 dans le PO-6), du Mn (63,10 mg/l pour le DAC et 17,28 dans le PO-6) et du Zn (18,38 mg/l pour le DAC et 0,82 dans le PO-6) sont nettement plus grandes dans le DMA synthétique. Pour ces quatre derniers métaux, les concentrations ont été exagérées afin de bien faire ressortir les capacités de rétention des métaux dans les systèmes de traitement. La calcium n'a pas été ajouté au DMA synthétique lors de sa fabrication, ce qui explique les plus faibles concentrations mesurées. Les différences de concentrations en éléments entre le DMA utilisé pour le DAC et celui utilisé pour le DAC à 67,0 mg/l dans le DOC. Cette augmentation, non désirée, est attribuable à une erreur humaine.

		pН	Cond	Eh	Acid	Alcal	Al	Ca	Cd	Co
			µS/cm	mV	mg/l e	q CaCO ₃	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
PO-6	Moyenne	3,57	4686	473,8	9502	<1	6,43	387,00	0,405	0,071
PO-6	Écart type	0,21	1731	33,0	1004	0	2,77	19,35	0,298	0,010
DAC	Moyenne	2,85	10530	534,4	10630	<1	6,87	52,97	2,872	0,589
DAC	Écart type	0,07	772	6,9	923	0	0,17	2,20	0,080	0,074
DOC	Moyenne	2,96	9699	543,2	-	-	6,82	53,21	2,770	0,628
DOC	Écart type	0,06	1581	6,8	-	-	1,08	3,77	0,544	0,135
		Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn	
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
PO-6	Moyenne	1,066	6904	93,44	17,28	5,210	0,488	4254	0,82	
PO-6	Écart type	0,439	648	22,61	1,73	1,048	0,038	475	0,25	
DAC	Moyenne	1,374	6950	84,26	63,10	7,635	0,428	4924	18,38	
DAC	Écart type	0,239	677	8,32	2,72	0,565	0,156	479	9,78	
DOC	Moyenne	1,586	6656	82,70	53,25	7,488	0,540	4757	66,96	
DOC	Écart type	0,517	1478	27,51	11,75	2,566	0,136	1031	20,44	

Tableau 5.1 : Paramètres et composition du DMA utilisé pour les essais DAC et DOC. La composition du PO-6 du site Lorraine a été ajoutée pour comparaison

5.3 Le DAC

5.3.1 Description

Le modèle physique décrit précédemment a été utilisé afin de simuler en laboratoire un drain anoxique calcaire (DAC) et un drain oxique calcaire (DOC). Pour ce faire, le modèle physique a été divisé en trois sections. La *Figure 5.1* montre un schéma du modèle illustrant la configuration utilisée. L'entrée du DMA est située à la base de l'un des côtés du modèle, alors que l'évacuation du DMA traité se fait près de la limite supérieure du modèle à l'autre extrémité. Afin de favoriser une certaine homogénéisation du DMA avant son contact avec le système de traitement, un compartiment de 369 litres a été aménagé à l'entrée du modèle. Le compartiment de 154 l situé à la sortie du modèle vise à éviter de boucher le tuyau de sortie par les précipités en permettant une décantation de ces derniers. Le compartiment principal de 2 100 litres contient le matériau utilisé dans ce système de traitement.



Figure 5.1 : Schéma représentant la configuration du modèle physique utilisé lors des essais de DOC et de DAC



Figure 5.2 : Photographie du modèle physique après son remplissage



Figure 5.3 : Photographie du modèle physique avec le couvercle, le coffrage de bois et les sangles

La pierre dolomitique utilisée est celle décrite à la section matériaux et méthodes. Le compartiment principal de 2 100 litres du modèle physique a été complètement rempli de pierre dolomitique. Par la suite, un joint d'étanchéité a été installé et le couvercle du modèle a été mis en place et boulonné. La *Figure 5.2* illustre le remplissage du modèle, alors que le modèle fermé et prêt à opérer est présenté à la *Figure 5.3*. Sur cette dernière image, il est possible de voir qu'un coffrage de bois et des sangles ont été ajoutés au modèle afin d'empêcher le couvercle de gondoler et ainsi briser le joint d'étanchéité.

5.3.2 Paramètres d'opération

Comme l'essai DAC visait à vérifier l'efficacité d'un tel système de traitement pour différents temps de résidence hydraulique (TRH), trois débits différents de circulation du DMA ont été utilisés. Au départ, le DAC a été opéré avec un débit variant entre 0,098 et 0,12 litre par minute. Par la suite, le débit a été diminué de moitié (0,047 l/min), puis doublé (0,185 l/min) avant de revenir à un débit s'avoisinant à celui du départ (0,088 l/min). Les changements de TRH ont été effectués lorsque les paramètres mesurées étaient stables depuis plus de 20 jours (pseudo équilibre). Le *Tablecau 5.2* présente les différents débits et TRH pour différentes périodes de temps. Le TRH a été calculé en tenant compte de la partie active du modèle seulement et d'une porosité de 44 % correspondant à l'espace entre les fragments de pierre dolomitique. La porosité a été calculée à partir du volume d'eau ajoutée dans le modèle lors du remplissage initial en excluant les volumes d'eau des compartiments vides et en tenant compte du volume des colonnes et des structures en bois insérées dans le modèle. Le TRH a été vérifié à l'aide de deux tests de traceur au NaCl en mesurant les augmentations de conductivité électrique à la sortie du modèle.

Du jour	Au jour	Débit (l/min)	TRH (h)
1	13	0,12	128
14	36	0	-
37	87	0,10	153
88	109	0,098	156
110	144	0,047	326
145	158	0,185	83
159	174	0,088	174

Tableau 5.2 : Débits et temps de résidence hydraulique utilisés lors de l'essai DAC

5.3.3 Suivi hydrogéochimique

La section suivante présente les résultats d'analyse de différents paramètres et certaines concentrations d'éléments mesurés sur des échantillons prélevés lors de l'essai de DAC.

Comme pour les échantillons prélevés sur le site Lorraine, certaines variations des paramètres physico-chimiques et des concentrations en éléments peuvent être en partie attribuées aux fortes concentrations en fer et en soufre ainsi qu'aux faibles pH mesurés dans le DMA, dans les colonnes et à la sortie du système de traitement. Les échantillons liquides étaient réfrigérés immédiatement après l'échantillonnage, mais il s'écoulait parfois quelques jours avant que les échantillons soient filtrés et acidifiés.

Une source importante de bruit analytique est la dérive instrumentale des sondes *in situ* (placées dans le modèle) entre deux calibrations. Les sondes étaient calibrées toutes les fois que du nouveau DMA était fabriqué, soit à toutes les semaines. Lorsque le débit était plus faible (0,047 l/min) et que le réservoir de DMA se vidait plus lentement, la calibration des sondes a été faite aux deux semaines. Comme il sera vu plus loin, c'est pour cette période que les sondes de pH et de conductivité montrent les plus grandes variations en escalier. Afin de diminuer l'importance de ces variations sur les graphiques, les moyennes journalières des mesures sont présentées. Les valeurs manifestement erronées n'ont pas été utilisées. Une valeur a été jugée erronée lorsque l'écart type des valeurs mesurées dans une journée correspondait à plus de 25 % de la valeur moyenne de cette même journée.

Dans cette section, les tendances générales observées pour les principaux paramètres ainsi que pour certains métaux et autres éléments chimiques importants à caractériser lors de la détermination de l'efficacité du DAC sont présentées. Afin de démontrer les changements intervenus dans la composition du DMA avant et après traitement, deux types de graphiques sont utilisés. Le premier type consiste à présenter les valeurs mesurées en fonction du temps pour le DMA et à la sortie du DAC. Ces graphiques permettent de visualiser les variations en fonction du temps, pour différents temps de séjour hydraulique. Pour le deuxième type de graphiques, les valeurs mesurées à l'intérieur des colonnes sont présentées afin de déterminer l'efficacité du traitement tout au long du DAC.

5.3.3.1 Acidité, alcalinité, pH, Eh et conductivité

Les figures 5.4A à 5.4D présentent les variations d'acidité, de pH, de Eh et de conductivité en fonction du temps en différents points de mesure et d'échantillonnage à l'intérieur du DAC. Étant donné que les valeurs d'alcalinité à la sortie du DAC étaient toujours inférieures à 1 mg/l d'équivalent CaCO₃, aucun graphique n'est présenté ici.

Pour l'alcalinité, seules les valeurs mesurées dans les échantillons prélevés dans le DMA et à la sortie du DAC sont présentées. Pour les trois autres paramètres, les valeurs mesurées sur des échantillons de DMA ainsi que les résultats des mesures *in situ* sont présentés.

Acidité

Les valeurs d'acidité en fonction du temps sont présentées à la Figure 5.4A. L'acidité du DMA a subi des fluctuations importantes tout au long de l'essai. Ainsi, quelques valeurs inférieures à 9 000 mg/l d'équivalent CaCO₃ et une autre supérieure à 13 000 mg/l d'équivalent CaCO₃ ont été mesurées. Par contre, la plupart des valeurs se situe entre 10 000 et 12 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. Ce graphique montre également qu'après une dizaine de jours, les valeurs d'acidité mesurées à la sortie et à l'entrée du DAC sont similaires. Pour la période s'étendant de 80 à 140 jours, les valeurs d'acidité à la sortie sont nettement supérieures à celles du DMA. Par la suite, et jusqu'à la fin de l'essai, les mesures se confondent à nouveau. On ne voit donc aucun effet significatif du traitement sur ce paramètre.

pН

Les valeurs de pH mesurées en laboratoire dans le DMA ainsi que celles mesurées par des sondes *in situ* sont présentées à la Figure 5.1B. Comme il a été montré précédemment, le pH du DMA a peu varié tout au long de l'essai, car la moyenne des mesures a été de 2,85 alors que l'écart type était de 0,07. Par contre, les mesures de pH enregistrées après 45, 105 et 165 cm dans la partie active du DAC montrent d'importantes variations. La tendance générale observée est que les valeurs de pH augmentent entre le compartiment d'échantillonnage situé à 45 cm et celui à 105 cm. Les valeurs maximales de pH sont habituellement mesurées dans le compartiment situé près de la fin du système de traitement, soit à 165 cm. Le pH passe donc de 2,85 dans le DMA à des valeurs se situant entre 4,8 et 5,4 dans le dernier

compartiment. Si l'on fait abstraction du bruit, les valeurs mesurées à 165 cm sont plus élevées lorsque le temps de résidence hydraulique est le plus élevé (326 h). Par contre, les valeurs mesurées pour les temps de résidence se situant entre 83 et 174 h montrent peu de variation entre l'entrée et la sortie.

Eh

Les valeurs de Eh mesurées dans le DMA en laboratoire et celles mesurées par des sondes in situ sont présentées à la Figure 5.4C. Tout comme le pH, le Eh du DMA a peu varié pour l'ensemble de la période d'essai. Pour cette période, la valeur moyenne du Eh était de 534,4 mV et l'écart type de 6,9 mV. Les valeurs mesurées dans les différents compartiments d'échantillonnage sont nettement inférieures à celles du DMA. Les valeurs de Eh les plus faibles sont habituellement mesurées dans le compartiment situé à 105 cm, alors que les valeurs de celui situé à 45 cm sont légèrement inférieures à celles du dernier (165 cm). Les valeurs de Eh ont continuellement augmenté entre les jours 35 et 87 pour ensuite se stabiliser. Lorsque le débit a été diminué, le Eh a baissé dans l'ensemble des compartiments pour augmenter à nouveau avec un débit plus grand. Les plus importantes variations de Eh entre les trois compartiments sont observées lorsque le TRH est le plus grand, mais c'est alors dans le compartiment situé à 45 cm que l'on observe les plus faibles valeurs de Eh (65 à 100 mV). Si l'on ne tient compte que des mesures de Eh dans le dernier compartiment pour les jours 110 à 177, on peut également observer que ce paramètre évolue en fonction du temps de résidence. Pour un TRH de 326 heures, les valeurs de Eh se situent entre 45 et 170 mV pour augmenter à près de 200 mV lorsque le TRH diminue à 83 heures et pour redescendre lorsque ce dernier augmente à 174 heures.

Conductivité

Les valeurs de conductivité mesurées en laboratoire sur des échantillons de DMA et celles mesurées *in situ* dans trois compartiments sont présentées à la Figure 5.4D. Les valeurs de conductivité mesurées sur des échantillons de DMA présentent une plus grande variation que celles du pH et du Eh. La conductivité moyenne du DMA est de 10 530 μ S/cm alors que l'écart type est de 772 μ S/cm. Les valeurs de conductivité mesurées dans les trois compartiments montrent d'importantes variations ne pouvant être liées à leur position dans le DAC ou au débit. Cela suggère que la dérive instrumentale de ces sondes entre deux

calibrations est importante, ce qui amène à se questionner sur la reproductibilité des mesures. Malgré cela, tout suggère que la conductivité du liquide augmente lors de son séjour dans le DAC. Les valeurs mesurées dans les trois colonnes dépassent habituellement 16 000 μ S/cm, soit une augmentation de près de 5 500 μ S/cm. Cette augmentation de la conductivité peut être attribuée à l'ajout d'ions dans le DMA lors de la dissolution de la pierre dolomitique.



Figure 5.4 : Variations de l'acidité, du pH, du Eh et de la conductivité à l'intérieur du DAC et dans le DMA

5.3.3.2 Ca, Mg, S et métaux dans le DMA et à la sortie du DAC

Les figures 5.5A à 5.5D présentent les variations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al en fonction du temps. Les valeurs présentées sont celles mesurées dans le DMA et à la sortie du système de traitement tout au long de l'essai. Seuls les éléments présentant des variations visibles sont présentés ici. Les tableaux présentant l'ensemble des résultats se retrouvent à l'*Annexe D*.

Ca et Mg

Les valeurs des concentrations en Ca et en Mg mesurées en laboratoire sur des échantillons de DMA et de l'effluent sont présentées à la *Figure 5.5A*. Le calcium et le magnésium sont des éléments ajoutés au DMA traité lors de la dissolution de la dolomite (CaMg(CO₃)₂). Cette dernière est le minéral le plus abondant de la pierre dolomitique utilisée dans le DAC. Les contenus en Ca et en Mg du DMA varient peu tout au long de l'essai. Comme aucun calcium n'a été ajouté lors de la fabrication du DMA, la valeur moyenne de 52,97 mg/l (écart type de 2,2 mg/l) mesurée représente le contenu en Ca de l'eau potable de la ville de Rouyn-Noranda. Le contenu en magnésium du DMA a été en moyenne de 84,26 mg/l (écart type de 8,32).

La concentration en calcium à la sortie a augmenté rapidement et à l'arrêt de l'essai en modèle elle atteignait plus de 200 mg/l. Elle s'est par la suite stabilisée entre 165 et 180 mg/l pour des TRH se situant entre 153 et 156 h. Lorsque le TRH a été augmenté à 326 h, la concentration en calcium a dépassée 200 mg/l alors que des valeurs inférieures à 165 mg/l sont mesurées pour un TRH de 83 h.

Contrairement à celle du Ca, la concentration en Mg du DMA n'a pas augmenté à la suite de l'arrêt de l'essai en modèle. Elle est demeurée stable autour de 150 mg/l pour des temps de résidence hydraulique se situant entre 153 et 156 h. Lorsque le TRH est augmenté à 326 heures, la concentration en magnésium à la sortie dépasse 165 mg/l et elle redescend lorsque le TRH passe à 83 h.

Fe et S

Le fer est le métal le plus abondant dans le DMA synthétique utilisé pour l'essai. Les variations de concentration en fonction du temps de ces deux éléments sont présentées à la *Figure 5.5B*. D'importantes variations des concentrations de ce métal sont observées. Ainsi, la concentration en fer dans le DMA se situe habituellement entre 5 690 et 8 100 mg/l. Les

variations des concentrations peuvent être expliquées par les importantes quantités de sulfates de fer ajoutées lors de la fabrication du DMA et à la mise en solution parfois difficile de ce sel. Le sel utilisé avait tendance à former des blocs solides de plusieurs centaines de grammes. Dans les deux premières semaines, ces blocs étaient mis dans la cuve et le mélange agité jusqu'à dissolution apparente des sels. Cela peut expliquer les variations mesurées pour cette période. Par la suite, les agglomérats de sel ont été ramenés à un diamètre inférieur à 2 cm, ce qui favorisait la dissolution des sulfates et explique les plus faibles variations observées après le jour 35. Les baisses de concentration observées autour du jour 100 et les hausses mesurées à partir du jour 145 peuvent également être attribuées à des erreurs humaines (masses mesurées). Les concentrations de fer mesurées à la sortie du DAC suivent les concentrations de ce métal dans le DMA. Même si l'on peut observer à plusieurs endroits des concentrations en fer de l'effluent supérieures à celles du DMA, la tendance générale suggère que du fer est retenu partiellement dans le système de traitement.

Les sels utilisés lors de la fabrication du DMA sont des sulfates et le plus abondant est le sulfate de fer. Les variations des concentrations en soufre du DMA devraient donc suivre celles du fer, ce qui est le cas. Les concentrations en soufre à l'effluent sont, à de rares exceptions, inférieures à celles mesurées dans le DMA. Cela suggère qu'il y a rétention d'une partie du soufre dans le système de traitement.

Pb, Cr et Al

Les valeurs des concentrations en Pb et en Cr mesurées en laboratoire sur des échantillons de DMA et de l'effluent sont présentées à la *Figure 5.5C*, celles de Al le sont à la *Figure 5.5D*. Les concentrations en plomb du DMA étaient comprises entre 0,15 et 0,35 mg/l jusqu'au jour 60. Par la suite, la concentration en plomb a été augmentée aux environs de 0,5 mg/l afin que les variations soient plus facilement observables. Jusqu'au jour 60, la concentration en plomb de l'effluent du DAC était sous la limite de détection de l'appareil. Par la suite, elle se situait entre 0,15 et 0,4 mg/l. Les valeurs en plomb mesurées à la sortie du DAC sont systématiquement inférieures aux concentrations mesurées dans le DMA. La concentration en plomb a tendance à augmenter à la sortie pour le TRH le plus élevé (326 h), mais on peut noter que la concentration en plomb du DMA est également plus importante pour la période correspondant à ce TRH.

Les concentrations en Cr du DMA ont connu des variations tout au long de l'essai. Jusqu'au jour 115, la concentration en chrome se situait entre 1 et 1,5 mg/l. Pour le reste de l'essai, elle se situait entre 1,5 et 1,8 mg/l. Les concentrations en chrome mesurées à l'effluent ont été très faibles tout au long de l'essai. À de rares exceptions, elles étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil.

La concentration en Al du DMA a peu varié au cours de l'essai comme le suggère l'écart type de 0,17 pour une valeur moyenne de 6,87 mg/l. Les concentrations en Al mesurées à la sortie du DAC sont faibles, elles sont habituellement inférieures à 0,25 mg/l. Le TRH semble avoir une importance dans la rétention du Al, car lorsque le TRH est de 326 h la concentration en ce métal est habituellement sous la limite de détection. Par contre, pour un TRH de 83 h les concentrations montent parfois au-dessus de 0,25 mg/l.



Figure 5.5 : Variations des concentrations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al en fonction du temps pour le DMA et l'effluent du DAC

5.3.3.3 Évolution de l'acidité et des concentrations en Ca, Mg, S et métaux durant le traitement

Du jour 96 au jour 108 (débit de 0,098 l/min), 6 échantillons liquides ont été prélevés dans le DMA, dans les 4 compartiments d'échantillonnage ainsi qu'à la sortie du DAC pour une analyse complète. Les résultats de ces analyses sont présentés ci-dessous. Afin de faire ressortir le lien entre le temps de résidence hydraulique et les différents paramètres, le temps de séjour dans la partie traitante du système (calculé à l'aide de la porosité), le volume de pierre dolomitique traversé et le débit sont indiqués sur les différents graphiques. Comme les résultats des analyses de pH, de Eh et de conductivité dans les colonnes et le DMA ont été présentés précédemment, ils ne le seront pas ici. L'ensemble des résultats se retrouve à l'*Annexe D*.

Acidité

La *Figure 5.6* présente les résultats de mesure de l'acidité dans le DMA ainsi que dans les colonnes. Au cours de la période d'étude, 5 échantillons ont été analysés pour le DMA et à la sortie du DAC. Par contre, seulement 1 échantillon par compartiment a été analysé pour la même période. L'acidité du DMA (8 700 à 10 900 mg/l d'équivalent CaCO₃) est plus faible que celle mesurée dans les compartiments et à la sortie du DAC (9 900 à 11 500 mg/l d'équivalent CaCO₃). L'acidité semble augmenter dans le premier compartiment du DAC et diminuer par la suite. C'est à la sortie du système de traitement que les plus grandes valeurs d'acidité sont mesurées.

Ca et Mg

La *Figure 5.7A* présente les résultats des mesures de concentration du Ca et du Mg dans le DMA ainsi que dans les colonnes et à la sortie du DAC. Le Ca et le Mg montrent des comportements similaires. Dès le premier compartiment, les concentrations de ces deux éléments atteignent presque les valeurs maximales mesurées (162 à 178 mg/l de Ca et 147 à 160 mg/l de Mg). Par la suite, ces concentrations augmentent très légèrement pour atteindre leur maximum à la sortie (168 à 193 mg/l de Ca et 146 à 165 mg/l de Mg).



Figure 5.6 : Variations de l'acidité en fonction de la distance dans le DAC pour le DMA, les colonnes et l'effluent du DAC

Fe et S

Les variations des concentrations en Fe total et S total en solution sont présentées à la *Figure* 5.7B. Les concentrations en fer et en soufre du DMA sont légèrement inférieures à celles mesurées dans les trois compartiments ainsi qu'à la sortie du DAC. On peut remarquer que pour la période d'échantillonnage, les concentrations en Fe et en S du DMA sont nettement inférieures aux valeurs moyennes mesurées dans les échantillons prélevés pour l'ensemble de l'essai. Les concentrations de ces deux éléments semblent peu évoluer tout au long du drain.



Figure 5.7 : Variations des concentrations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al pour le DMA, les compartiments et l'effluent

Pb, Cr et Al

Les résultats des analyses des concentrations en Pb et en Cr sont présentés à la *Figure 5.7C*, alors que ceux de Al le sont à la *Figure 5.7D*. Pour ces trois métaux, on peut observer une baisse significative des concentrations dès la première colonne (0,193 à 0,253 mg/l de Pb, 0,056 à 1,12 mg/l de Al et Cr<0,003 mg/l). Par la suite, les concentrations mesurées restent stables (Cr<0,003 mg/l) puis diminuent très légèrement pour atteindre à la sortie 0,161 à 0,233 mg/l de Pb et 0 à 1,03 mg/l de Al).

Comme nous avons pu le voir dans cette section, dès le compartiment d'échantillonnage situé à 45 cm la capacité de traitement maximale du DAC est obtenue. Il faut se rappeler qu'habituellement dans les DAC un temps de résidence hydraulique (TRH) de 15 h est nécessaire afin d'atteindre la production d'alcalinité optimale. D'après nos calculs, le compartiment situé à 45 cm correspond à un TRH de 33 h, soit plus du double du TRH optimal des DAC.

5.3.4 Suivi des concentrations en CO₂ dans les tubes du DAC

Afin de vérifier l'étanchéité au gaz du système de traitement, les concentrations en CO_2 , O_2 et N_2 ont été mesurées dans la partie non immergée des quatre colonnes d'échantillonnage. La *Figure 5.8* présente les concentrations en pourcentage volumique du CO_2 et de O_2 pour les quatre compartiments entre les jours 103 et 129. Deux temps de résidence ont été vérifiés, soit 156 h et 326 h. La concentration en CO_2 de l'air du laboratoire est inférieure à 0,05 % v/v. Les plus fortes concentrations en CO_2 sont mesurées dans les deux dernières colonnes (0,91 à 2,1 % pour celle à 105 cm et 0,81 à 2,03 % pour celle à 165 cm). Un plus long TRH semble favoriser de plus fortes concentrations de CO_2 dans le gaz contenu dans la partie supérieure des quatre colonnes. Les concentration de ce gaz dans l'air ambiant. Par contre, la plus forte concentration mesurée lors de l'essai est d'un facteur de quatre inférieur à ce qui a été mesuré dans la partie non saturée du Dol-1 à l'automne 2005. Même si elles varient peu, les concentrations en O_2 suivent des tendances inverses à celles du CO_2 . Les concentrations en O_2 supérieures à 21 % suggèrent que le modèle n'est pas complètement étanche aux gaz. Étant donné que les compartiments d'échantillonnage doivent être ouverts



afin de nettoyer les sondes, il y a renouvellement de l'air dans ces derniers toutes les semaines.

Figure 5.8 : Variation du pourcentage volumique du CO_2 et de O_2 dans le gaz de la partie supérieure des quatre compartiments d'échantillonnage

5.4 Le DOC

5.4.1 Description

Le drain oxique calcaire (DOC) a été simulé en laboratoire en utilisant la même pierre dolomite que celle utilisée lors de l'essai DAC (le DAC a été transformé en DOC à la fin du test présenté à la section précédente). Le modèle physique était également divisé en trois sections comme illustré à la *Figure 5.1*. L'entrée du DMA est située à la même position à la base de l'un des côtés du modèle, mais la sortie permettant l'évacuation du DMA traité a été abaissée de 30 cm afin de favoriser un plus grand contact entre l'air et le DMA. Cette modification de la configuration a ramené le volume efficace du système de traitement à moins de 60 % de celui du DAC, soit 1 243 litres.

5.4.2 Paramètres d'opération

Un seul débit a été utilisé pour l'essai DOC, soit 0,09 l/min. Cette valeur est près de celle utilisée pour la plus grande partie de l'essai DAC. Par contre, étant donné le volume utile du système de traitement beaucoup plus faible pour le présent essai, le temps de résidence hydraulique est de 101 heures. Le TRH a été calculé pour la partie traitante du modèle seulement et une porosité de 44 % a été utilisée pour ce calcul.

5.4.3 Suivi hydrogéochimique

La section suivante présente les résultats d'analyse de différents paramètres et certaines concentrations d'éléments mesurés en laboratoire sur des échantillons prélevés lors de l'essai de DOC en laboratoire.

Par contre, comme ces conditions ont prévalu tout au long de l'essai, nous estimons que les données peuvent tout de même être comparées entre elles.

Une autre source importante d'erreur est le bruit analytique causé par la dérive instrumentale des sondes *in situ* entre deux calibrations. Les sondes étaient calibrées à toutes les fois que du nouveau DMA était fabriqué, soit à toutes les semaines. Afin de diminuer l'importance de ces variations sur les graphiques, les moyennes journalières des mesures sont présentées. Lorsque l'écart type journalier est supérieur à 25 % de la moyenne, les mesures n'apparaissent pas sur

les graphiques.

Cette section présente les tendances générales observées pour les principaux paramètres ainsi que pour certains métaux et autres éléments chimiques importants à caractériser lors de la détermination de l'efficacité du DAC. Afin de démontrer les changements intervenus dans la composition du DMA avant et après traitement, les valeurs mesurées pour le DMA et la sortie du DAC sont présentées.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats du DOC, les valeurs des différents paramètres mesurés pour ce dernier seront comparées aux résultats du DAC. Les données du DAC apparaissent donc sur l'ensemble des graphiques. Afin de ne pas surcharger les figures et tout de même faire ressortir certaines tendances, les résultats du DOC sont représentés par des symboles vides, de petites dimensions, reliés entre eux par un trait pointillé fin.

Étant donné que le compartiment d'échantillonnage situé à 105 cm a été accidentellement arraché lors de l'ouverture du modèle, il n'y a pas de résultats pour celui-ci.

5.4.3.1 Acidité, alcalinité, pH, Eh et conductivité

Les figures 5.9A à 5.9D présentent les variations d'acidité, de pH, de Eh et de conductivité en fonction du temps en différents points de mesure et d'échantillonnage à l'intérieur du DOC. Étant donné que les valeurs d'alcalinité à la sotie du DAC étaient toujours inférieures à 1 mg/l d'équivalent CaCO₃, elles n'ont pas été mesurées dans le DOC.

Pour l'acidité, seules les valeurs mesurées dans les échantillons prélevés dans le DMA et à la sortie du DAC sont présentées. Pour les trois autres paramètres, les valeurs mesurées sur des échantillons de DMA ainsi que les résultats des mesures *in situ* sont présentés.

Acidité

Les valeurs d'acidité en fonction du temps sont présentées à la *Figure 5.9A*. Étant donné que les valeurs d'acidité ont peu varié lors de l'essai DOC, ce paramètre n'a été mesuré qu'une fois dans le DAC. La valeur d'acidité mesurée à la sortie après 35 jours d'opération du DOC reste dans le même ordre de grandeur que les valeurs mesurées à la sortie du DAC.

pН

Les valeurs de pH mesurées en laboratoire dans le DMA ainsi que celles mesurées par des sondes *in situ* sont présentées à la *Figure 5.9B*. Comme il a été montré précédemment, le pH du DMA pour le DOC a peu varié tout au long de l'essai, car la moyenne des mesures a été de 2,96 alors que l'écart type était de 0,06. Cette moyenne est légèrement supérieure à celle du DMA pour le DAC (2,85). Par contre, les mesures de pH enregistrées après 45 et 165 cm dans le DOC montrent d'importantes variations. Les mesures de pH de la sonde située à 45 cm montrent des variations importantes en forme d'escalier entre les calibrations. Cependant, la tendance générale observée est que les valeurs de pH augmentent entre le DMA, la colonne située à 45 cm et celle à 105 cm. Les valeurs maximales de pH sont habituellement mesurées dans la colonne située près de la fin du système de traitement, soit celle à 165 cm. Le pH passe donc de 2,96 dans le DMA à des valeurs se situant entre 4,7 et 5,2 dans la dernière colonne. Ces valeurs de pH et les variations observées entre l'entrée du modèle (DMA) et la colonne située à 165 cm sont similaires à celles observées dans le DAC.

Eh

Les valeurs de Eh mesurées dans le DMA en laboratoire et celles mesurées par des sondes *in situ* sont présentées à la *Figure 5.9C*. Tout comme le pH, le Eh du DMA a peu varié pour l'ensemble de la période d'essai DOC. Pour cette période, la valeur moyenne du Eh était de 543,2 mV et l'écart type de 6,8 mV. Cette moyenne est légèrement supérieure à celle du DMA pour le DAC (534,4 mV). Les valeurs mesurées dans les deux compartiments sont nettement inférieures à celles du DMA. Les valeurs de Eh les plus faibles sont habituellement du compartiment situé à 165 cm alors que les valeurs de Eh mesurées à 165 cm dans le DOC sont habituellement supérieures à celles mesurées dans le DOC sont habituellement supérieures à celles mesurées pour le même endroit dans le DAC. Elles varient entre 159 et 233 mV dans le DOC alors que dans le DAC

les valeurs se situent généralement entre 127 et 219 mV.

Conductivité

Les valeurs de conductivité mesurées en laboratoire sur des échantillons de DMA et celles mesurées *in situ* dans trois compartiments sont présentées à la *Figure 5.9D*. Les valeurs de conductivité mesurées sur des échantillons de DMA présentent une plus grande variation que celles du pH et du Eh. La conductivité moyenne du DMA est de 9 699 μ S/cm alors que l'écart type est de 1 581 μ S/cm. La valeur moyenne de la conductivité du DMA utilisé pour le DAC était de 10 530 μ S/cm, soit une valeur supérieure à celle du DMA du DOC. Les valeurs de conductivité mesurées dans les deux compartiments montrent d'importantes variations probablement en raison de la dérive instrumentale de ces sondes entre deux calibrations. Malgré cela, tout suggère que la conductivité du liquide augmente lors de son séjour dans le DAC. Les valeurs mesurées dans les compartiments dépassent habituellement 16 000 μ S/cm, soit une augmentation de plus de 6 000 μ S/cm entre le DMA et le système de traitement. Encore une fois, cette augmentation serai attribuable à la dissolution de la dolomite, à la suite du passage du DMA, qui génère des ions Ca et Mg.



Figure 5.9 : Variations de l'acidité, du pH, du Eh et de la conductivité à l'intérieur du DOC et dans le DMA
5.4.3.2 Ca, Mg, S et métaux dans le DMA et à la sortie du DOC

Les figures 5.10A à 5.10D présentent les variations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al en fonction du temps. Les valeurs présentées sont celles mesurées dans le DMA et à la sortie du système de traitement tout au long de l'essai. Seuls les éléments présentant des variations visibles sont présentés ici. Les tableaux présentant l'ensemble des résultats se retrouvent à l'*Annexe E*.

Ca et Mg

Les valeurs des concentrations en Ca et en Mg mesurées en laboratoire sur des échantillons de DMA et de l'effluent sont présentées à la *Figure 5.10A*. Les contenus en Ca du DMA varient peu tout au long de l'essai. Comme aucun calcium n'a été ajouté lors de la fabrication du DMA, la valeur moyenne de 53,21 mg/l (écart type de 3,77 mg/l) est du même ordre que celle du DMA utilisé pour le DAC (52,21 mg/l). Le Mg présente quant à lui d'importantes variations de concentration tout au long de l'essai DOC. Le contenu en magnésium du DMA a été en moyenne de 82,7 mg/l, soit du même ordre que la concentration moyenne de l'essai DAC (84,26). Par contre, l'écart type de 27,51 démontre l'importante variation entre les concentrations.

Les concentrations en calcium mesurées à la sortie du DOC sont nettement supérieures à celles du DMA. Elles se situent entre 140 et 259 mg/l. Par contre, à l'exception de trois mesures, les concentrations en Ca mesurées à la sortie du DOC (environ 150 mg/l) sont supérieures à celles mesurées à la fin du DAC (environ 180 mg/l). Les concentrations en Ca mesurées à la sortie du 30^e jour.

Les concentrations en Mg mesurées à la sortie du DOC montrent de faibles variations. Elles se situent entre 146 et 196 mg/l. Les concentrations en Mg diminuent progressivement à partir du 35^e jour, passant de 196 à 146 mg/l.

Fe et S

Les variations de concentration en fonction du temps du fer et du soufre sont présentées à la *Figure 5.10B*. D'importantes variations des concentrations en Fe et S sont observées dans le DMA du DOC. Les importantes quantités de sulfates de fer ajoutées lors de la fabrication du DMA et à la mise en solution parfois difficile de ce sel peuvent expliquer ces variations. Les baisses de concentration importantes observées au jour 7 peuvent être attribuées à l'erreur

humaine. La concentration moyenne en fer du DMA est de 6 656 mg/l alors que l'écart type est élevé à 1 478 mg/l. Cette concentration est inférieure à la moyenne des valeurs pour le DMA du DAC qui était de 6 950 mg/l et l'écart type de 677 pour ce dernier essai indique une moins grande variation des mesures. Les concentrations de fer mesurées à la sortie du DAC suivent les concentrations de ce métal dans le DMA. Même si l'on peut observer à plusieurs endroits des concentrations en fer de l'effluent supérieures à celles du DMA, la tendance générale suggère que du fer est retenu dans le système de traitement. Les concentrations observées à la sortie du DOC sont plus élevées que celles mesurées à l'effluent du DAC.

La concentration moyenne en soufre du DMA est de 4 757 mg/l, alors que l'écart type est élevé à 1 031 mg/l. Cette concentration est légèrement inférieure à la moyenne des valeurs pour le DMA du DAC qui était de 4 924 mg/l. Par contre, l'écart type de 479 pour l'essai DAC indique une moins grande variation des concentrations. Contrairement à ce qui a été observé lors de l'essai DAC, les concentrations en soufre à la sortie sont habituellement supérieures à celles mesurées dans le DMA. Cela suggère qu'une partie du soufre accumulée dans le système de traitement lors de l'essai DAC est remise en solution.

Pb, Cr et Al

Les valeurs des concentrations en Pb et en Cr mesurées en laboratoire sur des échantillons de DMA et de l'effluent lors de l'essai DOC sont présentées à la *Figure 5.10C*, alors que celles en Al le sont à la *Figure 5.10D*. Les concentrations en plomb du DMA de l'essai DOC sont les mêmes que celles de la fin de l'essai DAC soit une moyenne de 0,540 mg/l. L'écart type de 0,136 montre que les concentrations en Pb varient. La concentration en plomb de l'effluent du DOC se situe entre 0,215 et 0,46 mg/l. Ces valeurs sont nettement inférieures aux concentrations en ce métal présentes dans le DMA. Par contre, les concentrations à la sortie du DOC sont, pour un DMA équivalent, supérieures à celles mesurées à la sortie du DAC.

Les concentrations en Cr du DMA ont connu des variations importantes au début de l'essai, mais à partir du jour 14 elles ont peu varié. La concentration moyenne pour l'ensemble de l'essai est de 1,586 mg/l alors que l'écart type est de 0,517. Cette valeur moyenne est supérieure à celle de la concentration en Cr du DAC qui était de 1,374 mg/l (écart type de 0,239). Les concentrations en chrome mesurées dans le DMA ont été très faibles tout au long

de l'essai. À de rares exceptions, elles étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil. Ces résultats sont similaires à ceux du DAC.

À l'exception d'une valeur au jour 7, la concentration en Al du DMA a peut varié au cours de l'essai, la concentration moyenne de ce métal étant de 6,82 mg/l et l'écart type de 1,08. Cette concentration moyenne pour Al est similaire à celle mesurée pour le DMA du DAC (6,87 mg/l). Les concentrations en Al mesurées à la sortie du DAC sont faibles. Elles sont habituellement inférieures à 0,25 mg/l. Par contre, à partir du 48e jour, trois valeurs supérieures à 0,88 mg/l ont été mesurées. Ces dernières valeurs sont tout de même nettement inférieures à celles mesurées dans le DMA. Les concentrations en Al à la sortie du DAC sont toutes inférieures à 0,25 mg/l pour la période de référence.



Figure 5.10 : Variations des concentrations en Ca, Mg, Fe, S, Pb, Cr et Al en fonction du temps pour le DMA et l'effluent du DOC

5.5 Caractérisation des matériaux du DAC et du DOC

Après 173 jours d'opération, le DAC a été vidé de son DMA et des échantillons ont été prélevés dans les 50 premiers centimètres du système de traitement. La pierre excavée a été par la suite remise en place. Par la suite, le même système a été utilisé afin de simuler un DOC. À la fin de l'essai DOC, le modèle a été vidé de son contenu et des échantillons ont été prélevés à tous les 10 cm verticalement en plusieurs points. Une attention particulière a été portée afin de ne pas prendre d'échantillons dans la zone perturbée lors du prélèvement de pierre dolomitique à la suite de l'essai DAC. Les travaux de caractérisation ont été effectués dans le but de mieux comprendre les mécanismes de traitement du DMA pour le DAC et le DOC.

5.5.1 Échantillonnage du DAC

La *Figure 5.11* présente les 4 points d'échantillonnage du DAC après 173 jours d'opération. En chacun de ces points, 2 kg de pierre dolomitique a été prélevé à tous les 10 cm verticalement. La pierre dolomitique recueillie a par la suite été séchée à l'air libre. Les précipités présents sur la pierre ont été prélevés en plaçant cette dernière sur un tamis de 2 cm superposé à un autre de 1,5 mm. Les fragments ont été agités manuellement afin d'obtenir environ 30 g de passant 1,5 mm. Les résidus grossiers ont été rejetés. La poudre obtenue lors du tamisage a été séchée afin d'être caractérisée. Le *Tableau 5.3* présente le nom, la position ainsi que la profondeur des échantillons prélevés.



Figure 5.11 : Position des points d'échantillonnage des matériaux solides à l'intérieur du DAC

Tableau 5.3 : Liste des échantillons prélevés dans le DAC. Les échantillons dont le nom apparaît en italique gras sont ceux ayant fait l'objet de travaux de caractérisation (DRX et ICP)

Nom de l'échantillon	Position	Profondeur	Nom de l'échantillon	Position	Profondeur
PPT Surf Anox	Composite	Surface			
RP01A-Anox	1	0 à 10 cm	RP03C-Anox	З	20 à 30 cm
RP02A-Anox	2	0 à 10 cm	RP04C-Anox	4	20 à 30 cm
RP03A-Anox	3	0 à 10 cm	RP01D-Anox	1	30 à 40 cm
RP04A-Anox	4	0 à 10 cm	RP02D-Anox	2	30 à 40 cm
RP01B-Anox	1	10 à 20 cm	RP03D-Anox	3	30 à 40 cm
RP02B-Anox	2	10 à 20 cm	RP04D-Anox	4	30 à 40 cm
RP03B-Anox	3	10 à 20 cm	RP01E-Anox	1	40 à 50 cm
RP04B-Anox	4	10 à 20 cm	RP02E-Anox	2	40 à 50 cm
RP01C-Anox	1	20 à 30 cm	RP03E-Anox	3	40 à 50 cm
RP02C-Anox	2	20 à 30 cm	RP04E-Anox	4	40 à 50 cm

Les figures 5.12A à 5.12C présentent quelques phénomènes observés lors de la prise d'échantillons dans le DAC. À la *Figure 5.12A*, on peut voir la mince pellicule rougeâtre présente sur le dessus du DAC. Ce matériau de moins de 1 mm d'épaisseur était parfois collé sur l'intérieur du couvercle du modèle physique. Cette mince pellicule de précipité provient

sans doute de l'évaporation du DMA. La *Figure 5.12B* montre l'aspect de la pierre dolomitique après son utilisation dans le DAC. La couleur du précipité est peu soutenue, car l'on peut tout de même voir la teinte originale de la pierre dolomitique. La *Figure 5.12C* montre l'un des trous creusés afin de prélever un échantillon de pierre dolomitique. L'angle d'environ 60° observé sur les côtés du trou lors de la prise d'échantillons est typique et il explique en partie la raison pour laquelle nous n'avons prélevé des échantillons que jusqu'à 50 cm. Afin d'atteindre le fond du modèle, il aurait fallu le vider complètement.



Figure 5.12 : Photographies prises lors de l'échantillonnage du DAC. En A, mince film de précipité sur le dessus du DAC; en B, aspect de la pierre dolomitique à 10 cm et en C, exemple de trou creusé lors de la prise d'échantillon.

5.5.2 Échantillonnage du DOC

La *Figure 5.13* présente les 10 points d'échantillonnage du DOC. En chacun de ces points, un échantillon composé d'environ 2 kg de pierre dolomitique a été prélevé à tous les 10 cm. L'échantillon était prélevé sur l'ensemble du 10 cm échantillonné. Les échantillons ont été préparés pour caractérisation de la même manière que ceux provenant de l'échantillonnage du DOC. Les points d'échantillonnage ont été choisis afin de ne pas inclure le matériel remanié lors de la prise des échantillons du DAC. Le *Tableau 5.4* présente le nom, la position ainsi que la profondeur des échantillons prélevés.



Figure 5.13 : Points d'échantillonnage dans le DAC

Les figures 5.14A à 5.14C présentent quelques phénomènes observés lors de la prise d'échantillons dans le DOC. À la *Figure 5.14A*, on peut observer l'aspect de la pierre dolomitique à la surface du DOC. Étant donné l'absence de contact entre le couvercle du modèle et le DMA, la mince pellicule rougeâtre présente sur le dessus DAC est ici absente. Par contre, une mince couche de précipité similaire à celui observé sur le dessus du DAC peut être observée à la *Figure 5.14B*. Ce précipité est observé à l'interface de l'air et du DMA à 30 cm de profondeur. La *Figure 5.14C* montre, quant à elle, l'importante épaisseur de précipité rougeâtre observé au fond du compartiment vide situé à l'entrée du modèle physique. Cette couche de précipité a une épaisseur constante de 1,5 cm.

Nom	Position	Prof. (cm)	Nom	Position	Prof. (cm)
PPT In-OX	Réservoir In	Fond	RP-F40-OX	F	40-50
PPT Out-OX	Réservoir Out	Fond	RP-G40-OX	G	40-50
PPT DMA-OX	Réservoir DMA	Fond	RP-H40-OX	Н	40-50
RP-Eau-Air-OX	Composite	32-35	RP-140-0X		40-50
RP-A00-OX	A	0-10	RP-J40-OX	J	40-50
RP-B00-OX	В	0-10	RP-E50-OX	E	50-60
RP-C00-OX	С	0-10	RP-F50-OX	F	50-60
RP-D00-OX	D	0-10	RP-G50-OX	G	50-60
RP-E10-OX	E	10-20	RP-H50-OX	H	50-60
RP-F10-OX	F	10-20	RP-I50-OX		50-60
RP-G10-OX	G	10-20	RP-J50-OX	J	50-60
RP-H10-OX	Н	10-20	RP-E60-OX	Е	60-70
RP-I10-OX	I	10-20	RP-G60-OX	G	60-70
RP-J10-OX	J	10-20	RP-H60-OX	H	60-70
RP-E20-OX	E	20-30	RP-J60-OX	J	60-70
RP-F20-OX	F	20-30	RP-E70-OX	Ш	70-80
RP-G20-OX	G	20-30	RP-G70-OX	G	70-80
RP-H20-OX	H	20-30	RP-H70-OX	H	70-80
RP-120-OX	I	20-30	RP-J70-OX	J	70-80
RP-J20-OX	J	20-30	RP-E80-OX	ш	80-90
RP-E30-OX	E	30-40	RP-G80-OX	G	80-90
RP-F30-OX	F	30-40	RP-H80-OX	Н	80-90
RP-G30-OX	G	30-40	RP-J80-OX	J	80-90
RP-H30-OX	H	30-40	RP-E90-OX	E	90-100
RP-130-OX		30-40	RP-G90-OX	G	90-100
RP-J30-OX	J	30-40	RP-H90-OX	Н	90-100
RP-E40-OX	E	40-50	RP-J90-OX	J	90-100

Tableau 5.4 : Liste des échantillons prélevés dans le DAC. Les noms en italique gars sont ceux des échantillons ayant fait l'objet d'une caractérisation (DRX et ICP)



Figure 5.14 : Photographies prises lors de l'échantillonnage du DOC. En A, absence de film de précipité sur le dessus du DOC; en B, mince film de précipité présent à 30 cm près de l'interface gaz liquide et en C, forte accumulation de précipité dans le réservoir d'entrée.

5.5.3 Caractérisation des minéraux secondaires prélevés dans le DAC et le DOC

Les échantillons prélevés dans le DAC et le DOC ont été caractérisés au laboratoire à l'aide de la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), du diffractomètre aux rayons X (DRX) et du microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDS afin de déterminer la composition chimique et minéralogique du précipité présent à la surface des fragments de pierre dolomitique. La méthode d'échantillonnage utilisée ne permet pas une comparaison de la chimie des échantillons entre eux, car des fragments de pierre dolomitique se détachent lors du tamisage et le pourcentage de ces derniers est variable. Seuls certains rapports d'éléments chimiques et calculs de minéraux normatifs utilisant les résultats des analyses chimiques (ICP-AES) seront présentés ici. L'ensemble des résultats se retrouve à l'Annexe F.

5.5.3.1 Résultats de la diffractométrie au rayons X

La diffractométrie aux rayons X (DRX) permet de faire l'identification et la semi quantification des minéraux cristallisés dans un solide. Par contre, il ne permet pas l'identification des solides amorphes. Les résultats du DRX permettent de déterminer la nature des précipités retrouvés dans le DAC et le DOC. Une quantification des phases minérales présentes est également possible à l'aide de la méthode de Rietveld. Certains des minéraux quantifiés à l'aide de la DRX proviennent de la pierre dolomitique. Il s'agit donc de minéraux primaires. Les minéraux formant le précipité recouvrant les fragments de pierre dolomitique seront appelés minéraux secondaires. Le corindon apparaissant dans les quantifications provient de l'érosion des éléments de broyage utilisés lors de la préparation des échantillons. Le *Tableau 5.5* présente la liste des minéraux quantifiés par DRX.

Minéraux	Abréviation	Formule chimique			
	orimaires				
Quartz	Qtz	SiO ₂			
Calcite	Cal	CaCO₃			
Dolomite	Dol	CaMg(CO ₃) ₂			
Albite	Alb	NaAlSi₃O ₈			
Muscovite	Mus	KAI2[(OH,F)2 AISi3O10]			
	Minéraux se	econdaires			
Gypse	Gyp	CaSO₄ 2H₂O			
Lépidocrocite	Lep	FeO(OH)			
Goethite	Goe	FeO(OH)			
Ettringite	Ett	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ 26H ₂ O			
Jarosite	Jar	KFe3(OH)6(SO4)2			

Tableau 5.5 : Minéraux faisant l'objet d'une quantification DRX

Les résultats des quantifications effectuées sur l'ensemble des échantillons et les diffractogrammes se retrouvent à l'Annexe G. Comme la méthode d'échantillonnage et de préparation des échantillons ne permettent pas de calculer les pourcentages de précipités par volume ou surface d'échantillon de pierre dolomitique, nous comparerons les précipités entre eux en ne conservant que les minéraux provenant de la déposition des minéraux dits secondaires. Pour ce faire, le total des minéraux secondaires a été ramené à 100 %. Les résultats de la quantification des minéraux secondaires sont présentés au *Tableau 5.6*. Il va sans dire que ramener ces pourcentages relativement faibles à 100 augmente les pourcentages d'erreur et les risques d'une mauvaise interprétation des résultats. C'est pourquoi nous nous servirons des résultats DRX que pour montrer certaines tendances.

Échantillon	Gyp (%)	Lep (%)	Goe (%)	Jar (%)	Échantillon	Gyp (%)	Lep (%)	Goe (%)	Jar (%)
PPT Surf Anox	6,63	22,81	32,74	37,82	RP-J10-OX	32,27	22,81	44,92	0,00
RP04A-Anox	18,38	14,91	55,09	11,62	RP-H20-OX	44,93	21,22	33,85	0,00
RP04B-Anox	49,71	0,00	50,29	0,00	RP-J20-OX	32,41	17,28	50,31	0,00
RP04C-Anox	39,56	0,00	40,85	19,59	RP-H30-OX	38,06	20,57	41,37	0,00
RP04D-Anox	50,96	0,00	49,04	0,00	RP-J30-OX	34,74	15,31	49,94	0,00
RP01E-Anox	24,61	0,00	75,39	0,00	RP-H40-OX	41,04	15,83	43,13	0,00
RP02A-Anox	13,27	47,62	39,12	0,00	RP-J40-OX	36,82	12,50	50,68	0,00
RP02C-Anox	29,48	0,00	70,52	0,00	RP-G20-OX	30,79	0,00	69,21	0,00
RP02E-Anox	55,74	0,00	44,26	0,00	RP-H50-OX	46,09	12,28	41,64	0,00
RP03A-Anox	9,09	61,02	29,89	0,00	RP-I20-OX	23,70	12,86	63,44	0,00
RP03C-Anox	36,67	0,00	63,33	0,00	RP-I30-OX	29,06	14,04	56,90	0,00
RP03E-Anox	50,42	0,00	49,58	0,00	RP-I40-OX	27,94	0,00	72,06	0,00
RP04E-Anox	53,20	0,00	46,80	0,00	RP-J50-OX	39,71	11,51	48,78	0,00
PPT In-Ox	1,58	0,00	82,72	15,70	RP-G50-OX	33,33	0,00	66,67	0,00
PPT Out-Ox	13,88	4,16	81,96	0,00	RP-G80-OX	30,87	0,00	69,13	0,00
PPT DMA-Ox	7,66	5,43	86,91	0,00	RP-H60-OX	52,09	0,00	47,91	0,00
RP-Eau-Air-OX	47,06	0,00	52,94	0,00	RP-J60-OX	43,77	9,34	46,89	0,00
RP-C00-OX	28,35	36,63	35,02	0,00	RP-H70-OX	46,17	0,00	53,83	0,00
RP-D00-OX	21,40	42,68	35,92	0,00	RP-J70-OX	47,85	0,00	52,15	0,00
RP-E20-OX	33,76	0,00	66,24	0,00	RP-H80-OX	46,48	0,00	53,52	0,00
RP-E50-OX	28,10	0,00	71,90	0,00	RP-J80-OX	46,54	10,00	43,46	0,00
RP-E80-OX	30,46	0,00	69,54	0,00	RP-H90-OX	40,62	8,32	51,06	0,00
RP-H10-OX	28,61	26,51	44,88	0,00	RP-J90-OX	42,94	8,56	48,50	0,00
RP-I10-OX	25,57	15,37	59,05	0,00					

Tableau 5.6 : Quantification des minéraux secondaires à l'aide du DRX. Les abréviations utilisées font référence au tableau précédent

Validité des résultats DRX

Afin de vérifier la validité des résultats des quantifications DRX, les pourcentages minéralogiques obtenus par DRX ont été comparés à ceux obtenus par analyse chimique des solides. Pour ce faire, une minéralogie simple a été calculée à partir des résultats des analyses chimiques. Lors de ce calcul, les critères suivants ont été utilisés :

- L'ensemble de magnésium se retrouve dans la dolomite,
- Le fer se retrouve essentiellement sous forme de FeO(OH), soit de goethite et/ou de lépidocrocite.

La *Figure 5.15* montre la comparaison entre les pourcentages minéralogiques obtenus chimiquement et ceux obtenus par DRX pour la dolomite (principal minéral contenu dans la pierre dolomitique) et pour la somme de la goethite et de la lépidocrocite. Dans les deux cas, les coefficients de corrélation supérieurs à 0,9 indiquent qu'il y a une bonne correspondance entre les deux méthodes de calcul des pourcentages minéralogiques. Les pentes légèrement supérieures à 1 indiquent par contre que cette correspondance n'est pas parfaite. Il y a peut-être une sous évaluation des pourcentages minéralogiques par DRX. Le point de départ de la droite supérieur à zéro est également un indicateur de cette sous évaluation du DRX. Malgré tout, les résultats des quantifications DRX semblent valables.



Figure 5.15 : Comparaison des pourcentages minéralogiques chimiques et de ceux obtenus par quantification DRX

Comparaison des résultats DRX pour le DAC et le DOC

L'essai de DOC a été effectué en utilisant la pierre dolomitique ayant déjà servi lors de l'essai du DAC. Il faut donc se questionner sur les modifications chimiques et minéralogiques de l'enrobage lors du passage d'un type de système à l'autre. En d'autres mots, y a-t-il eu précipitation de minéraux en proportions différentes et/ou dissolution préférentielle de certains des précipités métalliques antérieurs? Afin de vérifier s'il y a eu modification minéralogique et chimique des précipités lors du passage du DAC au DOC, certains rapports minéralogiques du précipité ont été comparés entre eux pour les échantillons prélevés dans les 50 premiers cm du DAC et du DOC. La *Figure 5.16* montre les rapports Goethite+Lépidocrocite/Gypse, alors que la *Figure 5.17* montre les rapports Goethite/Lépidocrocite.



Figure 5.16 : Comparaison des rapports Goethite + Lépidocrocite / Gypse pour les 50 premiers em du DAC et du DOC

La Figure 5.16 montre que, pour les quelques échantillons étudiés, les rapports oxyhydroxydes de fer sur gypse sont assez similaires. De plus, dans les deux cas, le rapport tend à augmenter vers la surface (effet de la croûte rouge recouvrant le DAC), mais il reste relativement stable entre 10 et 50 cm. Par contre, comme nous pouvons le voir à la *Figure 5,17*, il semble exister des différences plus importantes entre le DAC et le DOC en ce qui concerne le rapport goethite/lépidocrocite. Dans le DAC, ce rapport augmente avec la

profondeur, alors que dans le DOC cette tendance ne peut être observée que dans les 30 premiers cm. Il faut se rappeler que pour le DOC le niveau du DMA a été abaissé de 35 cm et que les précipités présents sur les 30 premiers cm de pierre dolomitique à la surface du DOC n'ont pu être modifiés. Les quelques points sur le graphique suggèrent que le rapport goethite/lépidocrocite est plus faible dans les échantillons du DOC.



Figure 5.17 : Comparaison des rapports goethite/lépidocrocite pour les 50 premiers cm du DAC et du DOC

Présentation des résultats DRX pour le DAC

Afin de mieux comprendre les relations entre la position des échantillons et la nature des précipités présents en surface de la pierre dolomitique, les pourcentages de gypse, lépidocrocite, goethite et jarosite sont mis en plan en fonction de la profondeur de prélèvement de l'échantillon dans le DAC. Il s'agit de pourcentages relatifs où les pourcentages cumulés des différents minéraux secondaires ont été ramenés à 100 afin de pouvoir être comparés entre eux.

Comme il peut être observé à la Figure 5.18, le pourcentage de gypse augmente avec la

profondeur. La goethite ne montre pas de motif clair de distribution en fonction de la profondeur. La lépidocrocite est uniquement présente près de la surface du DAC. Le même phénomène peut être observé pour la jarosite.



Figure 5.18 : Pourcentages minéralogiques obtenus par DRX en fonction de la profondeur dans le DAC

Présentation des résultats DRX pour le DOC

Étant donné que nous avons plus d'échantillons pour le DOC, en plus du graphique présentant les pourcentages minéralogiques en fonction de la profondeur, les données sont également présentées en fonction de la distance par rapport au début du DOC et de celle par rapport au centre du système de traitement. Dans ce dernier cas, les valeurs négatives indiquent l'un des côtés du modèle.

La Figure 5.19 montre les variations de pourcentages des minéraux secondaires en fonction de la profondeur de prélèvement des échantillons dans le DOC. Le pourcentage de gypse dans le précipité recouvrant les fragments de pierre dolomitique semble augmenter en fonction de la profondeur jusqu'à l'échantillon de la tranche 70-80 cm. Par la suite, le

pourcentage de ce minéral diminue légèrement. Le pourcentage de lépidocrocite suit un motif inverse à celui du gypse, car il diminue avec la profondeur. De 0 à 30 cm, cette diminution est rapide mais par la suite elle est lente. La goethite, le minéral habituellement le plus abondant, semble augmenter en fonction de la profondeur, mais cette tendance est moins nette que les deux précédentes. La jarosite n'étant pas présente en quantité suffisante pour être quantifiée avec certitude, demeure à 0 %. Les tendances observées pour le gypse et la lépidocrocite dans le DOC sont similaires à celles du DAC.



Figure 5.19 : Pourcentages minéralogiques obtenus par DRX en fonction de la profondeur dans le DOC

Les figures 5,20A et 5.20B présentent les variations des pourcentages de minéraux secondaires par rapport à la position des échantillons depuis le début du système de traitement. La *Figure 5,20A* suggère que la sous-représentation des échantillons à 35, 98 et 206 cm ne permet pas de tracer un portrait adéquat des variations des pourcentages minéralogiques. Cela est d'autant plus vrai que l'ensemble des échantillons est présenté et non pas seulement ceux pour une même profondeur et une même position par rapport aux parois du modèle physique. Afin d'obtenir un meilleur portrait, seuls les échantillons situés à

98 et 135 cm pour deux profondeurs (- 55 cm et - 85 cm) sont présentés à la *Figure 5.20B*. Ce dernier graphique montre que les pourcentages en gypse et en lépidocrocite augmentent entre 98 et 135 cm, alors que le pourcentage de goethite diminue entre ces deux positions. La jarosite est absente des échantillons représentés à la *Figure 5.20B*.



Figure 5.20 : Pourcentages minéralogiques obtenus par DRX en fonction de la distance par rapport au début du DOC. L'ensemble des données est présentée en A alors que deux distances le sont en B.

La *Figure 5.21* présente les variations des pourcentages de minéraux secondaires par rapport à la position des échantillons latéralement, soit de chaque coté du centre du modèle. Les points présents sur la figure pour l'ensemble des minéraux montrent une symétrie presque parfaite de part et d'autre de l'axe central (0 cm). Cette symétrie suggère qu'il n'y a pas de variations significatives des pourcentages minéralogiques latéralement.



Figure 5.21 : Pourcentages minéralogiques obtenus au DRX en fonction de la position des échantillons de part et d'autre des compartiments contenant les sondes

En résumé, la position des échantillons par rapport au début des systèmes de traitement semble avoir peu d'influence sur la composition des précipités. Par contre, la profondeur semble influencer le type de minéral secondaire qui sera présent. Ainsi, il y a plus de gypse et de lépidocrocite vers le sommet des DAC et DOC, alors que la goethite est plus abondante en profondeur.

Présentation des résultats DRX pour les précipités et les croûtes

Les fines croûtes coiffant le sommet du DAC et du DOC ont été échantillonnées et les minéraux les composants ont été quantifiés au DRX. Ces croûtes ont été échantillonnées à la fin des essais respectifs. Les précipités présents au fond du réservoir de préparation du DMA synthétique ainsi que ceux tapissant le fond des deux réservoirs vides situés dans le modèle physique en amont et en aval des systèmes de traitement l'ont également été. Le précipité présent dans le fond du réservoir du DMA a été échantillonné à la fin de l'essai DAC, alors que les compartiments l'ont été à la fin de l'essai DOC. Les résultats de ces quantifications sont présentés au *Tableau 5.7*.

Ѓ-1 - *Ш	Minéraux secondaires ramenés à 100 %						
Echantinon	Gypse	Lépidocrocite	Goethite	Jarosite			
PPT Surf Anox	6,63 %	22,81 %	32,74 %	37,82 %			
PPT-Eau-Air-OX	47,06 %	0,00 %	52,94 %	0,00 %			
PPT Réservoir DMA-Ox	7,66 %	5,43 %	86,91 %	0,00 %			
PPT Fond In-Ox	1,58 %	0,00 %	82,72 %	15,70 %			
PPT Fond Out-Ox	13,88 %	4,16 %	81,96 %	0,00 %			

Tableau 5.7 : Quantification DRX des minéraux secondaires présents dans les croûtes coiffant les systèmes de traitement et les précipités tapissant le fond des réservoirs

Les croûtes présentes au sommet du DAC et du DOC montrent des compositions très différentes. Alors que la croûte du système anoxique est composée de jarosite (37,82 %), de goethite (32,74 %), de lépidocrocite (22,81 %) et de gypse (6,63 %), celle coiffant le DOC ne contient que du gypse (47,06 %) et de la goethite (52,94 %). Les précipités provenant des fonds du réservoir de fabrication du DMA et ceux du compartiment situé à la sortie du DAC-DOC ont des compositions assez similaires, soit 7,66 % gypse, 5,43 % lépidocrocite et 86,91 % goethite pour le réservoir de DMA et 13,88 % gypse, 4,16 % lépidocrocite et 81,96 % de goethite pour le compartiment final du DAC-DOC. Le précipité provenant du fond du réservoir situé dans le modèle physique en amont du DAC a une composition nettement différente, car il ne contient pas de lépidocrocite et très peu de gypse (1,58 %). Par contre, il contient 15,70 % de jarosite, un minéral absent des deux autres précipités, alors que le

pourcentage de goethite dans le précipité (81, 96 %) est similaire.

5.5.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet de visualiser la texture des précipités formés à la surface de la pierre dolomitique alors que la spectroscopie EDS qui lui est couplée permet d'étudier la composition chimique et minéralogique de ceux-ci. L'analyse de cet enrobage de la pierre dolomitique au MEB confirmera la présence des minéraux identifiés au DRX. L'analyse a été réalisée sur différentes zones de plusieurs échantillons afin de discerner les éléments majeurs et sélectionner les sites les plus propices à une cartographie x et à des analyses ponctuelles. Étant donné que l'on s'intéresse ici à l'enrobage des fragments de pierre dolomitique faite au chapitre précédent n'a pas été répétée. On remarquera tout de même que la cartographie x permet de faire ressortir que la dolomite, représentée par les éléments Ca, Mg et O, est abondante dans tous les échantillons. D'autres minéraux primaires tels le quartz (abondance de Si et O associé à un relief positif) et la muscovite (présence de K, Al, Si, O) peuvent également être identifiés. Des analyses ponctuelles sur des grains de l'enrobage ont été effectuées pour l'ensemble des échantillons. Les quantifications présentées sont en pourcentages de masses.

Les deux échantillons choisis pour cette description le sont en raison de leurs positions comparables dans le DAC et le DOC. Le RP04A-ANOX a été prélevé dans les 10 premiers cm du DAC, alors que le RP-H30-OX provient de la tranche du DOC immédiatement sous l'interface gaz liquide. Les deux échantillons ont donc été prélevés dans la partie supérieure des systèmes de traitement.

RP04A-ANOX

Comme on peut le voir à la *Figure 5.11* et au *Tableau 5.3*, l'échantillon RP04A-ANOX a été prélevé à mi-distance entre les deux dernières colonnes contenant les sondes et à une profondeur se situant entre 0 et 10 cm. Une analyse a été effectuée en bordure d'un fragment de dolomite provenant de cet échantillon afin de caractériser chimiquement l'enrobage de précipité rougeâtre. Des analyses MEB-EDS ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon afin de sélectionner le site le plus propice à une cartographie x et à des analyses ponctuelles. La *Figure 5.22* montre la croûte de précipité enrobant un échantillon de pierre

dolomitique. Cette croûte d'une épaisseur de 10 à 45 μ m semble recouvrir la totalité de l'échantillon.



Figure 5.22 : Photographie ERD de l'échantillon RP04A-ANOX prise au MEB montrant la croûte enrobant les fragments ainsi que la zone ayant fait l'objet d'analyses ponctuelles

La Figure 5.23 montre l'analyse pour Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na et K de la région présentée à la Figure 5.22. L'image pour le fer démontre bien que l'enrobage est en grande partie composé de minéraux contenant ce métal. La faible concentration en soufre se superposant à cette anomalie en fer suggère que certains de ces minéraux pourraient également contenir du soufre. Ces images suggèrent que le gypse, la lépidocrocite et la goethite détectés et quantifiés au DRX forment une fine couche de précipité enrobant les fragments de pierre dolomitique.

Des analyses ponctuelles ont été effectuées sur la zone de la Figure 5.24. Les résultats de ces analyses sont présentés au *Tableau 5.8*. Les analyses des points A, B et C montrent que l'enrobage est principalement constitué d'oxygène (83,2 à 85,46 %) et de fer (9,87 à 11,62 %), les éléments présents dans la goethite et la lépidocrocite. Par contre, il contient peu de soufre (0,32 à 0,41 %) et de calcium (1,26 à 1,59 %), deux éléments entrant dans la composition du gypse. L'analyse des points D et E suggère que la zone brillante sur l'image MEB a une composition chimique s'apparentant à celle de la dolomite, principal minéral composant la pierre dolomitique.



Figure 5.23 : Cartographie X des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion d'enrobage recouvrant un fragment de pierre dolomitique de l'échantillon RP-H30-Ox. Les images font environ 550 par 390 µm



Figure 5.24 : Photographie MEB à ERD de l'échantillon RP04A-ANOX montrant un détail de la croûte enrobant les fragments ainsi que 5 points ayant fait l'objet d'analyses ponctuelles : les points A, B, et C se situent dans la croûte alors que les points D et E sont en bordure de la pierre dolomitique

Tableau 5.8 :Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés auMEB dans l'échantillon RP04A-ANOX (Figure 5.23)

1999 ID 101	Élément (% atomique)								
Minéral	Ca	ı Mg O Al Fe Si							
A	1,59	1,41	83,20	1,24	11,62	0,52	0,41		
В	1,26	1,22	84,22	1,23	11,30	0,43	0,35		
C	1,46	1,30	85,46	1,09	9,87	0,50	0,32		
D	27,89	7,48	61,92	0,71	0,95	1,01	0,04		
E	16,39	9,49	72,61	0,46	0,53	0,52	0.01		

RP-H30-Ox

Comme on peut le voir à la *Figure 5.13* et au *Tableau 5.4*, l'échantillon RP-H30-Ox a été prélevé entre les deux dernières colonnes contenant les sondes, mais non au centre du modèle. La profondeur d'échantillonnage se situe entre 30 et 40 cm soit sous l'interface gaz/eau du DOC. Comme pour l'échantillon précédent, une analyse a été effectuée en

bordure d'un fragment de dolomite dans le but de caractériser chimiquement l'enrobage de précipité rougeâtre.

La Figure 5.25 montre la croûte de précipité enrobant un échantillon de pierre dolomitique. Cette croûte d'une épaisseur de 10 à 45 µm semble recouvrir la totalité du fragment. Sur cette même figure, on peut voir la région ayant fait l'objet d'une analyse ainsi que les 4 zones (A à D) où des analyses ponctuelles ont été effectuées.



Figure 5.25: Photographie MEB à ERD de l'échantillon RP-H30-Ox montrant la croûte enrobant les fragments ainsi que la zone ayant fait l'objet de cartographie X ainsi que les secteurs d'analyses ponctuelles (A à D)

Les résultats de la cartographie X sont présentés à la *Figure 5,26*. Les résultats de l'analyse du fer montrent que la bande de précipité enrobant la pierre dolomitique contient ce métal. Il peut également être observé que le précipité peu dense situé à l'extérieur de cette bande contient également du fer. Du fer est également présent entre certains grains de dolomite. L'analyse pour le soufre fait également ressortir la bande de précipité, mais de façon beaucoup plus subtile.



Figure 5.26 : Cartographie X des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans une portion d'enrobage recouvrant un fragment de pierre dolomitique de l'échantillon RP-H30-Ox. Les images font 550 par 390 µm

Les sites ayant fait l'objet d'analyses ponctuelles sont présentés à la *Figure 5.27*, alors que les résultats le sont au *Tableau 5.9*. La *Figure 5.27A* montre l'aspect du précipité peu dense à fort grossissement. Ce précipité est formé d'un assemblage de cristaux fibroradiés. L'analyse du cœur de ces flocons montre qu'ils sont en grande partie composés de fer (16,1%) et que le soufre (0,14%) y est peu abondant. L'image de la bande de précipité présentée à la

Figure 5.27B montre le même aspect floconneux, mais avec peu de vides. La composition de ces particules est similaire à celle du précipité peu dense, soit 21, 5 % Fe et 0,17 % S. L'analyse de la fine bordure riche en fer entourant certains cristaux de dolomite montre que celle-ci contient du fer (13,9 %) mais pas de soufre. La dernière analyse a été effectuée sur une partie de la pierre dolomitique présentant un aspect poreux (*Figure 5.27D*). Le rapport Ca/Mg avoisinant 1 et les faibles concentrations en Al, Fe et Si suggèrent qu'il s'agit de dolomite.



Figure 5.27 : Photographies MEB à ERD montrant différents phénomènes observés dans l'échantillon RP-H30-Ox : A) Précipité floconneux, B) Bande de précipité dense, C) Enrobage mince entourant un grain de dolomite, D) Grain de dolomite présentant un aspect poreux

	Élément (% atomique)						
Minéral	Ca	Mg	0	AI	Fe	Si	S
A	0,89	0,77	81,0	0,77	16,1	0,36	0,14
В	1,78	1,80	73,6	0,22	21,5	0,34	0,17
С	2,95	2,53	77,7	2,41	13,9	0,50	-
D	11,85	10,58	76,7	0,20	0,44	0,26	-

Tableau 5.9 : Pourcentage atomique des éléments composant les minéraux identifiés au MEB dans l'échantillon RP-H30-OX (Figure 5.27)

L'ensemble de l'information obtenue lors de la caractérisation au MEB et de la cartographie X confirme les résultats des analyses au DRX. La croûte de précipités entourant les fragments de pierre dolomitique semble bien composée de FeO(OH) (lépidocrocite ou goethite) et de gypse. Les images MEB à ERD montrent que la croûte de précipités semble poreuse et a moins de 100 µm d'épaisseur. Ces mêmes images indiquent que la pierre dolomitique a un aspect plus poreux sur environ 200 µm à son pourtour, ce qui suggère une dissolution préférentielle de certains minéraux lors du traitement du DMA

5.6 Équilibre thermodynamique

5.6.1 Diagramme Eh-pH

Les figures 5.28 et 5.29 montrent les variations du Eh en fonction du pH pour le DMA ainsi que les colonnes pour le DOC et le DAC. Le logiciel JChess (Van der Lee, 1998) a été utilisé pour le calcul des lignes d'équilibre limitant les champs de stabilité des différentes espèces minérales. Les conditions suivantes ont été utilisées pour ces calculs :

- La valeur d'activité utilisée pour le Fe²⁺ est de 0,0035. Il s'agit de la moyenne de l'activité du DMA calculée à l'aide de Visual MINTEQ.
- L'activité des phases solubles autres que le Fe²⁺ n'a pas été prise en compte dans le calcul.
- La température de modélisation utilisée est de 20°C, soit la température habituellement rencontrée au laboratoire.
- La magnétite et l'hématite ont été exclues des phases minérales.

Pour le DAC, les valeurs de pH et Eh présentées à la *Figure 5.28* forment un regroupement allongé parallèlement à la ligne d'équilibre limitant les champs de stabilité du $Fe(OH)_3$ et du Fe^{2+} . La majorité des points sont situés dans le champ de stabilité du $Fe(OH)_3$, mais une partie des points représentant les mesures des sondes dans les colonnes se retrouve dans le champ de stabilité du Fe^{2+} . Aucun des points du DMA ne se retrouve dans ce dernier champ de stabilité. Même si le sulfate de fer utilisé pour la fabrication du DMA en était un de sulfate ferreux, aucun des points ne se retrouve dans le champ de stabilité du Fe^{2+} . Une des deux extrémités du nuage est occupée par les échantillons provenant du DMA (bas pH et Eh plus grand), alors que ceux des colonnes situées à 105 et 165 cm se retrouvent à l'autre extrémité. Les échantillons provenant du compartiment situé à 45 cm complètent le nuage de points entre le DMA et les deux autres colonnes. Ces observations confirment que le DMA évolue lors de son cheminement dans le système de traitement.



Figure 5.28 : Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer dans le DAC

La *Figure 5.29* présente les valeurs de Eh et de pH mesurées dans le DMA et dans les compartiments d'échantillonnage du DOC. Ce diagramme est similaire à celui de l'essai DAC. Les points du graphique forment un regroupement allongé parallèlement à la ligne d'équilibre limitant les champs de stabilité du $Fe(OH)_3$ et du Fe_{2+} . La majorité des points sont situés dans le champ de stabilité du $Fe(OH)_3$. Seule une partie des points représentant les mesures des sondes de le compartiment d'échantillonnage située à 45 cm se retrouve dans le champ de stabilité du Fe^{2+} . Aucun des points du DMA ou de la colonne située à 165 cm ne se retrouve dans ce dernier champ de stabilité. Une des deux extrémités du nuage est occupée par les échantillons provenant du DMA (bas pH et Eh plus grand), alors que ceux du compartiment situé à 165 cm se retrouvent à l'extrémité opposée. Comme pour le DAC, les échantillons provenant du compartiment situé à 45 cm complètent le nuage de points entre le DMA et l'autre compartiment. Ces observations confirment également que le DMA évolue lors de son cheminement dans le système de traitement.



Figure 5.29 : Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer dans le DOC

5.6.2 Modélisation des indices de saturation minéralogique (ISM) pour le DAC et le DOC

Les indices de saturation minéralogique permettent de déterminer quels sont les minéraux en équilibre (IS=0) avec l'eau. Pour un minéral donné, un IS inférieur à zéro indique que la solution est sous-saturée, un IS supérieur à zéro indiquera que la solution est sursaturée tandis qu'un IS de zéro indique que ce minéral est en équilibre avec la solution. Le calcul des indices de saturation minéralogique a été effectué à l'aide de Visual MINTEQ, en utilisant les conditions suivantes pour la modélisation :

- Pour le DMA, les résultats du pH, du Eh et de l'alcalinité mesurés en laboratoire sont utilisés alors que pour la sortie du modèle les valeurs mesurées dans la dernière colonne (165 cm) sont utilisées.
- La température de modélisation est de 20°C, soit la température habituelle du laboratoire.
- L'ensemble du fer présent en solution est considéré comme à l'état ferreux.
- L'ensemble du soufre en solution est considéré comme présent sous forme de sulfates.
- Les résultats d'analyses chimiques des échantillons filtrés sont utilisés.
- L'adsorption n'est pas incluse dans la modélisation.
- Les couples d'oxydoréduction suivants sont utilisés : Fe⁺²/Fe⁺³, Mn⁺²/Mn⁺³, Cr(OH)²⁺/CrO₄⁻², Cr⁺²/Cr(OH)²⁺ et HS⁻/SO₄⁻².

Les tableaux présentant les minéraux ayant des valeurs positives d'indice de saturation sont présentés à l'*Annexe H*. Les figures 5.30A à 5.30D montrent les principales variations des indices de saturation minéralogique pour le gypse (CaSO₄·2(H₂O)), le diaspore (AlO(OH)), la goethite (FeO(OH)) et la lépidocrocite (FeO(OH)) pour le DMA et à la sortie du DAC et du DOC. Afin d'éviter de trop grandes fluctuations sur les graphiques, le calcul des indices de saturation a été fait en utilisant la moyenne des analyses chimiques de quelques échantillons. Pour le DAC, ces moyennes ont été faites afin de tenir compte des temps de résidence hydraulique alors que pour le DOC le but étant d'obtenir des valeurs représentatives.

Les indices de saturation pour le diaspore et le gypse dans le DAC sont présentés à la *Figure 5.30A*. Les indices de saturation minéralogique de ces deux minéraux sont systématiquement négatifs dans le DMA. Cela est particulièrement vrai pour le diaspore dont

les valeurs sont inférieures à -4,5. Par contre, à la sortie du système de traitement les valeurs d'indice de saturation sont, à l'exception d'un point, positives pour le diaspore, ce qui indique que ce minéral peut précipiter dans le système de traitement. À l'exception du premier point, les valeurs de l'indice de saturation du gypse sont plus élevées à la sortie du DAC que dans le DMA. Ces valeurs ne sont jamais positives mais toujours près de l'équilibre, ce qui suggère que de faibles variations des paramètres physicochimiques permettraient la précipitation du gypse. Les valeurs des indices de saturation du gypse varient peu en fonction du temps de résidence hydraulique (TRH). Par contre, celles du diaspore semblent être plus élevées pour des TRH plus grands.

Les valeurs des indices de saturation de la goethite et de la lépidocrocite pour le DAC sont présentées à la *Figure 5.30B*. L'ensemble des valeurs présentées sur le graphique sont positives, ce qui suggère que ces deux minéraux précipitent à la fois dans le DMA et dans le système de traitement. Il est difficile de faire ressortir les liens existants entre les indices de saturation minéralogique de la goethite et de la lépidocrocite du DMA et ceux à la sortie du DAC. Parfois, les indices de saturation pour le DMA sont plus grands alors que parfois c'est à la sortie que les indices sont les plus élevés pour un temps donné. Le faible nombre de points ne permet de pas de faire de lien entre le TRH et la valeur des indices de saturation.

Les indices de saturation pour le diaspore et le gypse dans le DOC sont présentés à la *Figure* 5.30C. Comme pour le DAC, les valeurs des indices de saturation minéralogique de ces deux minéraux sont négatives dans le DMA. Les valeurs pour le diaspore sont encore là très faibles, soit sous -4,2. À la sortie du système de traitement, les valeurs d'indice de saturation sont, à l'exception d'un point, positives pour le diaspore. Les valeurs de l'indice de saturation du gypse sont plus élevées à la sortie du DOC que dans le DMA. Ces valeurs ne sont jamais positives mais toujours près de l'équilibre. De faibles variations des paramètres physicochimiques devraient donc permettre la précipitation du gypse. Les valeurs des indices de saturation du gypse diminuent légèrement dans la deuxième moitié de l'utilisation du DOC, alors que celles du diaspore sont nettement plus élevées.

Les valeurs des indices de saturation de la goethite et de la lépidocrocite pour le DOC sont présentées à la *Figure 5.30D*. L'ensemble des valeurs présentées sur le graphique sont positives, ce qui suggère que ces deux minéraux précipitent à la fois dans le DMA et dans le

système de traitement. À l'exception du dernier point, où une baisse de la concentration en fer du DMA a fait diminuer la valeur des indices de saturation des deux minéraux, les indices de saturation à la sortie sont plus faibles que ceux du DMA.



Figure 5.30 : Évolution des indices de saturation minéralogique dans le DAC et le DOC

5.7 Bilan en métaux du DAC et du DOC

La charge en métaux du DAC et du DOC a été déterminée en tenant compte à la fois des débits et des concentrations mesurés. La méthode utilisée précédemment dans le chapitre sur le site Lorraine a été employée à nouveau ici. Des volumes de liquide pour des périodes données sont calculés et par la suite ces volumes sont multipliés par les concentrations mesurées pour les mêmes périodes. La sommation de ces masses d'éléments permet de calculer une charge en métaux pour une période de temps donnée. Les volumes de liquide ont été calculés en donnant une zone d'influence du débit mesurée pour un jour donné à une période s'étendant jusqu'à la date moyenne entre deux jours où le débit a été mesuré. Les volumes calculés pour la zone d'influence du débit sont par la suite multipliés par les concentrations mesurées afin d'obtenir une masse de métaux. La sommation des masses de métaux pour l'ensemble des périodes d'influence des débits pour une année permet de calculer la charge annuelle en métaux. Le Tableau présentant les charges en métaux retenues dans le DAC et le DOC pour l'ensemble de la période d'opération se retrouve à l'*Annexe I*.

Afin de mieux illustrer ces comportements, la *Figure 5.31* présente les variations des pourcentages en fonction du temps pour les principaux métaux et le soufre. Les pourcentages de production (pourcentages négatifs) de Ca et Mg sont présentés à la *Figure 5.31A*. Le pourcentage de ces deux éléments a peu varié au cours de l'essai. On peut tout de même noter que le pourcentage de calcium retenu passe de -200 à -300 % lorsque le temps de séjour du DMA dans le DAC a augmenté. Un temps de contact plus grand entre le DMA et la pierre dolomitique semble donc favoriser la mise en solution des carbonates. Le pourcentage de calcium. Il faut noter que la précipitation d'un sulfate de calcium (gypse) influencera les pourcentages de rétention du calcium dans les systèmes de traitement.

La Figure 5.31B montre les pourcentages de Fe et de S retenus dans le DAC lors de l'essai. Même si le fer est habituellement moins retenu que le soufre, ces deux éléments suivent un schéma identique. Pour un débit de 0,10 l/min, le fer est faiblement retenu (5 % et moins) dans le DAC, alors que le soufre est faiblement libéré (- 5 % et plus). Après 95 jours d'opération du DAC, il y a dix jours de remise en solution importante où les pourcentages retenus sont de -21 à -26 % pour le fer et de -18 à -24 % pour le soufre. Par la suite, les pourcentages retenus de ces deux éléments varient peu et sont généralement faiblement négatifs.

Le graphique montrant la rétention des métaux ayant systématiquement des pourcentages de rétention positifs est présenté à la *Figure 5.31C*. L'aluminium et le chrome sont les deux métaux ayant les plus fortes affinités de rétention dans le DAC. Le pourcentage de rétention de l'aluminium est supérieur à 85 % alors que le chrome est retenu à 100 %. Le pourcentage de rétention du cadmium est passé de près de 60 % à un peu moins de 30 %, du 37^e au 110^e jour d'opération. Lorsque le temps de résidence dans le DAC a été augmenté à 326 h, le pourcentage de cadmium retenu a augmenté à près de 40 %, alors que la diminution du temps de résidence à 83 h a entraîné une diminution du temps de rétention important, soit 20 %. Le plomb a été retenu à 100 % jusqu'à 65 jours. Par la suite, le pourcentage de rétention a diminué et est demeuré entre 32 et 69 % pour le reste du temps d'opération.

Certains métaux montrent des comportements similaires à ceux du fer et du soufre soit des périodes de rétention alternant avec d'autres où il y a remise en solution. Le graphique montrant les pourcentages de ces métaux est présenté à la *Figure 5.31D*. Le cobalt, le manganèse, le nickel et le zinc montrent des taux de rétention variant comme celui du fer, soit des pourcentages nuls à légèrement négatifs suivit d'une importante remise en solution aux environs du 100^e jour (près de -20 %) avec un retour aux valeurs légèrement négatives du pourcentage de rétention par la suite. Lors de l'augmentation du débit, le pourcentage de rétention du zinc augmente à plus de 40 % pour ensuite redescendre, alors que suite à cette hausse du débit celui du cobalt atteint 15 % pour ensuite redescendre à zéro.


Figure 5.31 : Évolution des charges en métaux retenus dans le DAC en fonction du temps

La *Figure 5.32* présente les éléments retenus dans le DOC. Les explications données précédemment pour le calcul des masses et des pourcentages retenus dans les DAC s'appliquent également ici. Étant donné la plus courte période de temps d'opération de l'essai DOC et le plus faible nombre d'échantillons prélevés et analysés, nous ne discuterons dans cette section que des résultats présentés sur les différents graphiques. Tel qu'illustré à la *Figure 5.32A*, à l'exception d'un point (jour 26,5) le pourcentage de calcium retenu se situe entre -154 et -267 %, alors que le pourcentage de magnésium varie entre -46 et -129 %. Ces chiffres sont comparables à ce qui a été observé à la fin de l'opération du DAC.

La *Figure 5.32B* montre les variations du fer et du soufre retenus dans le DOC au cours de son opération. À l'exception d'un point à 10,5 jours, ces deux éléments ont été faiblement retenus (jusqu'à 12 % pour le S et 16 % pour le Fe) ou libérés (35 % pour le S et 34 % pour le Fe). Les plus forts pourcentages de libération sont observés lors des premiers jours. Par la suite, les pourcentages d'éléments retenus reviennent à des valeurs comparables à celles calculées à la fin de l'essai DAC.

La *Figure 5.32C* montre les pourcentages retenus pour Al, Cd, Cr et Pb. Ces métaux sont ceux n'ayant jamais été relâchés lors de l'essai DAC. À l'exception du cadmium lors de trois analyses et du plomb à 10,5 jours, ces métaux ont été retenus dans le DOC que ce soit totalement ou partiellement. À l'exception de ces périodes de remise en solution, le cadmium est peu retenu dans le DOC (4 à 25 %), alors que 15 à 54 % du plomb est retenu. Le pourcentage d'aluminium retenu varie entre 74 et 99 %. Une baisse de rétention de ce métal sous la barre des 96 % est observée, seulement à partir de 51,5 jours. Le chrome est quant à lui totalement retenu dans le DOC. Les valeurs positives du pourcentage de rétention des 4 métaux sont du même ordre de grandeur que celles observées à la fin de l'essai DAC.

Les pourcentages de rétention pour le Co, Mn, Ni et Zn lors de l'essai DOC sont présentés à la *Figure 5.32D*. Il s'agit de 4 métaux où il y avait rétention et remise en solution lors de l'essai DAC. De 10,5 à 39,5 jours, les différents pourcentages de rétention sont passés de valeurs nettement négatives (-122 % Co, -164 % Mn, -299 % Ni et – 101 % Zn) à des valeurs positives (6 % Co, 6 % Mn, 28 % Ni et 40 % Zn). Par la suite, les pourcentages retenus ont peu varié (-9 à 10 % C0, -8 à 5 % Mn, -18 à 2 % Ni et -55 à 10 % Zn). Ces derniers pourcentages sont du même ordre de grandeur que ceux calculés à la fin de l'essai DAC.



Figure 5.32 : Évolution des charges en métaux retenus dans le DOC en fonction du temps

5.8 Synthèse des observations

Les données recueillies lors des essais DAC et DOC en laboratoire permettent de comparer la chimie du DMA avec celle de la sortie du système de traitement et ainsi tracer un portrait des éléments ayant précipité dans ceux-ci. Les indices de saturation des différents composés pouvant précipiter dans les systèmes de traitement peuvent également être calculés à partir des analyses de l'eau traitée. Les résultats de la modélisation géochimique (calcul des indices de saturation minéralogique) et des bilans en métaux peuvent être confirmés lors des travaux de caractérisation minéralogique faisant suite à l'échantillonnage post-démantèlement du DAC et du DOC. La synthèse des résultats du suivi géochimique, du bilan en métaux, de la caractérisation des précipités et du calcul des indices de saturation minéralogique est présentée au *Tableau 5.10*.

Le calcium et le magnésium, deux éléments présents dans la dolomite, ont été produits à travers le processus de neutralisation par le DAC et le DOC à des concentrations équivalentes. Comme en témoigne la présence de gypse dans l'enrobage, une partie du calcium produit lors de la dissolution des carbonates a précipité dans les systèmes de traitement.

Le fer, le soufre, le cobalt, le manganèse, le nickel et le zinc sont faiblement retenus ou faiblement remis en solution par le DAC et le DOC. Les indices de saturation minéralogique, la quantification DRX et les observations au MEB montrent que le fer et le soufre précipitent dans les systèmes de traitement. Dans le cas des autres métaux, rien ne peut confirmer leur précipitation sous forme de minéraux bien cristallisés.

L'aluminium, le cadmium, le chrome et le plomb ont été en partie ou totalement retenus dans le DAC. Dans le DOC, les mêmes métaux ont été partiellement ou totalement retenus. Seul le cadmium a été parfois remis en solution. Malgré cette rétention des métaux, aucun minéral contenant ceux-ci n'a été décelé dans le précipité recouvrant les fragments de pierre dolomitique. Dans le cas de l'aluminium, les indices de saturation minéralogique positifs calculés suggèrent que certains hydroxydes et sulfates ont pu précipiter. Il faut se rappeler que certains métaux peuvent précipiter sous des formes mal cristallisées, ce qui rend la détection au DRX impossible. Il est également possible que certains métaux soient piégés à la

surface de la goethite et de la dolomite. Les propriétés de sorption de la dolomite ont été étudiées par Pehlivan *et al.* (2009) qui ont démontré qu'à un pH de 5 ce minéral permettrait une adsorption efficace du Cu et du Pb. Les mécanismes impliqués sont l'échange ionique et les réactions de complexion de surface. Kocaoba (2007) a observé la même efficacité pour le Pb et le Cd à des concentrations de 20 mg/l. D'après cet auteur, les phénomènes de sorption sont optimaux pour un pH de 5 et un temps de contact de 60 minutes. Rzepa *et al.* (2009) ont quant à eux démontré qu'un minerai de fer contenant de la goethite pouvait être utilisé afin de traiter du drainage contaminé contenant du Pb, du Cu, du Zn et du Cr. Ainsi, les sorptions maximales pour le Cr^{4+} sont obtenus pour des pH se situant entre 3 et 5. Les temps de contact nécessaires sont faibles car après 15 minutes 90 % du Cr^{3+} et 80 % du Cr^{4+} étaient retenus. Les résultats de l'essai DOC montrent quant à eux que pour plusieurs métaux les mécanismes de rétention sont faibles car il y a relargage.

Comme il a été discuté aux chapitres traitant de la revue de littérature et des DAC du site Lorraine, la présence de précipité recouvrant les fragments de pierre dolomitique peut affecter l'efficacité des systèmes de traitement. Par contre, la durée de l'étude n'a pas permis de démontrer une réduction d'efficacité des systèmes de traitement liée au phénomène d'enrobage de la pierre dolomitique par les précipités.

En résumé les DAC et les DOC :

- montrent peu d'efficacité pour le traitement des métaux d'un DMA fortement contaminé;
- ne peuvent monter le pH à des valeurs près de la neutralité et ce, même pour un TRH nettement supérieur à 15 heures;
- ne montrent aucune différence majeure au point de vue de leur efficacité respective.

Ces deux types de système de traitement ne peuvent être recommandés comme solution unique dans le traitement du DMA. Par contre, on ne peut négliger l'importance de la minéralogie du matériau utilisé dans les DAC et les DOC. Genty *et al.* (2008) ont démontré que la pierre dolomitique utilisée lors de nos essais DAC et DOC générait peu d'alcalinité et ne permettait donc pas un traitement efficace du DMA.

Élém	Méth	DAC	DOC					
	Bilan	Rétention de 85 à 100 %	Rétention de 74 à 99 %					
	Effluent	Concentrations inférieuress à 1,1 mg/L	Concentrations inférieurs à 1,8 mg/L					
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté					
	ISM	Al(OH)3, Al4(OH)10SO4 et diaspore	Al(OH)3, Al4(OH)10SO4 et diaspore					
	Bilan	Production de calcium par le DAC	Production de calcium					
Ca	Effluent	159 à 214 mg/l	140 à 197 mg/l					
	РРТ	Gypse	Gypse					
	ISM	Le gypse peut précipité	Le gypse peut précipité					
	Bilan	Rétention supérieure de 3 à 64 %	Rétention de 25 % à remise en solution de 17 %					
Cd	Effluent	Concentrations passant de 1,03 à 2,85 mg/l en cours d'essai	Concentration entre 2,30 à 2,83 mg/l					
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté					
	ISM	Nil	Nil					
	Bilan	Rétention de 14 % à remise en solution de 24 %	Rétention de 13 % à remise en solution de 23 %					
Co	Effluent	Concentrations passant de 0,553 à 0,779 mg/l soit les concentrations du DMA	Concentrations passant de 0,609 à 0,783 mg/l soit les concentrations du DMA					
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté					
	ISM	Nil	Nil					
	Bilan	Rétention de 100 %	Rétention de 99 à 100 %					
Cr	Effluent	0 mg/l	0 à 0,011mg/l					
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté					
	ISM	Nil	Nil					
	Bilan	Rétention de 30 % à remise en solution de 26 %	Rétention de 16 à remise en solution de 34 %					
Fe	Effluent	Concentrations entre 5 880 et 8 100 mg/L soit la composition du DMA	Concentrations entre 6 490 et 7 900 mg/L soit la composition du DMA					
	РРТ	Lépidocrocite et goethite	Lépidocrocite et goethite					
	ISM	Goethite et lépidocrocite	Goethite et lépidocrocite					
	Bilan	Production	Production					
Mø	Effluent	Concentrations entre 146 et 176 mg/L	Concentrations entre 146 et 196 mg/L					
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté					
	ISM	Nil	Nil					
	Bilan	Rétention de 2 % à remise en solution de 17 %	Rétention de 8 % à remise en solution de 20 %					
Mn	Effluent	Concentration entre 62,2 à 70,8 mg/L soit celle du DMA	Concentration entre 54,4 à 65,1 mg/L soit celle du DMA					
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté					
	ISM	Nil	Nil					

Tableau 5.10 : Synthèse des observations pour les essais DAC et DOC

Élém	Méth	DAC	DOC				
	Bilan	Rétention de 3 % à remise en solution de 38 %	Rétention de 28 % à remise en solution de 50 %				
Ni	Effluent	Concentration entre 7,45 à 8,64 mg/L soit celle du DMA	Concentration entre 7,69 à 9,69 mg/L soit celle du DMA				
	PPT	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté				
	ISM	Nil	Nil				
	Bilan	Rétention de 32 à 100 %	Rétention de 54 à 15 %				
Рb	Effluent	Concentrations entre 0 (au départ) et 0,401 mg/L (à la fin) soit légèrement inférieure au DMA	Concentrations entre 0,260 et 0,460 mg/L soit inférieure au DMA				
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté				
	ISM	Nil	Nil				
	Bilan	Rétention de 28 % à remise en solution de 24 %	Rétention de 12 à remise en solution de 35 %				
s	Effluent	Concentrations entre 3 640 et 5 780 mg/L soit la composition du DMA	Concentrations entre 4 440 et 6 370 mg/L soit près de la composition du DMA				
	PPT	Gypse	Gypse				
	ISM	Gypse	Gypse				
	Bilan	Rétention de 53 % à remise en solution de 22 %	Rétention de 40 % à remise en solution de 107 %				
Zn	Effluent	Concentration suivant le DMA soit de 14,5 à 43,4 mg/l	Concentration suivant le DMA soit de 43,6 à 87,7 mg/l				
	РРТ	Aucun minéral secondaire détecté	Aucun minéral secondaire détecté				
	ISM	Nil	Nil				

CHAPITRE VI

ESSAI EN LABORATOIRE D'UN BIOFILTRE PASSIF SULFATORÉDUCTEUR À L'AIDE D'UN MODÈLE PHYSIQUE DE MOYENNE DIMENSION

L'efficacité des systèmes de traitement passif utilisant les bactéries sulfatoréductrices afin de traiter le DMA a été vérifiée en laboratoire à l'aide d'essais en fiole de faible volume et en colonnes de quelques litres (Neculita et Zagury 2008 ; Neculita *et al.*, 2008a et 2008b). Des essais à plus grande échelle ont également été mis en place sur le terrain pour traiter un épanchement de DMA souterrain provenant d'un parc à résidus d'une mine de nickel dans la région de Sudbury en Ontario (Blowes *et al.* 2000 ; Benner *et al.*, 2001 ; Benner *et al.*, 2002) et sur le site Cadillac Molybdénite en Abitibi au Québec (Kuyucak *et al.*, 2006). Un BPSR pleine grandeur a également été installé sur le site d'un ancien producteur de métaux communs au Montana en vue de traiter les écoulements de DMA (MSE Technology, 2002). Par contre, il ne semble pas exister d'étapes intermédiaires entre les essais en laboratoire de faible volume et la mise en place de système pleine grandeur sur le terrain. Ce chapitre présente donc l'utilisation du modèle physique de moyenne dimension décrit précédemment afin de traiter du DMA à l'aide d'un biofiltre passif sulfatoréducteur (BPSR).

6.1 Contexte

L'essai décrit dans ce chapitre fait suite à des essais en fioles et en colonnes effectués à l'École Polytechnique de Montréal (Cocos *et al.*, 2002 ; Zagury *et al.*, 2006 ; Neculita et Zagury, 2008 ; Neculita *et al.*, 2008a et 2008b). Les différents travaux effectués à l'École Polytechnique ont démontré l'efficacité des BPSR dans le traitement du DMA fortement contaminé. Une grande partie de ces recherches visait à déterminer la composition optimale d'un mélange réactif pouvant être utilisé dans un BPSR. Notre essai vise donc à vérifier l'efficacité de ce mélange optimal dans un modèle physique de moyenne dimension de 2 100 litres et de voir si l'échelle de l'expérimentation en laboratoire influence les résultats obtenus.

L'utilisation du modèle de moyenne dimension afin de simuler un BPSR offre certains avantages dont :

- Permettre un suivi du traitement en 6 points (entrée, 4 compartiments d'échantillonnage et sortie) alors qu'habituellement le suivi se fait à l'entrée et à la sortie seulement;
- Augmenter les chances de survie des BSR dans certaines parties du système de traitement lorsque des conditions nuisibles à la croissance de ces dernières sont rencontrées;
- Simuler un système de terrain à circulation horizontale, ce qui se rapproche d'un système de traitement avec surverse. Il s'agit de l'une des configurations de terrain la plus facile à mettre en place.

La structure de ce chapitre s'inspire grandement de celui du chapitre précédent portant sur les essais de drains calcaires en laboratoire. L'approche adoptée consiste à décrire les différents résultats sans en effectuer une interprétation immédiate. L'interprétation se situe à la fin du chapitre et elle combine l'analyse de l'ensemble des résultats. De façon plus spécifique, on retrouve dans les sections qui suivent :

- Une présentation des compositions de DMA utilisées et de la configuration du modèle physique adopté pour l'essai BPSR;
- Une comparaison des résultats de la qualité géochimique de l'eau avant et après traitement;
- L'évolution de la qualité géochimique du DMA dans le modèle à l'aide de 6 points d'échantillonnage incluant le DMA et l'effluent;
- Une présentation des résultats de la caractérisation des solides effectués à la suite du démantèlement du système de traitement;
- Des résultats de modélisations géochimiques effectuées à partir des analyses des liquides;
- Une interprétation de l'ensemble des résultats.

6.2 Le DMA

Le DMA synthétique a été fabriqué en suivant les indications présentées au chapitre 3. La composition du DMA synthétique utilisé lors de l'essai s'inspire de celle de Neculita (2008) qui s'était elle-même inspirée des concentrations en métaux du puits PO-6 du site Lorraine mesurées en 2004. L'année 2004 a été choisie comme année de référence pour les données du

site Lorraine car il s'agit d'une année pour laquelle on dispose d'un bon suivi des paramètres physico-chimiques des piézomètres et des drains. Les concentrations en fer et en soufre (sulfates) ont été réduites afin de favoriser la survie des bactéries sulfatoréductices et ainsi maintenir l'efficacité du système de traitement tout au long de l'essai. Au 202e jour, la teneur en fer du DMA synthétique a été réduite (passant de 1 257 mg/L à 276 mg/L) afin de reproduire les conditions opérationnelles des essais de Neculita *et al.*, (2008a et 2008b).

		pН	Cond	Eh	Acid	Alcal	Al	Ca	Cd	Co
			µS/cm	mV			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
PO-6 Moyenne		3,57	4686	473,8	9502	<1	6,4 387,0		0,405	0,071
PO-6	Écart type	0,21	1731	33,0	1004	0	2,8	19,4	0,298	0,010
DMA-1	Moyenne	4,22	5322	299,5	1785	<1	21,0	48,9	5,37	0,187
DMA-1	Écart type	1,04	1125	222,8	838	0	16,1	5,6	2,92	0,027
DMA-2	Moyenne	4,39	4637	328,3	823	<1	23,6	39,3	4,62	0,081
DMA-2	Écart type	0,21	526	40,3	307	0	26,8	2,9	1,21	0,007
		Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Sulfates	Zn
		Cr mg/l	Fe mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	S mg/l	Sulfates mg/l	Zn mg/l
PO-6	Moyenne	Cr mg/l 1,07	Fe mg/l 6904	Mg mg/l 93,47	Mn mg/l 17,3	Ni mg/l 5,21	Pb mg/l 0,488	S mg/l 4254	Sulfates mg/l	Zn mg/l 0,82
PO-6 PO-6	Moyenne Écart type	Cr mg/l 1,07 0,439	Fe mg/l 6904 648	Mg mg/l 93,47 22,67	Mn mg/l 17,3 1,73	Ni mg/l 5,21 1,05	Pb mg/l 0,488 0,038	S mg/l 4254 475	Sulfates mg/l	Zn mg/l 0,82 0,25
PO-6 PO-6 DMA-1	Moyenne Écart type Moyenne	Cr mg/l 1,07 0,439 0,666	Fe mg/l 6904 648 1257	Mg mg/l 93,47 22,67 95,07	Mn mg/l 17,3 1,73 30,3	Ni mg/l 5,21 1,05 6,98	Pb mg/l 0,488 0,038 1,35	S mg/l 4254 475 1266	Sulfates mg/l 3725	Zn mg/l 0,82 0,25 23,03
PO-6 PO-6 DMA-1 DMA-1	Moyenne Écart type Moyenne Écart type	Cr mg/l 1,07 0,439 0,666 0,593	Fe mg/l 6904 648 1257 251	Mg mg/l 93,47 22,67 95,07 13,37	Mn mg/l 17,3 1,73 30,3 4,15	Ni mg/l 5,21 1,05 6,98 1,10	Pb mg/l 0,488 0,038 1,35 0,817	S mg/l 4254 475 1266 170	Sulfates mg/l 3725 1599	Zn mg/l 0,82 0,25 23,03 5,89
PO-6 PO-6 DMA-1 DMA-1 DMA-2	Moyenne Écart type Moyenne Écart type Moyenne	Cr mg/l 1,07 0,439 0,666 0,593 0,497	Fe mg/l 6904 648 1257 251 276	Mg mg/l 93,47 22,67 95,07 13,37 92,47	Mn mg/l 17,3 1,73 30,3 4,15 25,9	Ni mg/l 5,21 1,05 6,98 1,10 7,62	Pb mg/l 0,488 0,038 1,35 0,817 1,21	S mg/l 4254 475 1266 170 1330	Sulfates mg/l 3725 1599 4176	Zn mg/l 0,82 0,25 23,03 5,89 11,75

Tableau 6.1 : Caractéristiques physico-chimiques du DMA utilisé pour les essais de BPSR. La composition du PO-6 du site Lorraine pour l'année 2004 a été ajoutée pour comparaison

Le pH du DMA-1 est de 4,22 pour le premier DMA synthétique utilisé et de 4,39 pour le second. La conductivité quant à elle est de 5 322 μ S/cm pour le DMA-1 et de 4 637 μ S/cm dans le DMA-2. Les valeurs de Eh mesurées dans les DMA utilisés sont de 299,5 mV pour le DMA-1 et de 328,3 mV pour le DMA-2. Les concentrations en métaux et autres éléments sont inspirées de la qualité d'eau mesurée en 2004 au site Lorraine (PO-6), mais montrent également quelques différences. Les concentrations en S total et en Fe total des deux DMA synthétiques utilisés pour l'essai BPSR sont inférieures à celles du PO-6 avec des valeurs de 1 257 et 276 mg/l respectivement pour le DMA-1 et le DMA-2. Dans le cas du S total, la

concentration est de 1 266 mg/l dans le DMA-1 et de 1 330 mg/l dans le DMA-2. Les concentrations en sulfate ont été mesurées dans les deux DMA synthétiques par un laboratoire externe selon la méthode décrite au chapitre 3. Les valeurs moyennes mesurées sont de 3 725 mg/l dans le DMA-1 et de 4 176 mg/l pour le deuxième DMA.

Afin d'éviter que les concentrations mesurées soient trop près de la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée, les concentrations de certains métaux dans la solution à traiter ont été augmentées par rapport à celles mesurées dans le PO-6 en 2004. Ainsi, la concentration en Al a été augmentée à 21,0 mg/l dans le DMA-1 et à 23,6 mg/l dans le DMA-2. Des augmentations des concentrations sont également observées pour le Cd (0,405 dans le PO-6 versus 5,37 et 4,62 mg/l dans les DMA-1 et 2), le Mn (17,3 mg/l pour le PO-6, 30,3 mg/l dans le DMA-1 et 25,9 mg/l dans le DMA-2), le Pb (0,488 mg/l pour le PO-6, 1,35 mg/l dans le DMA-1 et 1,21 mg/l pour le DMA-2) et le Zn (0.82 mg/l pour le PO-6, 23,0 mg/l dans le PO-6)DMA-1 et 11,8 mg/l pour le DMA-2). Les concentrations en Cr (1.07 mg/l dans le PO-6, 0,593 mg/l pour le DMA-1et 0,497 mg/l dans le DMA-2) et en Ni (5,21 dans le PO-6, 6,98 dans le DMA-1 et 7,62 pour le DMA-2) sont, quant à elles, à peine différentes. La concentration en Mg est similaire pour le PO-6, le DMA-1 et le DMA-2, soit respectivement 93,4, 95,0 et 92,4 mg/l. La concentration en Ca n'a, quant à elle, pas été ajustée dans le DMA (387 mg/l dans le PO-6). Les concentrations moyennes de 48,9 et de 39,3 mg/l de Ca mesurées dans le DMA-1 et le DMA-2 proviennent du solvant utilisé pour la fabrication du DMA, soit l'eau potable de la Ville de Rouyn-Noranda.

En résumé, même s'il y a des différences significatives entre les résultats mesurés dans le puits PO-6 du site Lorraine et les DMA utilisés lors de l'essai, on peut dire que les eaux à traiter par le système BPSR sont typiques d'un DMA fortement contaminé provenant d'une mine de roches du Québec et du Canada (voir Aubertin *et al.* 2002 pour des exemples).

6.3 Le BPSR

6.3.1 Description

La configuration du modèle physique utilisée pour l'essai BPSR est similaire à celle employée lors des essais de drain anoxique calcaire (DAC) et de drain oxique calcaire (DOC) en laboratoire (voir chapitre 5). La *Figure 6.1* montre un schéma du modèle permettant de

visualiser la configuration utilisée. L'entrée du DMA est située à la base de l'un des côtés du modèle, alors que l'évacuation du DMA traité se fait près de la limite supérieure du modèle à l'autre extrémité. Afin de favoriser une meilleure distribution du DMA avant son contact avec le système de traitement, un compartiment de 369 litres a été aménagé à l'entrée du modèle. Le compartiment de 154 l situé à la sortie du modèle vise à éviter de boucher le tuyau de sortie par les précipités de minéraux et la matière organique en permettant une décantation de ces derniers. Le compartiment principal de 2 100 litres contient le système de traitement.



Figure 6.1 : Schéma de la configuration du modèle physique utilisée lors de l'essai BPSR montrant la sortie en forme de U utilisée au début de l'essai

Le mélange réactif utilisé lors de l'essai est celui décrit au chapitre 3. Le compartiment principal de 2 100 litres du modèle physique a été complètement rempli de mélange réactif en disposant ce dernier en couches successives faisant un angle d'environ 30° par rapport à la surface afin de ne pas favoriser un écoulement préférentiel du DMA horizontalement dans le système de traitement. Par la suite, un joint d'étanchéité a été installé et le couvercle du modèle a été mis en place et boulonné. La *Figure 6.2* illustre le remplissage du modèle où l'on peut voir la disposition du mélange à angle par rapport à l'horizontal. Une figure du modèle après son remplissage a été présentée au chapitre précédent.



Figure 6.2 : Photographie du modèle physique après son remplissage

6.3.2 Paramètres d'opération

L'essai BPSR effectué visait à vérifier l'efficacité d'un tel système de traitement pour un temps de résidence hydraulique (TRH) de 10 jours. Ce temps de résidence est similaire à l'un de ceux utilisés par Neculita *et al.* (2008a). Le TRH a été calculé pour la partie traitante du modèle seulement en utilisant une porosité du matériel humide de 35 %. La porosité a été calculée à partir du volume d'eau ajoutée dans le modèle lors du remplissage initial en excluant les volumes d'eau des compartiments vides et en tenant compte du volume des compartiments d'échantillonnage et des structures en bois insérées dans le modèle. Le pourcentage de vides utilisé est du même ordre de grandeur que celui calculé à partir de l'eau ajoutée lors des essais de conductivité hydraulique saturée, soit 32 % (écart type de 3,2 pour n = 4). Le débit utilisé afin de respecter le TRH de 10 jours a été de 0,05 l/min. Des essais de traceurs ont été effectués afin de mesurer le TRH dans le système de traitement. Malheureusement, les essais utilisant le Mn n'ont pas été concluant en raison de la forte rétention de ce métal dans notre système de traitement. Étant donné la teinte brune opaque du DMA à la sortie du BPSR, les essais de traceur à l'aide de colorant n'ont pu être envisagés.

6.3.3 Problèmes rencontrés au démarrage

L'essai BPSR en laboratoire ne s'est pas effectué sans heurt. Le principal problème rencontré a été le débordement du modèle. Lors des débordements, l'odeur dégagée était forte et tenace. Nous avons envisagé différents scénarios afin d'expliquer ces débordements, mais il semble que ces derniers étaient en grande partie liés à une mauvaise évacuation de l'effluent traité. Afin d'éviter un retour d'air dans le système de traitement et ainsi nuire à la sulfatoréduction, la sortie du système de traitement était munie d'un tuyau en forme de U, tel qu'illustrée à la *Figure 6.1*. Cette configuration ne permettait pas une évacuation efficace du DMA pour le débit utilisé. Par la suite, différentes configurations et diamètres de tuyau, toujours en évitant un retour d'air dans le BPSR, ont été testés. Finalement, le diamètre interne du tuyau de sortie a été augmenté à 2 cm et sa longueur a été réduite à 1 m. De plus, le tuyau n'a pas été tordu en forme de U afin d'éviter un retour d'air (l'impact de cet aspect est considéré négligeable). À la suite de cette modification, le modèle n'a plus débordé pour des raisons de configuration de sa sortie.

6.4 Suivi hydrogéochimique de l'essai BPSR

La section suivante présente les résultats d'analyse de différents paramètres et certaines concentrations d'éléments mesurés sur des échantillons prélevés dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et à la sortie du BPSR lors de l'essai.

Comme pour les échantillons prélevés sur le site Lorraine et lors des essais de DAC et de DOC, certaines variations des paramètres physico-chimiques et des concentrations en éléments peuvent être en partie attribuées aux fortes concentrations en fer et en soufre et aux faibles pH mesurés dans le DMA, dans les compartiments d'échantillonnage et à la sortie du système de traitement.

Une source importante de bruit analytique est la dérive instrumentale des sondes *in situ* (placées dans le modèle) entre deux calibrations. Les sondes étaient calibrées toutes les fois que du nouveau DMA était préparé, soit à toutes les deux semaines. Afin de diminuer l'importance de ces variations sur les graphiques, les moyennes journalières des mesures sont présentées. Les valeurs manifestement erronées n'ont pas été utilisées. Une valeur a été jugée erronée lorsque l'écart type des valeurs mesurées dans une journée correspondait à plus de

25 % de la valeur moyenne de cette même journée. À de rares exceptions, les moyennes journalières rejetées correspondent aux jours où le DMA est fabriqué et les sondes nettoyées et calibrées. Habituellement, un maximum de 21 moyennes journalières sur les 280 calculées ont été rejetées en raison du nettoyage et du calibrage des sondes. En raison de leur usure prématurée, les sondes de Eh semblent avoir généré plus de valeurs erronées, soit 33 pour la sonde du réservoir prétraitement, 34 pour la première sonde du BPSR, 30 pour la deuxième mais à peine 12 pour la dernière.

Dans cette section, les tendances générales observées pour les principaux paramètres ainsi que pour certains métaux et autres éléments chimiques importants à caractériser lors de la détermination de l'efficacité du BPSR sont présentées. Afin de démontrer les changements intervenus dans la composition du DMA avant et après traitement, deux types de graphiques sont utilisés. Le premier type consiste à présenter les valeurs mesurées en fonction du temps pour le DMA et à la sortie du BPSR. Pour le deuxième type de graphique, les valeurs mesurées à l'intérieur du modèle physique sont présentées afin de déterminer l'évolution de l'efficacité du traitement tout au long du BPSR.

6.4.1 Acidité, alcalinité, pH, Eh et conductivité

La *Figure 6.3* montre les variations d'acidité et d'alcalinité mesurées dans le DMA et à la sortie du BPSR en fonction du temps, alors que celles du pH et du Eh sont présentées à la *Figure 6.4*. Les valeurs d'acidité, d'alcalinité, de pH et de Eh peuvent être affectées par l'ajout d'oxygène dans la bouteille lors de la prise de l'échantillon, de l'agitation effectuée ou de la mesure des différents paramètres.

Variations de l'acidité et de l'alcalinité

À l'exception de la période se situant entre 140 et 178 jours, l'acidité du DMA-1 se situe entre 1 510 et 3 056 mg/l d'équivalent CaCO₃. Entre les jours 140 et 178, les valeurs d'acidité varient entre 240 et 514 mg/l d'équivalent CaCO₃. Comme nous le verrons plus loin, ces valeurs ne sont pas accompagnées d'augmentation du pH comme il aurait fallu s'y attendre. Des valeurs d'acidité beaucoup plus basses sont mesurées dans le DMA-2. Elles varient entre 520 et 1 000 mg/l d'équivalent CaCO₃. Les valeurs d'acidité mesurées à la sortie sont nettement inférieures à celles du DMA. Pour les 202 premiers jours, l'acidité a varié entre 192 et 1 105 mg/l d'équivalent CaCO₃. Par contre, entre 140 et 178 jours, cette dernière variait entre 50 et 160 mg/l. Pour la deuxième partie de l'essai, où un DMA moins concentré en Fe a été utilisé, les valeurs d'acidité ont varié entre 120 et 510 mg/l équivalent CaCO₃ à la sortie du BPSR.

Les valeurs d'alcalinité mesurées dans le DMA ont été inférieures à 1 (valeur minimum de la méthode) tout au long de l'essai. Pour la première partie de l'essai, les valeurs d'alcalinité à la sortie sont passées de plus de 10 000 au départ à 152 mg/l équivalent CaCO₃ au 140e jour. Du 147e jour au 192e jour, l'alcalinité a moins varié, se situant entre 437 et 1 268 mg/l. Les plus fortes valeurs d'alcalinité mesurées jusqu'au 98e jour peuvent sans doute être attribuées à la dissolution relativement rapide du CaCO₃ ajouté au mélange réactif. L'alcalinité a moins varié lors de la deuxième partie de l'essai (DMA-2), les valeurs passant de 1151 à 400 mg/l d'équivalent CaCO₃ dans les 14 premiers jours et augmentant progressivement par la suite pour atteindre 1300 mg/l d'équivalent CaCO₃ à la fin de l'essai.



Figure 6.3 : Variations de l'acidité et de l'alcalinité dans le DMA et à la sortie du BPSR

Variations du pH

Les valeurs de pH mesurées en laboratoire dans le DMA et à la sortie du BPSR sont présentées à la *Figure 6.4*. Comme il a été vu précédemment, les valeurs de pH dans le DMA sont peu élevées, se situant habituellement entre 3,33 et 4,35 pour le DMA-1 et entre 4,12 et 4,74 pour le DMA-2. Pour les 88 premiers jours, le pH a progressivement diminué à la sortie du BPSR, passant de 8,25 à environ 6,41. Par la suite le pH est demeuré relativement stable pour le reste de l'essai variant entre 6,39 et 6,91 pour le DMA-1 et, à l'exception d'une mesure, entre 6,33 et 7,04 pour le DMA-2.

Variations du Eh

Les valeurs de Eh mesurées en laboratoire dans le DMA et à la sortie du système de traitement biologique sont présentées à la *Figure 6.4.* À partir du 70e jour, les valeurs de Eh mesurées dans le DMA-1 sont relativement stables, se situant entre 337 et 499 mV. Pour le DMA-2, les valeurs sont légèrement inférieures, variant entre 259 et 393 mV. Les valeurs de Eh mesurées dans les sondes sont nettement inférieures à celles du DMA. Pour les 54 premiers jours de l'essai, les valeurs de Eh ont été mesurées immédiatement après la prise d'échantillons en agitant au minimum ces derniers. Il y a donc eu peu d'oxygène d'ajouté au liquide et les valeurs sont nettement négatives, soit entre - 378 et - 230 mV. Pour les échantillons prélevés après, les valeurs de Eh varient peu se situant habituellement entre -29 et 45 mV pour le DMA-1 et entre 18 et 59 mV pour le DMA-2. À partir du 237^e jour, on semble observer une diminution du Eh à la sortie.



Figure 6.4 : Variations du pH et du Eh et dans le DMA et à la sortie du BPSR

6.4.2 Concentrations en S, sulfates et métaux dans le DMA et à la sortie du BPSR

Dans cette section, nous verrons les variations de Ca, Fe, S, Al, Mn, Pb, Cr Ni, Zn et Co en fonction du temps. Les valeurs présentées sont celles mesurées dans le DMA et à la sortie du système de traitement tout au long de l'essai. Seuls les éléments présentant des variations significatives sont présentés ici. Les tableaux présentant l'ensemble des résultats se retrouvent en à l'*Annexe J*.

Variation des concentrations en S total et en Fe total

Pour le premier DMA utilisé, les concentrations en sulfates se situent habituellement entre 3 000 et 4 000 mg/l. À de rares exceptions, les concentrations en S et en Fe se suivent quasi parfaitement. Les concentrations en sulfates du DMA-2 varient habituellement entre 4 000 et 4 500 mg/l. Les concentrations en sulfates mesurées à la sortie du BPSR sont inférieures à

239

1 000 mg/l pour les 54 premiers jours. Par la suite, elles demeurent habituellement entre 1 500 et 2 300 mg/l jusqu'au changement de composition du DMA. Pour la deuxième partie de l'essai (DMA-2), la concentration en sulfates passe de 2 050 à 3 053 mg/l entre les jours 203 à 228. Par la suite, les concentrations à la sortie demeurent habituellement entre 2 800 et 3 400 mg/l. À de très rares exceptions (erreurs analytiques), les concentrations en sulfates à la sortie du BPSR sont nettement inférieures à celles mesurées dans le DMA.

Habituellement, les concentrations en Fe dans le DMA varient entre 1 060 et 1 550 mg/l et entre 204 et 500 mg/l dans le deuxième DMA. Comme pour le S, les concentrations en Fe augmentent de façon importante lors des 140 premiers jours, passant de 0 à 573 mg/l. Par la suite, elles se situent entre 91 et 237 mg/l jusqu'au changement de DMA. Pour la deuxième partie de l'essai, les concentrations en Fe à la sortie ont varié entre 0,116 et 125 mg/l. Dans tous les cas, les concentrations en Fe mesurées à la sortie du système de traitement sont nettement inférieures à celles du DMA.



Figure 6.5 : Variations des concentrations en Fe et en Sulfates pour le DMA et l'effluent du BPSR

Variation des concentrations en Ca

Les concentrations en Ca mesurées dans le DMA et à la sortie du BPSR sont présentées à la *Figure 6.6.* La concentration en Ca du DMA varie très peu, soit entre 35,3 et 47,9 mg/l. Par contre, les concentrations mesurées à la sortie augmentent jusqu'à 286 mg/l du début de l'essai (51,1 mg/l) jusqu'au 228e jour. Par la suite, la concentration diminue pour atteindre 171 mg/l à la fin de l'essai. L'importante augmentation des concentrations observée après 140 jours (86,1 mg/l) suggère un relargage plus important du calcium faisant suite à la dissolution du CaCO₃ ajouté au mélange réactif.



Figure 6.6 : Variations des concentrations en Ca pour le DMA et l'effluent du BPSR

Variations des concentrations en Al et Mn

Les variations des concentrations en Al et Mn sont présentées à la *Figure 6.7A*. Les concentrations en Al dans le DMA montrent d'importantes variations, soit de 3,59 à 5,6 mg/l dans le DMA-1 et entre 1,1 et 26,7 pour le DMA-2. Peu importe les concentrations en Al mesurées au départ, à partir du 63e jour les concentrations en Al mesurées à la sortie sont

inférieures à la limite de détection de la méthode. Avant le 63e jour, les valeurs mesurées sont inférieures à 1,61 mg/l.

Les concentrations en Mn mesurées dans le DMA montrent de faibles variations. Dans le DMA-1, elles varient entre 20 et 35,3 mg/l, alors que dans le DMA-2 elles montrent encore moins de variations (24,4 à 26,6 mg/l). Les concentrations en Mn mesurées à la sortie du BPSR sont systématiquement inférieures à celles du DMA. Du début au 39e jour, elles sont inférieures à 1,61 mg/l. Par la suite, elles passent progressivement de 3,40 mg/l (52e jour) à 22,1 mg/l (140e jour). Pour la période entre le 147e et le 192e jour, elles varient entre 9,42 et 20,3 mg/l. Les variations pour la deuxième partie de l'essai (DMA-2) sont moins importantes. Les concentrations mesurées varient entre 11,4 et 21,5 mg/l.

Variation des concentrations en Pb et Cr

Les variations des concentrations en Pb et Cr dans le DMA et à la sortie du BPSR sont présentées à la *Figure 6.7B*. Les concentrations en Pb du DMA varient entre 0,044 et 2,65 mg/l dans le DMA-1 et entre 0,177 et 2,48 mg/l dans le DMA-2. Peu de variations des concentrations en Pb sont observées à la sortie, car ces dernières se situent habituellement sous la limite de détection de la méthode (< 0,02 mg/l) et la plus forte concentration mesurée est de 0,039 mg/l. Les concentrations en Cr dans le DMA varient entre 0,079 et 2,21 dans le DMA-1 et entre 0,073 et 2,01 dans le DMA-2. Par contre, peu de variations sont observées à la sortie, les concentrations mesurées variant entre la limite de détection de la méthode (< 0,003 mg/l) et 0,022 mg/l.

Variation des concentrations en Ni et Zn

Les variations des concentrations en Ni et Zn sont présentées à la *Figure 6.7C*. Les concentrations en Ni du DMA-1 varient habituellement entre 23,1 et 28,2 mg/l, alors qu'elles varient entre 7,15 et 16,7 mg/l dans le DMA-2. À la sortie du BPSR, les concentrations en Ni sont, à une exception, inférieures à 0,172 mg/l. Les concentrations en Zn du DMA ont varié entre 4,31 et 9,07 mg/l. À la sortie du BPSR, les concentrations mesurées sont inférieures à 0,267 mg/l. Si l'on fait abstraction de 3 échantillons, elles sont mêmes inférieures à 0,077 mg/l.

Variation des concentrations en Co

Les variations des concentrations en Co sont présentées à la *Figure 6.7D*. Les concentrations en ce métal mesurées dans le DMA-1 varient entre 0,128 et 0,230 mg/l, alors que dans le DMA-2 elles se situent entre 0,070 et 0,092 mg/l. À la sortie du BPSR, les concentrations de ce métal varient entre la limite de détection de la méthode (< 0,004 mg/l) et 0,026 mg/l. Toutefois, lors de l'utilisation du DMA-2, elles varient entre la limite de détection et 0,009 mg/l.



Figure 6.7 : Variations des concentrations en Al, Mn, Pb, Cr, Ni, Zn et Co pour le DMA et l'effluent du BPSR

6.4.3 Évolution de la qualité d'eau lors du passage dans le BPSR

Du 20 avril au 8 mai 2008, 4 séries de 6 échantillons ont été prélevées pour analyse dans le réservoir du DMA, dans les quatre compartiments d'échantillonnage et à la sortie du système de traitement. Les résultats de ces analyses sont présentés ici. Afin de faire ressortir le lien entre le temps de résidence hydraulique et les différents paramètres, le temps de séjour dans la partie traitante du système (calculé à l'aide de la porosité) et la distance parcourue dans le BPSR sont indiqués sur les différents graphiques. Pour le pH et le Eh, les valeurs mesurées dans le DMA, à l'aide des sondes *in situ* situées dans le BPSR et à l'effluent, sont présentées. L'ensemble des résultats se retrouve à l'*Annexe J*.

Variations du pH

Les valeurs de pH mesurées à l'aide des sondes situées dans les compartiments d'échantillonnage sont présentées à la Figure 6.8. Afin de pouvoir les comparer, les résultas des mesures effectuées en laboratoire pour le DMA et l'effluent sont également présentés. Comme il a été vu précédemment, les valeurs de pH dans le DMA sont peu élevées, se situant habituellement entre 3,33 et 4,35 pour le DMA-1 et entre 4,12 et 4,74 pour le DMA-2. Pour les 147 premiers jours, le pH a progressivement diminué dans les quatre compartiments d'échantillonnage, passant de 8 à environ 6 dans les sondes situées dans le BPSR et de 8,87 à 4,75 pour la sonde située dans le réservoir de prétraitement. Pour cette période, les valeurs de pH étaient plus faibles à 45 cm qu'à 105 cm et ces dernières l'étaient moins que celles à 165 cm. À partir du 160e jour, les valeurs des trois sondes situées dans le BPSR se stabilisent à des valeurs légèrement inférieures à 6 jusqu'au 194e jour. Par la suite, les valeurs mesurées dans les sondes situées à 105 et 165 cm diminuent jusqu'à moins de 5,5. Par contre, après un nettoyage et une calibration au 217e jour, elles indiquent à nouveau un pH légèrement inférieur à 6. À la fin de l'essai, le pH est remonté à des valeurs supérieures à 6 dans les trois sondes. Le pH mesurée dans le réservoir de prétraitement a continué à diminuer jusqu'au changement de DMA où il a atteint 3,7. Le pH de ce réservoir est stable entre 3,63 et 3,73 jusqu'au 216^e jour. Par la suite, il chute sous des valeurs de 3. Cette chute abrupte du pH correspond à des problèmes de calibration de la sonde liés à son vieillissement prématuré. La diminution plus subtile du pH observée au 145^e jour peut également être attribuée à des problèmes de calibration de la sonde. En fait, il semble impossible que les valeurs de pH mesuré dans le réservoir soit inférieures à celles du DMA tel qu'observées après ce jour.

Les valeurs de pH mesurées en laboratoire à la sortie du BPSR sont également présentées afin de démontrer que contrairement à ce qui se produit sur des échantillons de DMA frais, le pH ne semble pas diminuer de façon notable dans les échantillons entre son prélèvement et son analyse. En fait, les valeurs mesurées à la sortie du BPSR sont, à de rares exceptions, supérieures à celles à 165 cm pour la période s'étendant du 105e jour jusqu'à la fin de l'essai.



Figure 6.8 : Variations du pH dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR

Variations du Eh

Les valeurs de Eh mesurées à l'aide des sondes situées dans les compartiments d'échantillonnage sont présentées à la *Figure 6.9*. Afin de pouvoir les comparer, les résultats des mesures effectuées en laboratoire pour le DMA et l'effluent sont également présentés. Comme vu précédemment, à partir du 70e jour, les valeurs de Eh mesurées dans le DMA-1 sont relativement stables, se situant habituellement entre 337 et 499 mV. Pour le DMA-2, les

valeurs sont légèrement inférieures, variant entre 259 et 393 mV. Les valeurs de Eh mesurées par les sondes *in situ* sont nettement inférieures à celles du DMA. Après 15 jours, le Eh mesuré dans les 3 compartiments d'échantillonnage situés dans le BPSR avoisine -300 mV et monte lentement par la suite pour se situer entre -52 (à 45 cm) et -125 (à 165 cm) lors du changement de composition du DMA. Après modification de la composition du DMA, le Eh a diminué pour atteindre -193 mV dans la dernière colonne (165 cm) à la fin de l'essai. Les valeurs les plus basses de Eh sont habituellement mesurées près de la fin du BPSR, soit à 165 cm. Les valeurs de Eh mesurées en laboratoire sur l'effluent sont habituellement positives et nettement supérieures à celles prises à l'intérieur des compartiments d'échantillonnage. Ces différences sont attribuées à la mise en contact avec l'air de l'échantillon lors de sa collecte, son entreposage et l'agitation des échantillons lors de la détermination du Eh. Les valeurs de Eh mesurées dans le réservoir prétraitement montrent d'importantes variations en escalier ce qui suggère que la sonde située à cet endroit était défectueuse dès le 55^e jour.



Figure 6.9 : Variations du Eh dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR

Variation des concentrations en acidité

Les résultats des mesures d'acidité en laboratoire pour le DMA, les 4 compartiments d'échantillonnage et la sortie du BPSR sont présentés à la *Figure 6.10A*. L'acidité de la moyenne des 4 échantillons passe de 687,5 à 492,5 mg/l équivalent CaCO₃ entre le DMA et le réservoir prétraitement du modèle. À 45 cm, l'acidité moyenne est de 192,5 mg/l équivalent CaCO₃, elle descend à 135 mg/l équivalent CaCO₃ à 105 cm pour augmenter par la suite à 282,5 mg/l d'équivalent CaCO₃ à 165 cm. À la sortie du BPSR, l'acidité moyenne mesurée est de 158,5 mg/l équivalent CaCO₃. À l'exception du DMA et d'un échantillon à 165 cm, les mesures d'acidité montrent que de très faibles variations en fonction de la période d'échantillonnage.

Variation des concentrations en alcalinité

Les variations d'alcalinité dans les différents points d'échantillonnage sont présentées à la *Figure 6.10B.* Dans le DMA et la première colonne, les valeurs d'alcalinité sont inférieures à la limite de détection de la méthode (< 1 mg/l équivalent CaCO₃). Par la suite, l'alcalinité moyenne augmente dans le modèle, passant de 400 à 525 mg/l équivalent CaCO₃ entre les compartiments d'échantillonnage situés à 45 cm et 105 cm. L'alcalinité baisse à 375 mg/l équivalent CaCO₃ à 165 cm pour augmenter à 920 mg/l équivalent CaCO₃ à la sortie du BPSR. À l'exception d'un point à 165 cm et d'un autre à la sortie, les valeurs d'alcalinité mesurées sont cohérentes.

Variation des concentrations en sulfates

Les concentrations en sulfates mesurées à l'entrée, à l'intérieur et à la sortie du BPSR sont présentées à la *Figure 6.10C*. Les concentrations moyennes en sulfates sont de 4 852 mg/l dans le DMA et de 4 659 mg/l à l'intérieur du réservoir prétraitement. Elles passent rapidement à 3 560 mg/l à 45 cm et à 3 413 mg/l à 105 cm et à 3 099 mg/l dans le compartiment situé à 165 cm. La concentration mesurée à la sortie est de 3 808 mg/l et donc supérieure à celles mesurées à 45, 105 et 165 cm.

Variation des concentrations en Fe

Les variations des concentrations en Fe total sont présentées à la Figure 6.10D. Étant donné les grandes variations des concentrations observées dans le DMA, nous exclurons ces mesures de notre description. La concentration moyenne en Fe passe de 242,75 mg/l dans le réservoir prétraitement à 18,47 mg/l à 45 cm et 4,98 mg/l à 105 cm. Par la suite, la concentration en ce métal augmente à 33,70 mg/l à 165 cm et 36,73 mg/l à la sortie. Comme on peut le voir sur le graphique, il existe certaines variations des concentrations pour les différents types d'échantillonnage. Cela est surtout marquant pour la colonne située à 165 cm et à la sortie du BPSR.

Variation des concentrations en Al, Cd, Cr et Pb

Certains métaux montrent une importante baisse de leur concentration dès le réservoir de prétraitement. Ainsi, la concentration moyenne en Cd passe de 4,99 à 0,30 mg/l dès l'atteinte du réservoir, pour demeurer par la suite sous 0,01 mg/l. La concentration en moyenne en Cr passe, quant à elle, de 1,00 mg/l dans le DMA à 0,038 mg/l dans le réservoir. Par la suite, la plus forte concentration moyenne en Cr mesurée est de 0,006 mg/l. La concentration moyenne en Pb passe de 1,212 mg/l dans le DMA à 0,068 mg/l. La concentration maximum mesurée pour ce métal est de 0,022 mg/l par la suite. Afin d'illustrer ce phénomène, la *Figure 6.11* présente les variations des concentrations en Al dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et à la sortie du BPSR. La concentration moyenne en Al passe de 38,09 mg/l dans le DMA à 1,57 mg/l à l'intérieur du réservoir de prétraitement. Par la suite, les concentrations en ce métal sont inférieures à 0,03 mg/l.



Figure 6.10 : Variations de l'acidité, de l'alcalinité, et des concentrations en S et en Fe dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR



Figure 6.11 : Variations des concentrations en S, Zn, Ni et Mn dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR

Variation des concentrations en Ni, Co et Zn

Certains métaux montrent une importante diminution de leur concentration dès la première colonne située dans le BPSR à 45 cm. Ainsi, les concentrations en Co passent de 0,080 mg/l dans le DMA à 0,065 mg/l dans le réservoir, pour atteindre des valeurs inférieures à la limite de détection de la méthode (< 0,004 mg/l) à partir de 45 cm et pour les autres points d'échantillonnage. Comme on peut le voir à la *Figure 6.11C*, le Zn montre également le même comportement. Les concentrations en ce métal passent de 11,68 mg/l dans le DMA à 9,505 mg/l dans le réservoir, pour tomber à 0,062 mg/l à 45 cm et demeurer sous cette valeur par la suite.

Afin d'illustrer ce phénomène, les variations des concentrations en Ni dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent sont présentées à la *Figure 6.11C*. La concentration moyenne en Ni passe de 7,91 à 6,62 mg/l entre le DMA et le réservoir. Par la suite, elle atteint 0,063 mg/l puis demeure sous cette valeur jusqu'à la sortie du BPSR où une hausse de la concentration moyenne à 0,0238 mg/l est observée. À l'exception d'un point à l'effluent, les données semblent présenter une bonne cohérence.

Variation des concentrations en Mn

L'évolution des concentrations en Mn dans le DMA, les compartiments d'échantillonnage et l'effluent du BPSR est présentée à la *Figure 6.11D*. La concentration moyenne en Mn passe de 26,33 mg/l dans le DMA à 26,6 mg/l dans le réservoir, pour diminuer rapidement à 19,33 mg/l dans les compartiments d'échantillonnage situés à 45 et à 105 cm. Par la suite, la concentration moyenne en ce métal passe à 26,55 mg/l à 165 pour diminuer à 15,4 mg/l à la sortie du BPSR. À l'exception d'un point à l'effluent, les concentrations en Mn mesurées montrent une bonne cohérence.

6.5 Dénombrement des BSR à la sortie du modèle

En deux occasions, des échantillons d'eau ont été prélevés à la sortie du modèle afin d'y effectuer un dénombrement des bactéries sulfatoréductrices. Le dénombrement des BSR a été effectué à l'aide de la technique du nombre le plus probable décrite au chapitre 3. Les résultats de ce dénombrement sont présentés au *Tableau 6.2*.

Tableau 6.2 : Résultats du dénombrement des BSR dans les échantillons liquides prélevés à la sortie du modèle

Nombre de jours	165	280
Dénombrement (BSR/100 ml)	1,7x10 ⁷	8,0x10 ⁵

Le premier échantillon a été prélevé au 165^{e} jour, soit 37 jours avant le changement de composition du DMA. Comme nous l'avons vu précédemment, pour cette période le Eh dans la dernière colonne avoisinait -140 mV, alors que l'alcalinité était de 1 058 mg/l d'équivalent CaCO₃. Pour la même période, les concentrations en Fe et en S avaient diminué de 1 272 mg/l et 821 mg/l respectivement. Ces observations montrent qu'il y avait production d'alcalinité et précipitation de S et de Fe en milieu réducteur lors de la prise d'échantillon. La forte densité de 1,7x10⁷ BSR par 100 ml mesurée à 165 jours indique que le milieu était propice à la croissance et au maintien des BSR dans le biofiltre. Il ressort de ces résultats que la sulfatoréduction se produit dans le BPSR lors de l'utilisation du DMA le plus chargé en métaux.

Le deuxième échantillon a été prélevé à la toute fin de l'essai soit au 280° jour. À la fin de l'essai, le Eh dans la dernière colonne avoisinait -193 mV, alors que l'alcalinité était de 1 300 mg/l d'équivalent CaCO₃. Pour la même période, les concentrations en Fe et en S avaient diminué de 256 mg/l et 545 mg/l respectivement. Comme pour l'échantillon précédent, ces observations indiquent qu'il y avait de la sulfatoréduction dans le biofiltre à la fin de l'essai. La densité de 8,0x10⁵ BSR par 100 ml mesurée à 280 jours démontre qu'à la fin de l'essai le biofiltre était toujours favorable au maintien et à la croissance des BSR.

Ces variations de densité des BSR entre les deux prises d'échantillon semblent bien corréler avec les variations des concentrations en S mesurées à la sortie du système de traitement. Ainsi, entre le 140^e et le 168^e jour, la concentration en S passe de 872 à 609 mg/l. Cette diminution de la concentration en soufre total peut être attribuée à un plus grand nombre de BSR participant au processus de sulfatoréduction. Pour la période s'étendant du 269^e jour à la fin de l'essai, la concentration en S mesurée à la sortie passe de 550 à 695 mg/l. Cette augmentation des concentrations en S total peut être attribuée à une diminution de l'efficacité du système de traitement qui est également représentée par un moins grand nombre de BSR dans le système de traitement. Malheureusement, il est difficile de déterminer ce qui a amené ces changements dans l'efficacité du système de traitement ainsi que dans la densité de BSR à l'effluent.

6.6 Caractérisation des solides à la fin de l'essai BPSR

À la fin de l'essai BPSR, le modèle physique a été vidé du liquide traité et des échantillons de solides ont été prélevés en différents points sur l'ensemble de l'épaisseur du système de traitement. Une caractérisation chimique, minéralogique et physique complète de certains échantillons a été effectuée, alors que d'autres ont fait l'objet d'une caractérisation sommaire. Ces travaux ont été réalisés afin de compléter l'information provenant des mesures de qualité d'eau dans le modèle et dans le but de mieux comprendre les mécanismes de traitement du DMA par le BPSR.

6.6.1 Échantillonnage du BPSR

La *Figure 6.12* montre les 12 points d'échantillonnage du BPSR. En chacun de ces points, un échantillon a été prélevé dans les 10 premiers cm, entre 10 et 35 cm et entre 40 et 65 cm. Une série d'échantillons a également été prélevée sur la section au centre du modèle (points 5 à 8) entre 70 et 95 cm. Pour chaque point, un échantillon cylindrique de 12 cm de diamètre et de 25 cm de long et un autre en vrac de 1 kg ont été prélevés.

Afin d'éviter l'oxydation des minéraux formés lors du traitement, l'échantillonnage a été effectué rapidement. Seuls les échantillons du fond (70 à 95 cm) ont été prélevés quelques jours plus tard en raison de la présence de trop fortes concentrations de H_2S gazeux dans le modèle physique. Le *Tableau 6.3* présente le nom, la position ainsi que la profondeur des échantillons prélevés ayant fait l'objet d'analyses.



Figure 6.12 : Vue de surface montrant la position des points d'échantillonnage des matériaux solides à l'intérieur du BPSR

Comme on peut le voir au *Tableau 6.3*, seuls les échantillons provenant de la couche située entre 40 et 65 cm ont fait l'objet d'analyses chimiques et minéralogiques. Cela permet de comparer entre elles trois séries d'échantillons situés au centre et sur les côtés du modèle et de pouvoir également documenter ce qui se passe à 15, 75, 135 et 215 cm le long du système de traitement. Seuls les échantillons situés sur la section du centre du modèle (5 à 8) ont fait l'objet de caractérisation complète. Cette caractérisation complète comprend des déterminations de la minéralogie par diffraction X (DRX) ainsi qu'une confirmation de cette dernière par l'observation des matériaux au microscope électronique à balayage (MEB). Une analyse chimique des principaux éléments à l'ICP-AES (ICP), une extraction séquentielle (Extr. Séqu.), des analyses du carbone organique total (COT) et de l'azote Kieldahl (NTK) ont également été effectuées. À cette caractérisation minéralogique et chimique, s'ajoute un dénombrement des bactéries sulfatoréductrices (BSR), une détermination de la densité relative des grains (D_r) et du pourcentage d'humidité (% Hum). Les 8 autres échantillons n'ont fait l'objet que d'analyses ICP et d'une détermination du % d'humidité.

	Localisation		Minéralogie		Chimie			Biologie	ogie Physi		
Échant	Position (distance)	Prof (cm)	DRX	MEB	ICP	Extr. Séqu.	COT NTK	BSR	Cond. Hydr.	% Hum	Dr
RPB-01C	1 (15 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-02C	2 (75 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-03C	3 (135 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-04C	4 (215 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-05C	5 (15 cm)	40 à 65	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
RPB-06C	6 (75 cm)	40 à 65	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
RPB-07C	7 (135 cm)	40 à 65	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
RPB-08C	8 (215 cm)	40 à 65	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
RPB-09C	9 (15 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-10C	10 (75 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-11C	11 (135 cm)	40 à 65			Oui					Oui	
RPB-12C	12 (215 cm)	40 à 65			Oui					Oui	

Tableau 6.3 : Liste des échantillons prélevés dans le BPSR ayant fait l'objet d'une caractérisation

6.6.2 Caractérisation minéralogique

Identification des phases cristallines à l'aide du DRX

Le DRX permet de faire l'identification et la semi quantification des phases cristallines dans un solide. Par contre, il ne permet pas l'identification des phases solides mal cristallisées. Les résultats du DRX permettent de déterminer la nature des précipités retrouvés dans le BPSR. Une quantification des phases minérales présentes est également possible. Certaines des phases cristallines quantifiées à l'aide du DRX proviennent des matériaux présents au départ dans le BPSR. Le quartz (SiO₂) provenant du sable de silice et des sédiments ainsi que l'urée ((NH₂)₂CO) font partie des solides cristallins présents au départ. Les sédiments utilisés comme source de BSR semblent également contenir deux silicates, soit la muscovite et l'albite. Les diffractogrammes des 4 échantillons se retrouvent à l'*Annexe K*. Le diffractogramme de l'échantillon RPB-7C présenté à la *Figure 6.13* montre les pics de ces différents minéraux primaires. Certains pics demeurent mal expliqués. Il est donc possible que d'autres phases minérales soient présentes.



Figure 6.13 : Diffractogramme de l'échantillon RPB-7C montrant la présence d'urée et des principaux minéraux primaires soit : le quartz (Qtz), l'albite (Alb) et la muscovite (Mus)

Les travaux de Neculita *et al.* (2008b) ont démontré que de la goethite (FeO(OH)), du gypse (CaSO₄·2H₂O) et de la greigite (Fe₃S₄) peuvent être détectés dans le mélange réactif après son utilisation dans le BPSR. Ces minéraux forment le précipité englobé dans le mélange réactif. De la calcite peut également être présente dans le mélange utilisé dans le BPSR. Ce minéral, qui a été ajouté au mélange réactif afin de permettre une neutralisation de l'acidité au départ, peut également être produit dans le mélange réactif lorsque l'alcalinité est positive, ce qui a été le cas lors de l'essai. La *Figure 6.14* montre le diffractogramme de l'échantillon RPB-6C où l'on peut voir les pics très nets du gypse, de la pyrite, de la mackinawite et de la goethite en plus de ceux des minéraux primaires observés précédemment. La pyrite et la mackinawite semblent donc être les sulfures cristallins formés dans le BPSR lors du
processus de sulfatoréduction. Encore ici, certains pics du diffractogramme semblent mal expliqués.



Figure 6.14 : Diffractogramme de l'échantillon RPB-6C montrant des pics significatifs pour le gypse (Gyp), la goethite (Goe), la mackinawite (Mac) et la pyrite (Py) en plus des minéraux primaires du mélange vus à la figure précédente

En raison de l'absence des fichiers de structure de certains minéraux dans les bases de données, nous n'avons pu effectuer une quantification des phases cristallines. L'absence d'interprétation pour certains pics nous incite à regarder les résultats obtenus lors de la détermination DRX avec une certaine réserve. Ainsi, la présence d'un pic du patron DRX de la mackinawite ne peut nous assurer de la réelle présence de ce minéral. Nous pouvons donc affirmer que les minéraux primaires du sédiment ajouté au mélange réactif (albite, quartz et muscovite) ainsi qu'une partie de l'urée sont présents dans le mélange à la fin de l'essai. Les

minéraux ayant précipité lors de l'essai semblent être le gypse, la pyrite, la goethite et la mackinawite. La geothite peut également provenir de l'oxydation des précipités contenant du fer.

Détermination au microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet de visualiser la texture des précipités formés dans le mélange réactif et d'étudier la composition chimique et minéralogique de ceux-ci. L'analyse de ce précipité confirmera ou infirmera la présence des minéraux identifiés au DRX. Étant donné la faible quantité de minéraux nouvellement formés présents dans le mélange réactif, chaque échantillon a fait l'objet de cinq cartographies X et des analyses ponctuelles ont été effectuées sur les grains montrant de plus fortes concentrations en Fe, S, Mg ou Ca. Le but est de détecter des carbonates de Ca, Mg et/ou Fe, des sulfures (S) ou des sulfates (S) ainsi que des oxyhydroxydes de fer.

Observations et mesures sur la zone 5 de l'échantillon RPB-5C

L'échantillon RPB-5C est l'un des quatre échantillons ayant fait l'objet d'une détermination minéralogique à l'aide du MEB. La *Figure 6.15* montre quelques grains récupérés dans l'échantillon. Cette zone a fait l'objet d'un balayage X afin de déterminer les atomes présents dans les grains.



Figure 6.15 : Photographie de la zone 5 de l'échantillon RPB-5C prise au MEB montrant des grains de précipités présents dans le mélange réactif. La position des analyses ponctuelles (A à D) est indiquée sur l'image

Tel qu'illustrée à la *Figure 6.16*, cette cartographie X a permis de faire ressortir trois points où il y a de plus fortes concentrations en Fe et en S. Ces points ont fait l'objet d'analyses ponctuelles dont la position est indiquée à la *Figure 6.15* et les résultats sont présentés au *Tableau 6.4*.

Les résultats d'analyses ponctuelles montrent que le plus gros des grains (analyses A et B du *Tableau 6.4*) est composé en très grande partie de Fe et de S, soit 45,23 % Fe et 39,39 % S pour le point A et 48,81 % et 43,11 % pour le point C. Les rapports Fe/S des points A et B sont respectivement de 1,15 et 1,11. Ces rapports sont près de ceux de la mackinawite ((Fe, Ni)₉S₈ pour un rapport de 1,125), de la greigite (Fe₃S₄ pour un rapport de 0,75) et du sulfure de fer amorphe (FeS pour un rapport de 1). Le point C correspond à un grain composé en grande partie de Fe (26,63 %) et O (67,36 %) dans un rapport de 0,40 (Fe/O). Ce rapport avoisine celui de la goethite (FeO(OH)) qui est de 0,5 Fe/O. La dernière analyse ponctuelle, le point D, montre ce qui semble être un sulfate de fer car en plus du Fe (32,10 %) et du

soufre (21,15 %), on y retrouve également une grande quantité d'oxygène (44,77 %). Par contre, le rapport O/S de 2,12 est loin du rapport théorique de 4. Il pourrait donc s'agir encore ici d'un grain de sulfure de fer.



Figure 6.16 : Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans des grains de précipités présents dans le mélange réactif de l'échantillon RPB-5C

Tablean 6.4 : Pour centage atomique des éléments composant les minéraux identifiés an MEB dans l'échantillon RPB-5 C

	Élément (% atomique)								
Minéral	Ca	Mg	0	Al	Fe	Si	S		
A	0,72	-	14,48	0,56	45,23	1,32	39,39		
В	1,91	0,10	4,46	1,29	47,81	2,37	43,11		
C	2,03	0,25	67,36	0,45	26,63	1,15	1,39		
D	0,83	-	44,77	0,53	32,10	1,20	21,15		

Observations et mesures sur la zone 3 de l'échantillon RPB-6C

La deuxième zone de cartographie X et d'analyses ponctuelles présentée provient de l'échantillon RPB-6C. Cette zone, illustrée à la *Figure 6.17*, montre ce qui semble être un grain de quartz (SiO₂ en gris moyen) sur lequel sont accolés de petits grains légèrement plus pâles. Quatre des grains plus petits ont fait l'objet d'analyses ponctuelles, alors que l'ensemble de la zone a fait l'objet d'une cartographie X.



Figure 6.17 : Photographie de la zone 3 de l'échantillon RPB-6C prise au MEB montrant des grains de précipités présents dans le mélange réactif. La position des analyses ponctuelles (A à D) est indiquée sur l'image

La cartographie X, présentée à la *Figure 6.15*, permet de faire ressortir une grande plage riche en Si et contenant peu de K, Ca et Al, ce qui suggère qu'il s'agit d'un silicate ne contenant pas ces éléments, soit le quartz (SiO₂). La même cartographie permet de faire ressortir certains secteurs contenant plus de Ca (extrémité droite de l'image), de Fe (droite de l'image) et de S (extrémité droite de l'image). Le *Tableau 6.5* présente les résultats des secteurs plus riches en Fe, S et/ou Ca. Les points faisant l'objet d'analyses sont indiqués sur la *Figure* 6.18. Le point A correspond à un minéral riche en Ca (24,01 %) et S (18,78 %) contenant



également de l'oxygène (56,48 %). Le rapport atomique Ca/S près de 1 (1,28) et le rapport O/S élevé (3) suggèrent qu'il pourrait s'agir de gypse (CaSO4·2H₂O).

Figure 6.18 : Balayage des éléments chimiques (Ca, Mg, O, Al, Fe, Si, S, Na, K) contenus dans des grains de précipités présents dans le mélange réactif de l'échantillon RPB-6C

	Élément (% atomique)								
Minéral	Ca	Mg	0	Al	Fe	Si	S		
А	24,01	0,03	56,48	0,33	0,33	0,76	18,78		
В	30,67	0,34	22,14	1,28	13,96	11,67	20,45		
С	0,03	0,33	79,27	0,44	16,24	0,81	2,90		
D	0,15	0,24	79,46	1,13	14,15	2,36	1,92		

Tablean 6.5 : Pourcentage atomique des éléments composant les minéranx identifiés an MEB dans l'échantillon RPB-6C

Le point B correspond à ce qui semble être un recouvrement mince du grain de quartz par un minéral ou un assemblage de minéraux contenant du Ca (30,67 %), du Fe (13,96 %) et du S (20,45 %). Les minéranx ayant fait l'objet des analyses C et D sont riches en Fe (16,24 et

14,15 % respectivement) et en O (79,27 % et 79,46 %), mais ils contiennent peu de S (2,90 et 1,92 %). Les faibles rapports Fe/O (0,20 % pour C et 0,18 % pour le D) et le faible pourcentage de S suggèrent qu'il pourrait s'agir d'un oxyhydroxyde de fer comme la goethite (FeO(OH)).

Les résultats des analyses MEB permettent de confirmer ce qui a été observé lors de l'interprétation des diffractogrammes du DRX. Il semble y avoir eu précipitation de sulfures de fer, de gypse et d'oxyhydroxydes de fer dans le mélange réactif lors des processus de traitement du DMA par le BPSR.

6.6.3 Caractérisation chimique des solides

Analyses des éléments présents dans le mélange réactif à l'aide de l'ICP-AES

Les 12 échantillons provenant de la tranche horizontale située entre 40 et 65 cm ont fait l'objet d'une digestion complète suivie d'une analyse à l'ICP-AES. Les résultats complets se retrouvent à l'*Annexe L* alors que ceux pour le Ca, Fe, Mn et S sont présentés à la *Figure* 6.19. Seuls les résultats de ces quatre éléments sont présentés ici, car ceux des autres métaux sont très bas ou ne présentent que de très faibles variations.

La concentration en Ca du mélange réactif a diminué dans deux des trois sections échantillonnées et a augmenté dans l'autre (*Figure 6.19A*). Ainsi, les valeurs de la section 1C-4C se situent, à l'exception d'un point, entre 1,65 et 1,91 % Ca et entre 1,81 et 2,01 % Ca pour la section 5C-8C, soit des valeurs inférieures à celles du mélange réactif (2,06 %), La ligne 9C-12C montre quant à elle des valeurs variant entre 2,14 et 2,60 %. On peut également observer que les concentrations en Ca mesurées à l'entrée du système sont légèrement inférieures à celles des échantillons situés près de la sortie du BPSR.

Comme le montre la *Figure 6.19B*, les concentrations en Fe total du mélange réactif sont habituellement nettement plus élevées que celles mesurées dans le mélange (1,10 %). Pour les sections 1-4 et 5-8, les concentrations varient entre 1,70 et 4,53 %. Pour les sections 9-12, elles sont plus basses, se situant entre 1,12 et 2,21 %. Pour les trois sections, les concentrations mesurées à l'entrée du BPSR sont les plus fortes, alors que celles provenant des échantillons situés à 135 cm sont les plus faibles.

Tel qu'illustré à la *Figure 6.19C*, les concentrations en Mn dans le mélange réactif sont plus élevées que celles du mélange réactif (0,0254 %), se situant entre 0,043 et 0,087 %. Les concentrations les plus élevées sont mesurées à l'entrée du BPSR et près de sa sortie. Les concentrations les plus faibles sont à 75 cm (0,043 à 0,047 %).

Les concentrations en S total du mélange réactif après son utilisation dans le BPSR sont présentées à la *Figure 6.19D*. Les valeurs mesurées pour les sections 1C-4C et 5C-8C varient entre 0,733 et 2,01 %, alors que dans la section 9C-12C elles se situent entre 0,384 et 0,873 %. Dans tous les cas, les valeurs post-démantèlement sont nettement supérieures à celles du mélange réactif (0,093 %).

Les plus fortes concentrations en calcium mesurées sur la ligne 9C-12C semblent indiquer que la dissolution de calcite est plus faible pour ce côté du BPSR ou qu'il y a eu une plus importante précipitation de gypse. La ligne 9C-12C montre également de plus faibles concentrations en S que les deux autres. Il est donc peu probable que le Ca présent en plus grande concentration dans ce côté du système de traitement soit associé à la précipitation de gypse. Il est donc fort probable qu'une grande partie de la calcite présente dans le mélange initial n'a pas été dissoute. Cela pourrait suggérer que moins de DMA a circulé dans cette partie du BPSR. Les plus fortes concentrations en fer et en soufre mesurées dans les lignes 1C-4C et 5C-8C montrent que plus de solides contenant ces éléments ont précipité dans le centre et sur un des côtés du modèle. Ces observations suggèrent qu'il y a eu une circulation préférentielle du DMA dans certaines parties du modèle.



Figure 6.19 : Résultats des analyses dans le mélange réactif pour Al, Ca, Fe et S

Résultats des extractions séquentielles des métaux

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la rétention des métaux à l'intérieur du BPSR, des extractions séquentielles ont été effectuées sur les échantillons RPB-5C à RPB-8C ainsi que sur un échantillon du mélange réactif initial. La méthode d'extraction séquentielle utilisée est celle décrite au chapitre 3. Les principaux résultats sont présentés au *Tableau 6.6*. Les métaux où il existe des différences importantes en fonction de la position de l'échantillon dans le BPSR font l'objet de graphiques et sont présentés à la *Figure 6.20*. Étant donné les faibles concentrations en Cd, Co et Pb mesurées, les concentrations de ces métaux ne seront pas présentées ici.

Tel qu'indiqué au *Tableau 6.6*, la procédure d'extraction séquentielle utilisée permet de séparer les métaux dans les fractions suivantes : 1) solubles et échangeables; 2) associés aux carbonates ou spécifiquement absorbés (phase soluble dans l'acide); 3) associés aux oxydes et aux hydroxydes de Fe et de Mn (phase réductible); 4) associés à la matière organique et aux sulfures (phase oxydable) et 5) présents dans la fraction minérale résiduelle. La fraction 1 est celle la plus facilement lessivable, alors que la 4 est celle qui l'est moins. Les métaux présents dans la fraction résiduelle sont considérés comme faisant partie de la structure des minéraux. Il s'agit donc de la fraction la plus stable (Zagury *et al.*, 1997).

Al montre un comportement similaire dans l'ensemble des échantillons post-traitement (*Tableau 6.6*). Ce métal est quasi absent des phases solubles et échangeables et semble non associé aux carbonates et aux oxydes de Fe et Mn. Par contre, on en retrouve de 1,54 à 2,83 mg/g dans les phases liées à la matière organique et aux sulfures, soit 7,12 à 11,6 % du Al total et de 41,75 à 122,3 mg/g dans la fraction résiduelle (94,40 à 97,72 %). Ces valeurs sont en tout point comparables à celles du mélange prétraitement.

Le Mn montre également peu de variations entre les 4 échantillons prélevés lors du démantèlement (*Tableau 6.6*). On retrouve une grande partie du Mn dans les phases solubles et échangeables, soit de 0,246 à 0,487 mg/g. Il s'agit de 37,45 à 44,07 % du Mn total. Ce métal se retrouve également associé aux carbonates (0,015 à 0,183 mg/g pour 2,48 à 19,38 %), aux oxydes et aux hydroxydes de Fe et Mn (0,030 à 0,166 mg/g pour 5,09 à 16,44 % du Mn) et lié à la matière organique et aux sulfures (0,038 à 0,067 mg/g pour 4,68 à 7,27 %). La fraction minérale résiduelle contient de 0,154 à 0,402 mg/g (17,27 à 43,84 %). Seul

l'échantillon 6C montre des valeurs nettement différentes des 3 autres. Tous les échantillons post-traitement contiennent plus de Mn que le mélange de départ. Dans ce dernier, le Mn était peu présent dans les phases solubles et échangeables (0,008 mg/g pour 2,10 %).

Les résultats pour le Cr, le Fe, le Ni et le Zn sont également présentés sous forme de graphiques, car ces métaux montrent des variations en fonction de la position de l'échantillon. Afin de pouvoir mieux comparer les résultats entre eux, ces derniers sont présentés en pourcentage de la somme des concentrations mesurées.

Comme on peut le voir à la *Figure 6.20A*, une très grande partie du Cr est surtout associée à la fraction résiduelle (71,38 à 88,62 %) et dans une moindre mesure liée à la matière organique et aux sulfures (9,34 à 23,33 %). Il y a très peu de Cr lié aux fractions solubles et échangeables (3,80 % et moins), aux carbonates (0,12 % et moins) et aux oxydes de Fe-Mn (1,73 % et moins). Les quantités de Cr présentes dans le mélange après son utilisation dans le BPSR (0,0352 à 0,1046 mg/g) sont du même ordre de grandeur que celles du mélange de départ (0,0497 mg/g). À la *Figure 6.17A*, on peut également observer que le pourcentage de Cr lié aux sulfures et à la matière organique diminue du début à la fin du modèle, alors qu'il augmente dans la fraction résiduelle.

La *Figure 6.20B* montre que le Fe est peu présent dans les fractions solubles et échangeables (0,30 % et moins) et dans les carbonates (moins de 1 %). Une grande partie du Fe est liée aux oxydes et d'hydroxydes (18,08 à 35,03 %) et aux sulfures ou à la matière organique (14,40 à 31,93 %). Le résidu minéral contient de 31,64 à 73,38 % de Fe. Comme on peut le voir au *Tableau 6.6*, la concentration en Fe mesurée dans le mélange de départ est de 20,79 mg/g, ce qui est nettement plus faible que celle des échantillons 5C à 8C (36,50 à 56,79 mg/g). Dans le mélange de départ, le Fe est surtout associé au résidu minéral (79,08 %) et lié à la matière organique et aux sulfures (19,20 %).

Comme on peut le voir à la *Figure 6.20C*, le Ni est surtout lié aux matériaux organiques et aux sulfures (23,34 à 65,55 %), et aux oxydes de Fe et Mn (9,27 à 20,64 %). Très peu de Ni est associé aux carbonates (0 à 1,67 %) et sous forme soluble et échangeable (0 %, sauf 13,91 % pour le 6C). À l'exception de l'échantillon 6C (0 %), le résidu minéral contient de 36,76 à 66,52 % de Ni total. Les concentrations totales en Ni mesurées dans les échantillons 5C à 8C (0,0072 à 0,0347 mg/g) sont du même ordre de grandeur que celles du mélange de départ

(0,0231 mg/g).

À la *Figure 6.20D*, on peut voir que pour le Zn les proportions des différentes associations sont relativement similaires pour les échantillons situés à 15, 135 et 215 cm. Dans ces 3 échantillons, le Zn est associé à la matière organique et aux sulfures (31,54 à 34,49 %) et de façon moindre aux oxydes et hydroxydes de Fe et Mn (12,63 à 19,44 %). Le Zn est également présent sous forme soluble et échangeable (1,92 à 3,88 %) et associé aux carbonates (1,35 à 7,66 %). Le Zn contenu dans le résidu minéral compte pour 39,88 à 52,35 % du Zn total. Le Zn présent dans l'échantillon situé à 75 cm est à 18,51 % sous forme soluble et échangeable et associé aux oxydes de Fe et Mn et 2,50 % aux carbonates. Mais 61,44 % du Zn de cet échantillon est contenu dans le résidu minéral. Le Zn total contenu dans les échantillons 5C à 8C (0,145 à 0,194 mg/g) surpasse la concentration du mélange initial (0,075 mg/g). Dans le mélange initial, le Zn est associé aux oxydes de Fe et Mn (41,71 %) ou lié à la matière organique et aux sulfures (40,02 %).

				AI			Cr				
	,	Distance	m	ala		m	ala		m	ala	
Fractions	Echantillon	Cm	Movenne	Écart trans	%	Movenne	Écart trans	%	Movenne	Écart trans	%
		45			0.00%	Moyenne		0.00%	Moyenne		0.00%
	RPB-3C	15	0,0006	0,0005	0,00%	0,0013	0,0001	3,80%	0,001	0,000	0,00%
Soluble et	RPB-6C	/5	0,1537	0,0668	0,26%	0,0013	0,0001	3,13%	0,153	0,124	0,30%
échangeable	RPB-/C	135	0,0014	0,0003	0,00%	0,0013	0,0001	2,41%	0,001	0,000	0,00%
	RPB-8C	215	0,0010	0,0001	0,00%	0,0015	0,0003	1,45%	0,003	0,002	0,01%
	Melange		0,0032	0,0002	0,01%	0,0013	0,0001	2,55%	0,009	0,001	0,04%
	RPB-5C	15	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,00%	0,364	0,105	0,80%
	RPB-6C	75	0,0009	0,0001	0,00%	0,0001	0,0001	0,12%	0,010	0,003	0,02%
Lié carbonate	RPB-7C	135	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,00%	0,085	0,028	0,23%
	RPB-8C	215	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,00%	0,076	0,018	0,13%
	Mélange		0,0006	0,0001	0,00%	0,0001	0,0001	0,10%	0,014	0,002	0,07%
	RPB-5C	15	0,2195	0,0118	0,50%	0,0005	0,0001	1,49%	16,263	0,301	35,63%
Reductible/	RPB-6C	75	0,1688	0,0433	0,29%	0,0007	0,0001	1,73%	6,443	1,429	12,51%
Lie oxydes Fe	RPB-7C	135	0,2372	0,0106	0,35%	0,0005	0,0000	1,04%	7,110	0,943	19,48%
Mn	RPB-8C	215	0,2776	0,0183	0,22%	0,0006	0,0001	0,60%	6,860	0,661	12,08%
	Mélange		0,1933	0,0054	0,32%	0,0005	0,0000	1,02%	0,335	0,018	1,61%
	RPB-5C	15	2,2582	0,6666	5,11%	0,0082	0,0018	23,33%	14,572	0,429	31,93%
Oxidable/ Lie	RPB-6C	75	1,5364	0,0595	2,62%	0,0060	0,0001	14,32%	14,221	1,113	27,61%
à la matière	RPB-7C	135	2,8252	0,1454	4,21%	0,0105	0,0008	20,14%	7,112	0,143	19,49%
organique	RPB-8C	215	2,5708	0,1474	2,05%	0,0098	0,0006	9,34%	8,181	0,124	14,40%
	Mélange		1,8643	0,1401	3,11%	0,0080	0,0002	16,07%	3,992	0,089	19,20%
	RPB-5C	15	41,7462	9,8138	94,40%	0,0251	0,0040	71,38%	14,441	7,005	31,64%
	RPB-6C	75	56,8602	9,9509	96,83%	0,0338	0,0121	80,70%	30,676	5,949	59,56%
Résidus	RPB-7C	135	63,9715	21,0906	95,43%	0,0398	0,0171	76,41%	22,188	10,370	60,79%
	RPB-8C	215	122,3010	94,0993	97,72%	0,0927	0,0733	88,62%	41,674	32,238	73,38%
	Mélange		57,9241	23,2542	96,56%	0,0399	0,0100	80,25%	16,441	8,703	79,08%
				Anal Tot	Récup		Anal Tot	Récup		An Tot	Récup
	RPB-5C	15	44,2245	18,6	238%	0,0352	0,090	39%	45,642	45,3	101%
	RPB-6C	75	58,7200	20,4	288%	0,0418	0,140	30%	51,503	32,2	160%
Somme	RPB-/C	135	67,0354	15,6	430%	0,0520	0,130	40%	36,497	17,0	215%
	RPB-8C	215	125,1504	26,5	4/2%	0,1046	0,110	95%	56,793	31,0	183%
1	I Melande I		1 54 4855	เ านน	311196	111/1/1/		9200	1 2017/01	1 11 11	189% 1
	mailinge		00,0000	 	30170	0,0457	0,000	0070	20,751	- 11,0 /m	100 /0
	inclunge	Distance	m	Mn a/a	30170	0,0+37	Ni	0070	20,731	(n 20	100 //
Étape	Échantillon	Distance	m	Mn g/g	%	0,0407 m	Ni g/g	%	20,701 2 m	(n) g/g	%
Étape	Échantillon	Distance Cm	Moyenne	Mn g/g Écart type	%	Moyenne	Ni g/g Écart type	%	Z0,731 Z Moyenne	n g/g Écart type	%
Étape	Échantillon RPB-5C	Distance Cm 15	Moyenne 0,354	Mn g/g Écart type 0,064	% 39,68%	0,0437 m Moyenne 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000	% 0,00%	20,731 2 m Moyenne 0,0058	n g/g Écart type 0,0008	3,88%
Étape Soluble et	Échantillon RPB-5C RPB-6C	Distance Cm 15 75	0,354 0,246	Mn g/g Écart type 0,064 0,010	39,68% 42,04%	0,0407 m Moyenne 0,0000 0,0010	0,000 Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002	0,00% 13,91%	20,701 Z Moyenne 0,0058 0,0269	n g/g Écart type 0,0008 0,0031	% 3,88% 18,51%
Étape Soluble et échangeable	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135	0,354 0,246 0,406	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025	39,68% 42,04% 44,07%	0,0437 m Moyenne 0,0000 0,0010 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000	03% % 0,00% 13,91% 0,00%	20,701 2 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041	n,0 g/g Écart type 0,0008 0,0031 0,0006	% 3,88% 18,51% 2,14%
Étape Soluble et échangeable	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C	Distance Cm 15 75 135 215	Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45%	0,0437 m Moyenne 0,0000 0,0010 0,0000 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0000	0,00% 0,00% 0,00% 0,00%	20,701 2 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0031	n g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0000	18,51% 2,14% 1,92%
Étape Soluble et échangeable	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Mélange	Distance Cm 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10%	0,0000 0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0000 0,0001	0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,29%	20,701 Z Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0031 0,0030	11,0 g/g Écart type 0,0008 0,00031 0,0006 0,0000 0,0004	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04%
Étape Soluble et échangeable	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-5C	Distance Cm 15 75 135 215 15	Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001	0,00% 13,91% 0,00% 0,00% 0,29% 1,67%	20,731 2 m 0,0058 0,0269 0,0041 0,0031 0,0031 0,0030 0,0114	1,1,0 n g/g Écart type 0,0008 0,0031 0,0006 0,0000 0,0004 0,0084 0,0084	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66%
Étape Soluble et échangeable	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C Métange RPB-5C RPB-5C RPB-6C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 75	Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48%	0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0003 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0000	0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00%	20,731 2 m 0,0058 0,0269 0,0041 0,0031 0,0030 0,0114 0,0036	11,0 11,0 12,0 14,0	3,88% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Métange RPB-5C RPB-6C RPB-6C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 15 75 135	Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,010	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13%	Moyenne 0,0000 0,0010 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000	% 0,00% 13,91% 0,00% 0,00% 0,29% 1,67% 0,00% 0,00%	20,731 20,731 Moyenne 0,0058 0,00269 0,0041 0,0031 0,0031 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026	11,0 f f f cart type 0,0008 0,0003 0,0006 0,0000 0,0004 0,0008 0,0003 0,0003	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-5C RPB-5C RPB-5C RPB-7C RPB-7C RPB-8C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,183	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012	39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,13% 14,09%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0.00% 13,91% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.00% 0.21%	20,731 20,731 Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0031 0,0031 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025	11,0 11,0 10,0008 0,0003 0,0006 0,0000 0,0004 0,00084 0,0008 0,0003 0,0003 0,0002	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,35%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-8C Mélange	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,006	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 46,44%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0.00% 13.91% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.00% 0.00%	20,701 20,701 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,0028	11,0 n g/g Écart type 0,0008 0,0003 0,0004 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,35% 1,54% 3,78%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-5C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-5C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 215 75	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,143 0,052 0,147	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,026 0,012 0,006 0,026 0,012 0,006	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,13% 14,38% 14,32% 13,82%	0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	0.00% 13.91% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.21% 0.00% 16.35%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,00246 0,0028	11,0 n g/g Écart type 0,0008 0,0003 0,0004 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002	3.88% 3.88% 18.51% 2.14% 1.92% 4.04% 7.66% 1.35% 1.54% 3.78% 16.58% 6.07%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Métange RPB-5C RPB-6C RPB-6C RPB-8C Métange RPB-5C RPB-8C Métange RPB-6C RPB-6C RPB-6C RPB-6C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 215 15 75 125	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,026 0,012 0,026	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 14,09% 13,82%	0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000	0.00% 13,91% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,0246 0,00246	n g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0004 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0015 0,0037	% 3.88% 18.51% 2.14% 1.92% 4.04% 2.50% 1.35% 1.54% 1.55% 1.55% 1.55%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-5C RPB-6C RPB-6C RPB-6C RPB-6C RPB-6C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 215 15 75 135 215 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,026 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,010 0,028 0,001 0,010 0,028 0,001 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,001 0,005 0,005 0,001 0,005 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22%	November 0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0001 0,0003 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0015 0,0016	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,000000	% 0,00% 13,91% 0,00% 0,29% 1,67% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,21% 0,00% 0,21% 0,00% 0,21% 0,00% 0,21% 0,00%	20,701 20,701 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0026 0,0026 0,0028 0,00246 0,0101 0,0245 0,0245	n g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,00015 0,0037 0,0081	% 3.88% 18,51% 2.14% 1.92% 4.04% 2.50% 1.35% 1.54% 3.78% 3.78% 6.97% 12,63%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-5C RPB-5C RPB-7C RPB-7C RPB-5C RPB-5C RPB-5C RPB-5C RPB-5C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,016 0,064	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,026 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,22% 12,81% 22,51%	Moyenne 0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0015 0,0017 0,0034	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001	0,00% 13,91% 0,00% 0,00% 0,00% 1,67% 0,00% 0,00% 0,00% 16,35% 0,00% 16,35% 9,27% 9,27%	20,701 20,701 Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0028 0,0028 0,00246 0,0101 0,0245 0,0317 0,0312	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0000 0,0008 0,0008 0,0008 0,0008 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0008 0,0002 0,0008 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002	% 3.88% 18.51% 2.14% 1.92% 4.04% 2.50% 2.50% 1.35% 1.54% 3.78% 16.58% 6.97% 12.63% 19.44%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-5C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-5C RPB-7C RPB-	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,028 0,003 0,010 0,028 0,004 0,010 0,028 0,004 0,010 0,028 0,006 0,010 0,028 0,006 0,010 0,028 0,000 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,28% 22,51% 7,24%	0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,00031 0,00031 0,00034 0,00034 0,0009	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0001 0,0000 0	0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.20,64% 9.27% 9.93% 4.06%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,0028 0,00246 0,00246 0,00246 0,00245 0,00317 0,0312 0,0317 0,0312 0,0475	rn g/g Écart type 0,0008 0,0003 0,0006 0,0000 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,00015 0,0003 0,0002 0,00015 0,0003 0,0002 0,00015 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0005 0,0005 0,0005	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,54% 3,78% 16,58% 16,57% 12,63% 19,44% 41,71% 32,00%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-6C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 15 75	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,018 0,011 0,018 0,011	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 7,24%	0.0010 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0001 0.0000 0.0000 0.0001 0.0000 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0001 0.0015 0.0017 0.0034 0.0085 0.0047	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0	0.00% 13,91% 0.00% 13,91% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.29% 0.29% 0.29% 0.29% 0.29% 0.29% 0.29% 0.00% 0.00% 0.00% 9.21% 9.23% 9.23% 4.06% 45.22%	20,751 20,751 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,0025 0,00245 0,0025 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,0031 0,0031 0,0025 0,00245 0,00245 0,0031 0,0031 0,0031 0,0025 0,00245 0,00245 0,00317 0,00312 0,00317 0,00315 0,00315 0,00245 0,00245 0,00315 0,00315 0,00245 0,00317 0,00315 0,00315 0,00315 0,00245 0,00315 0,00315 0,00315 0,00245 0,00315 0,0035 0,0	n g/g Écart type 0,0003 0,0003 0,0000 0,0000 0,0004 0,0004 0,0003 0,0002 0,	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,54% 1,55% 1,5
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-8C RPB-8C RPB-5C RPB-6C RPB-6C RPB-6C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 135 215 15 75 135	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,016 0,011 0,011 0,011 0,011 0,011 0,011 0,011 0,012 0,010 0,025 0,012 0,006 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,012 0,006 0,012 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,012 0,001 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 7,24% 6,55%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0003 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,0015 0,0017 0,00034 0,00035 0,0047 0,0079	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0001 0,0000 0	% 0,00% 13,91% 0,00% 0,29% 0,29% 0,29% 0,29% 0,29% 0,00% 0,29% 0,00% 0,21% 0,00% 16,35% 20,64% 9,27% 9,93% 4,06% 45,22% 65,45% 42,73%	20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0026 0,0028 0,0028 0,0028 0,00245 0,00245 0,00101 0,0317 0,0312 0,0475 0,0154	n g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,00015 0,00021 0,00021 0,00021 0,00023 0,00021	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 4,04% 2,50% 1,35% 1,54% 5,50% 1,35% 1,54% 5,7% 12,63% 19,44% 41,71% 32,00% 10,58%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-5C RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-8C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C R	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,012 0,006 0,012 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,000 0,028 0,001 0,002 0,000 0,002 0,000 0,001 0,000 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,000 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 14,13% 14,09% 13,82% 14,13% 12,24% 14,13% 14,13% 12,24% 14,13% 14,13% 14,13% 12,24% 12,24% 14,13% 12,24% 14,13% 12,24% 12,24% 14,13% 14,25% 12,25% 12,25% 12,25% 12,25% 14,13% 14,25% 12,25% 12,25% 14,13% 14,25% 12,25% 14,25% 14,13% 14,25%14,25% 14,25% 14,25%14,25% 14,25% 14,25%14,25% 14,25% 14,25%14,25% 14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25%14,25% 14,25%14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25%14,25% 14,25%14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25% 14,25%14,25%14,25%14,25%14,25%14,25%14,25%14,25%14,25%14,25%14	November 0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0001 0,0003 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,0017 0,0034 0,0047 0,0079 0,0081	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0	% 0,00% 13,91% 0,00% 0,29% 0,00% 0,29% 0,00% 0,29% 0,00% 0,21% 0,00% 0,00% 16,35% 20,64% 9,27% 9,93% 4,06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0025 0,0025 0,0025 0,0026 0,0056 0,	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002000 0,000200000000	% 3.88% 18,51% 2.14% 1.92% 4.04% 2.50% 1.35% 1.54% 6.97% 12,63% 6.97% 12,63% 6.97% 12,63% 13,54% 10,58% 31,54%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 75 135 215 75 135 215 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,011 0,001 0,000 0,000 0,000 0,000	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 7,24% 6,55% 7,27% 4,68%	0,0000 0,0000 0,0010 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0003 0,0000 0,0001 0,0001 0,0003 0,0001 0,0001 0,0003 0,0001 0,00031 0,0015 0,0017 0,0035 0,0047 0,0081 0,0069	Ni g/g Écart type 0,000 0,	0.00% 13,91% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.21% 0.00% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.00% 0.21% 0.20% 0.21% 0.20%	20,701 20,701 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0028 0,00246 0,0101 0,0245 0,0317 0,0312 0,0475 0,0154 0,0612 0,0563 0,0300	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0000 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,000200 0,000200000000	% 3.88% 18.51% 2.14% 1.92% 4.04% 2.50% 1.35% 1.54% 2.50% 1.35% 1.54% 3.78% 10.58% 4.171% 10.58% 31.54% 34.49%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,065 0,038 0,067 0,045	Mn g/g Éc art type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,006 0,025 0,000 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,000 0	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,22% 12,28% 12,22% 12,28% 7,27% 4,68% 11,91%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,0001 0,00031 0,00031 0,0003 0,00047 0,00085 0,0047 0,00069	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0	0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,00% 0,21% 0,00% 16,35% 4,06% 45,22% 45,22% 20,64% 23,34% 23,34% 23,34%	20,701 20,701 Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,00246 0,0028 0,00246 0,0101 0,0245 0,00312 0,0317 0,0312 0,0475 0,0154 0,0612 0,0563 0,0300 0,0591	rn g/g Écart type 0,0008 0,0031 0,0006 0,0000 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0005 0,000	% 3.88% 18.51% 2.14% 1.92% 4.04% 7.66% 2.50% 1.35% 1.54% 3.78% 16.58% 19.44% 41.71% 32.00% 31.54% 31.54% 31.54% 31.54% 31.54% 31.54% 31.54%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,012 0,010 0,025 0,012 0,010 0,025 0,012 0,010 0,025 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,019 0,006 0,028 0,019 0,006 0,019 0,006 0,028 0,019 0,006 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,019 0,006 0,019 0,006 0,012 0,010 0,010 0,028 0,010 0,028 0,010 0,028 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,028 0,001 0,012 0,010 0,028 0,001 0,006 0,012 0,010 0,006 0,012 0,010 0,006 0,012 0,010 0,006 0,012 0,010 0,006 0,012 0,010 0,006 0,012 0,010 0,001 0,000 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,055 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 12,22% 16,44% 5,09% 12,22% 16,44% 22,51% 7,24% 6,55% 7,27% 4,68% 11,91% 17,27%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,00034 0,0005 0,00047 0,00059 0,00069 0,0000	Ni Si g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0002 0,0002 0,0007 0,0006 0,0119 0,0000	0.00% 13,91% 0.00% 0.29% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 9.27% 9.33% 9.27% 4.06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34% 29,79% 36,76% 0.00%	20,751 20,751 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0025 0,0028 0,0026 0,0025 0,0028 0,0026 0,0025 0,0026 0,0016 0,0059 0,0050 0,	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000 0,0004 0,0008 0,000200 0,000200000000	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,54% 1,54% 12,63% 6,97% 12,63% 6,97% 12,63% 3,78% 12,63% 3,78% 12,64% 31,54% 31,54% 34,49% 40,02% 39,88% 6,144%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-6C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,257 0,206	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,019 0,006 0,012 0,010 0,012 0,006 0,012 0,010 0,012 0,006 0,012 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,0016 0,012 0,0016 0,012 0,0016 0,012 0,0016 0,012 0,0016 0,012 0,0016 0,012 0,0016 0,012 0,000 0,0016 0,0012 0,000 0,0016 0,0012 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,0017 0,000 0,00	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 7,22% 12,81% 22,51% 7,22% 11,91% 11,91% 17,27% 43,84% 22,31%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0003 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,0015 0,0015 0,00034 0,00035 0,0047 0,0069 0,00081 0,0008 0,00088	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0002 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0000 0	% 0,00% 13,91% 0,00% 0,29% 0,29% 0,29% 0,29% 0,29% 0,00% 0,29% 0,00% 0,21% 0,00% 16,35% 20,64% 9,27% 9,93% 4,06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34% 23,34% 29,79% 36,76% 0,00%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0026 0,0025 0,0028 0,0026 0,0028 0,0026 0,00317 0,0312 0,0563 0,0300 0	n g/g Écart type 0,0008 0,0031 0,0006 0,0004 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0004 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,00030 0,0003 0,00030 0,000300000000	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 4,04% 2,50% 1,35% 1,54% 2,50% 1,35% 1,54% 6,97% 12,63% 19,44% 41,71% 32,00% 41,24% 31,54% 6,97% 12,63% 19,44% 41,71% 32,00% 61,44% 52,35%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-8C RPB-8C RPB-7C RPB-8C Métange RPB-5C RPB-8C RPB-7C RPB-8C Métange RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 215 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,257 0,206 0,402	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,000 0,012 0,010 0,005 0,001 0,005 0,007 0,005 0,007 0,006 0,007 0,006 0,007 0,006 0,007 0,006 0,005 0,007 0,006 0,005 0,007 0,006 0,005 0,005 0,005 0,005 0,007 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,007 0,005 0,007 0,006 0,005 0,007 0,006 0,005 0,007 0,005 0,007 0,005 0,007 0,005 0,007 0,005 0,007 0,007 0,005 0,007 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 7,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 17,27%	0,0000 0,0000 0,0010 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0017 0,0034 0,0003 0,0047 0,0069 0,0069 0,0069 0,0088 0,0231	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0011 0,0002 0,0018 0,0006 0,0119 0,0006 0,01153 0,0222	% 0,00% 13,91% 0,00% 0,29% 1,67% 0,00% 0,29% 0,00% 0,21% 0,00% 16,35% 20,64% 9,27% 9,93% 4,06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34% 23,34% 65,52%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0026 0,0026 0,0026 0,0028 0,0246 0,0101 0,0245 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0317 0,0312 0,0563 0,0300 0,0591 0,0893 0,1016 0,0696	rn g/g Écart type 0,0008 0,0003 0,0006 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0005 0,0003 0,0005 0,005 0,000	% 3.88% 18,51% 2.14% 1.92% 4.04% 2.50% 1.35% 1.54% 3.78% 16,58% 6.97% 12,63% 19,44% 19,44% 32,00% 10,58% 31,54% 34,49% 39,88% 61,44% 52,35%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-7C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,2267 0,402 0,186	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,006 0,028 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,005 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,016 0,001 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,005 0,001 0,001 0,005 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,000 0,001 0,000 0,000 0,000 0,005 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 14,13% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 6,55% 7,27% 4,68% 7,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,65%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0003 0,0000 0,0001 0,0003 0,0001 0,0003 0,0001 0,0003 0,0001 0,0003 0,0003 0,0001 0,0031 0,0015 0,0017 0,0035 0,0017 0,0085 0,0047 0,0069 0,0069 0,0008 0,0231 0,0152	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0018 0,0002 0,0005 0,0119 0,0000 0,0153 0,0222 0,0132	0.00% 13,91% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 20,64% 9.27% 9.33% 4.06% 445,22% 65,45% 229,79% 36,76% 0.00% 48,01% 66,528%	20,701 20,701 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0028 0,00246 0,0101 0,0245 0,00101 0,0245 0,0101 0,0245 0,0101 0,0245 0,0101 0,0245 0,0154 0,0154 0,00563 0,0300 0,0591 0,0893 0,00591 0,0893 0,00591 0,0696 0,00591	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0000 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0005 0,0003 0,0005 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,000	% 3.88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 2,50% 1,35% 1,54% 2,50% 1,35% 1,54% 3,78% 10,58% 6,97% 10,58% 31,54% 32,00% 10,58% 31,54% 34,49% 61,44% 52,35% 61,44% 52,35%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C Mélange RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,154 0,257 0,206 0,402 0,186	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,001 0,001 0,001 0,001 0,005 0,052 0,074 0,304 0,304 0,112 Anal Tot	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 7,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 7,27% 4,68% 11,91% 12,231% 7,27% 4,68% 11,91% 12,231% 7,27% 4,68% 11,91% 12,231% 13,22% 13,231% 12,231% 13,232% 13,232% 13,232% 13,232% 13,232% 13,232% 13,232% 14,234% 13,232% 13,232% 13,232% 14,234% 13,232% 14,235% 14,235% 14,236% 14,235% 14,235% 14,236%14,236% 14,236% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26% 14,26%14,26%14,26%14,26%14,26%14,26%14,26%14,26%14,26%1	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,00015 0,0015 0,0015 0,0017 0,0034 0,0005 0,00047 0,0005 0,00069 0,00069 0,00152 0,00152	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0003 0,0004 0,0005 0,0007 0,0008 0,0019 0,00153 0,0222 0,0132 Anal Tot	0.00% 13,91% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 4.64% 9.27% 9.33% 4.06% 45.22% 65.45% 0.00% 48.01% 66.52% 65.86%	20,751 20,751 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0028 0,0026 0,0025 0,0028 0,0025 0,0055 0,0055 0,00591 0,00591 0,00676 0,0076 0,0075 0,00591 0,00676 0,0076 0,0076 0,0076 0,00076 0,0007 0,007 0,0	n g/g Écart type 0,0008 0,0031 0,0006 0,0000 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,003 0,00	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,54% 3,78% 16,58% 6,97% 12,63% 19,44% 10,58% 31,54% 31,54% 31,54% 31,54% 33,49% 40,02% 39,88% 40,02% 33,88% 10,46% 52,35% 42,62% 10,46% Récup
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-5C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,015 0,130 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,257 0,206 0,402 0,186	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,011 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,002 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,019 0,006 0,028 0,003 0,019 0,006 0,028 0,003 0,012 0,010 0,025 0,019 0,006 0,012 0,010 0,005 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,001 0,005 0,001 0,001 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,001 0,001 0,012 0,016 0,012 0,001 0,005 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,001 0,005 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,005 0,074 0,304 0,590 0,590 0,590 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,005 0,005 0,055 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 12,22% 16,44% 5,09% 12,22% 12,22% 12,22% 12,25% 7,24% 6,55% 7,24% 6,55% 7,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,384% 22,31% 30,96% 43,865% Récup 151%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,00034 0,00034 0,000379 0,0085 0,00079 0,0081 0,0069 0,0000 0,0088 0,0231 0,0152 0,0187	Ni Si g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0001 0,0002 0,0001 0,0002 0,0001 0,0002 0,0003 0,0004 0,0005 0,0119 0,0000 0,0153 0,0222 0,0132 Anal Tot 0,040	0.00% 13,91% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 9,27% 9,27% 9,27% 9,27% 9,27% 9,23% 4.06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34% 23,34% 29,79% 36,76% 0.000% 48,01% 65,65% 47%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0026 0,0028 0,0028 0,00245 0,00245 0,00245 0,00245 0,00154 0,0317 0,0312 0,0475 0,0154 0,0317 0,0312 0,0475 0,0154 0,00591 0,00	In.0 In.0 g/g Écart type 0,0003 0,0003 0,0004 0,0004 0,0004 0,0004 0,0004 0,0003 0,0004 0,0004 0,0002 0,0002 0,0015 0,0021 0,0021 0,0021 0,0021 0,0021 0,0023 0,0021 0,0023 0,0021 0,0023 0,0023 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,0035 0,016	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 7,66% 2,50% 1,35% 1,54% 3,78% 16,58% 6,97% 12,63% 41,71% 32,00% 41,71% 31,54% 34,49% 40,02% 39,88% 61,44% 42,62% 10,46% 22,35% 42,62% 10,44% 212%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-6C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C R	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,257 0,206 0,402 0,186 0,892 0,585	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,001 0,000 0,001 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,004 0,012 0,000 0,001 0,005 0,005 0,005 0,004 0,012 0,004 0,005 0,005 0,004 0,012 0,004 0,012 0,004 0,012 0,005 0,055 0,055 0,055 0,074 0,304 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,430 0,450 0,450 0,430 0,	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 2,48% 14,03% 13,82% 14,09% 13,82% 14,09% 13,82% 14,09% 13,82% 14,09% 14,13% 14,09% 14,13% 14,22% 12,81% 22,51% 7,22% 13,82% 24,83% 14,99% 12,81% 24,83% 12,22% 12,81% 24,63% 12,22% 12,81% 24,63% 24,63% 24,83% 12,22% 12,81% 24,63%24,63% 24,63% 24,63%24,63% 24,63%24,63% 24,63%24,64% 24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64% 24,64%24,64%24,64% 24,64%24,64%24,64%24,64%24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24,64%24% 24%24% 24%24% 24%24% 24%24% 24%24%24%	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0003 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,00031 0,0015 0,0069 0,00081 0,00088 0,0231 0,0152 0,0187 0,0187 0,0072	Ni Si g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0001 0,0002 0,0003 0,0004 0,0113 0,0222 0,0132 0,0132 0,040 0,050	0.00% 13,91% 0.00% 0.29% 0.167% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.29% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 16,35% 20,64% 9,93% 9,93% 9,93% 9,93% 9,2334% 23,34% 23,34% 23,34% 23,34% 25,86% Récup 47% 14%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0026 0,0026 0,0026 0,0028 0,0246 0,0026 0,00246 0,00245 0,00245 0,00245 0,0025 0,0025 0,0025 0,0025 0,0026 0,0025 0,0026 0,0026 0,0025 0,0026 0,00317 0,0312 0,00593 0,00593 0,0078 0,0146 0,0078 0,0146 0,0078 0,0146 0,0078 0,0146 0,0078 0,0146 0,0146 0,0146 0,0078 0,0146 0,0	rn g/g Écart type 0,0008 0,0031 0,0006 0,0004 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,00000000	% 3,88% 18,51% 2,14% 1,92% 4,04% 2,50% 1,35% 1,54% 2,50% 1,35% 1,54% 6,97% 12,63% 1,54% 6,97% 12,63% 19,44% 41,71% 32,00% 40,02% 33,88% 42,62% 10,46% Récup 212% 242%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C Métange RPB-5C RPB-7C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,257 0,206 0,402 0,186 0	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,006 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,001 0,0021 0,005 0,052 0,074 0,304 0,112 Anal Tot 0,630	% 39,68% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 14,3% 14,09% 13,82% 7,27% 4,68% 12,81% 22,51% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,62% 14,68% 13,64% 13,64% 14,68% 13,64% 14,68% 13,66% 14,68% 13,66% 14,68% 13,66% 14,68% 13,66% 14,68%14,68% 14,68% 14,68%14,68% 14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68%14,68% 14,68%14,68%14,68%14,68%14,68%14,68%1	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0017 0,0034 0,0003 0,0069 0,0069 0,0088 0,0231 0,0152 0,0187 0,0072 0,0184	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0011 0,0002 0,0018 0,0002 0,0018 0,0007 0,0008 0,0119 0,0007 0,0113 0,0153 0,0222 0,0132 Anal Tot 0,050	0.00% 13,91% 0.00% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.29% 1.67% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 16,35% 20,64% 9.27% 9.33% 4.06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34% 65,526% 65,526% Récup 47% 14% 37%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0030 0,0114 0,0036 0,0026 0,0026 0,0026 0,0026 0,0028 0,0246 0,0101 0,0245 0,0317 0,035 0,0300 0,0591 0,0696 0,0078 0,1443 0,14453 0,1941	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0003 0,0002 0,0003 0,000	% 3.88% 18,51% 2.14% 1,92% 4,04% 2,50% 1,35% 1,54% 3,78% 16,58% 6,97% 12,63% 19,44% 41,71% 32,00% 10,58% 31,54% 34,49% 42,62% 10,46% Récup 212% 242% 277%
Étape Soluble et échangeable Lié carbonate Reductible/ Lié oxydes Fe Mn Oxidable/ Lié à la matière organique Résidus Somme	Échantillon RPB-5C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-6C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-6C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-8C RPB-8C RPB-8C RPB-8C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C RPB-7C RPB-8C	Distance Cm 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 15 75 135 215 215 15 75 135 215 215	m Moyenne 0,354 0,246 0,406 0,487 0,008 0,173 0,015 0,130 0,183 0,052 0,147 0,030 0,113 0,166 0,084 0,065 0,038 0,067 0,061 0,045 0,154 0,257 0,206 0,402 0,186 0,892 0,585 0,922 1,299	Mn g/g Écart type 0,064 0,010 0,025 0,019 0,006 0,028 0,003 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,016 0,012 0,010 0,026 0,012 0,010 0,026 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,010 0,012 0,012 0,016 0,012 0,016 0,003 0,001 0,000 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,000 0,001 0,000 0,001 0,000 0,001 0,000 0,001 0,000 0,001 0,000 0,005 0,0590 0,0430 0,0630 0,0870 0,000 0,0870	% 39,66% 42,04% 44,07% 37,45% 2,10% 19,38% 2,48% 14,13% 14,09% 13,82% 16,44% 5,09% 12,22% 12,81% 22,51% 6,55% 7,24% 6,55% 7,24% 6,55% 7,24% 6,55% 7,24% 6,55% 7,24% 6,55% 7,24% 6,55% 7,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,68% 11,91% 17,27% 4,65% 7,27% 4,65% 7,27% 4,65% 7,27% 4,65% 7,27% 4,655% 7,27% 4,555% 7,27% 7,	0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0015 0,0017 0,0031 0,00031 0,00031 0,00031 0,00031 0,0005 0,00069 0,00081 0,00231 0,0187 0,0187 0,0184 0,0347	Ni g/g Écart type 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0001 0,0002 0,0011 0,0002 0,0018 0,0002 0,0019 0,0006 0,0119 0,0006 0,0113 0,0222 0,0153 0,050 0,050 0,050	0.00% 13,91% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.00% 0.21% 0.00% 0.21% 0.00% 20,64% 9.27% 9.33% 4.06% 45,22% 65,45% 42,73% 23,34% 23,34% 23,94% 65,66% 65,66% Récup 47% 14% 37% 87%	20,731 20,731 m Moyenne 0,0058 0,0269 0,0041 0,0031 0,0030 0,0114 0,0036 0,0025 0,0028 0,00246 0,0101 0,0245 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0012 0,0014 0,0028 0,00312 0,00591 0,00591 0,00696 0,0078 0,1483 0,1483 0,1463 0,1633	rn g/g Écart type 0,0008 0,0001 0,0006 0,0000 0,0000 0,0004 0,0008 0,0003 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0002 0,0003 0,0000 0,0003 0,00000 0,0000 0,00	3.88% 18,51% 2.14% 1,92% 4,04% 2,50% 1,35% 1,54% 3,78% 10,58% 6,97% 12,63% 19,44% 32,00% 10,58% 31,54% 34,49% 40,02% 39,88% 61,44% 52,35% 42,62% 212% 242% 277% 181%

Tableau 6.6 : Résultats partiels des extractions séquentielles effectuées sur des échantillons de mélange réactif post traitement et sur le mélange de départ



Figure 6.20 : Résultats des extractions séquentielles dans le mélange réactif pour Cd, Fe, Ni et Zn

Analyses du carbone organique total, du carbone organique dissous et de l'azote Kjeldahl total

Le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) et l'azote Kjeldahl total (NKT) ont été mesurés dans quatre échantillons du BPSR ainsi que dans les différentes composantes du mélange réactif. Les différents résultats permettent de calculer le rapport COT/NKT et COD/SO₄²⁻. Ces rapports sont deux des paramètres clés dans la détermination de l'efficacité du mélange réactif. Lors d'essais en batch, Neculita et Zagury (2008) ont obtenu le meilleur résultat avec un mélange réactif dont le rapport COT/NKT était de 10.1 et le rapport COD/SO₄²⁻ de 0,15. Le rapport COT/NKT du mélange utilisé dans le cadre de cette étude est de 12,1, ce qui est près des valeurs mesurées par Neculita et Zagury (2008). Par contre, la plus forte concentration en sulfates des DMA utilisés affecte le rapport COD/SO₄²⁻ qui est de 3,0 x 10⁻² pour le DMA-1 et de 2,6 x 10⁻² pour le DMA-2.

Le *Tableau 6.7* présente les résultats d'analyse du COT et du NKT pour les échantillons 5C à 8C ainsi que pour le mélange réactif de départ. Les pourcentages en COT et NKT du mélange initial ont été obtenus en faisant la sommation des différents pourcentages de chacune des composantes du mélange. Pour ce calcul, nous supposons que 100 % de l'azote contenu dans l'urée sera mesurable à l'aide de la méthode Kjeldahl.

Échantillon	Carbone organique total	Carbone Organique dissous	Azote Kjeldahl total	Rapport COD/SO ₄ DMA-1	Rapport COD/SO ₄ DMA-2	Rapport COT/NKT
	% р/р	mg/l	% p/p			
RPB-5C	16	16	0,88	4,3 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻³	18,2
RPB-6C	13	7,3	0,72	2,0 x 10 ⁻³	1,7 x 10 ⁻³	18,1
RPB-7C	13	5,0	0,72	1,3 x 10 ⁻³	1,2 x 10 ⁻³	18,1
RPB-8C	16	3,6	0,82	9,7 x 10 ⁻⁴	8,2 x 10 ⁻⁴	19,5
Mélange	21	110	1,74	$3,0 \ge 10^{-2}$	2,6 x 10 ⁻²	12,1

Tableau 6.7 : Résultats des déterminations du carbone organique total et de l'azote Kjeldahl total dans quatre échantillons du BPSR et un autre de mélange frais

Comme on peut le voir au *Tableau 6.7*, les résultats des analyses du COT sont similaires pour les échantillons 5C et 8C (16 %) ainsi que pour le 6C et le 7C (13 %). Il s'agit de baisses assez importantes des pourcentages de COT p/r au contenu du mélange initial (21 %). Les pourcentages d'azote Kjeldahl total ont connu des diminutions encore plus importantes,

passant de 1,74 % dans le mélange initial à 0,72 à 0,88 % dans les échantillons provenant du BPSR. Tout comme pour le COT, les plus faibles pourcentages sont mesurés au centre du modèle, soit 0,72 % NKT dans les échantillons 6C et 8C. Les pourcentages au début et à la fin du modèle sont respectivement de 0,88 et 0,82 %.

La plus forte diminution du NKT par rapport au COT fait augmenter les rapports COT/NKT dans les quatre échantillons prélevés dans le BPSR. Ces rapports varient entre 18,1 et 19,5, ce qui est nettement plus élevé que le rapport 12,1 du mélange frais. Cela indique un épuisement de l'azote disponible par rapport au carbone organique total. La diminution du rapport COD/SO₄²⁻ suggère que la quantité de carbone organique facilement soluble et par le fait même disponible pour les BSR diminue dans le système de traitement au cours de l'essai.

6.6.4 Dénombrement des BSR dans les échantillons solides

Lors du démantèlement du BPSR, 4 échantillons de mélange réactif ont été prélevés afin d'y effectuer un dénombrement des BSR. Les échantillons proviennent du centre latéral (vis-à-vis les compartiments d'échantillonnage) et vertical (50 cm de profondeur) du biofiltre. La méthode de dénombrement utilisée est celle du nombre le plus probable (NPP) décrite au chapitre 3. Les résultats du dénombrement sont présentés au *Tableau 6.8*.

Comme nous l'avons vu à la section traitant du dénombrement des BSR à l'effluent, à la fin de l'essai, les valeurs de Eh et d'alcalinité ainsi que les diminutions des concentrations en Fe et en S entre l'entrée et la sortie du modèle suggéraient qu'il y avait de la sulfatoréduction à l'intérieur du système de traitement. Les résultats du dénombrement des BSR dans les échantillons de mélange réactif confirment également que le milieu était favorable au maintien et à la croissance de ce type de bactéries. Dans les échantillons de solide, la densité des BSR varie entre $2,3x10^3$ et $2,3x10^5$ BSR par g de solide. Ces valeurs varient d'un facteur de 100 mais même une densité de $2,3x10^3$ BSR/g indique qu'un grand nombre de BSR étaient présentes dans le mélange réactif à la fin de l'essai. On peut également observer que même au début du système de traitement (15 cm), la densité des BSR était très élevée.

Échantillon	RPB-5C	RPB-6C	RPB-7C	RPB-8C
Position (cm)	15	75	135	215
Dénombrement dans suspension (BSR/100ml)	2,3x10 ⁶	2,3x10 ⁴	5,0x10 ⁴	2,3x10 ⁵
Dénombrement dans solide (BSR/1g)	2,3x10 ⁵	2,3x10 ³	5,0x10 ³	2,3x10 ⁴

Tableau 6.8 : Résultats du dénombrement des BSR dans les échantillons solides

Dans les composantes du mélange réactif initial, les plus fortes densités de BSR ont été mesurées dans le fumier de volailles composté ($5x10^4$ BSR/100 ml). Comme on peut le constater au Tableau 6.8, les valeurs mesurées dans le mélange réactif sont du même ordre de grandeur ou supérieures. Il n'y a donc pas eu de diminution de la densité de BSR par rapport à la composante la plus riche du mélange en BSR.

6.6.5 Caractérisation physique du mélange réactif

Les pourcentages d'humidité ont été mesurés dans les échantillons 1C à 12 C, alors que la porosité, la densité relative des grains (D_r) et la conductivité hydraulique en milieu saturé (k_{sat}) ont été mesurées sur les échantillons 5C à 8C.

La conductivité hydraulique saturée a été mesurée à l'aide d'essais à charge constante tel que décrit au chapitre portant sur les matériaux et méthodes. Les résultats de ces essais sont présentés au *Tableau 6.9*. Les résultats de certaines déterminations effectuées lors de ces essais sont présentés au même tableau. Les pourcentages d'humidité lors de l'essai sont systématiquement plus élevés dans le BPSR (53,33 à 61,68 %) que dans le mélange réactif initial (51,51 %). Le plus fort pourcentage d'humidité est mesuré à la sortie du modèle.

La densité relative des grains (D_r) est également plus élevée dans le BPSR (1,89 à 2,05) que dans le mélange initial (1,83). L'échantillon le plus dense est celui provenant de la sortie du modèle (8C). L'augmentation de la densité relative du mélange réactif peut être attribuée à la précipitation des espèces minérales denses détectées au DRX et au MEB lors du traitement du DMA par le BPSR. Il est également possible que la consommation de la partie organique peu dense du mélange réactif par les BSR amène une augmentation de la proportion d'origine minérale du mélange (sable et sédiment) constitué de quartz et d'autres silicates plus denses. La porosité est également légèrement plus grande dans le BPSR (0,7649 à 0,7918) que dans le mélange initial (0,7618).

À l'exception des résultats de l'échantillon 7C qui ont été rejetés en raison de la présence d'écoulement préférentiel dans le perméamètre, les essais de perméabilité montrent une bonne cohérence. Ainsi, les valeurs de k_{sat} des trois échantillons retenus se situent entre 3,7 x 10^{-3} et 6,6 x 10^{-3} cm/s. Ces valeurs sont une dizaine de fois plus faibles que celles du mélange réactif (2,1 x 10^{-2}). Il semble donc y avoir une diminution de la conductivité hydraulique du mélange lors de son utilisation dans le BPSR. La diminution de la conductivité hydraulique pourrait être attribuée à la présence de précipité dans les pores du mélange réactif ou même à la densité de population des BSR dans le mélange réactif.

Échantillong	Mélang	e réactif				
Echantinons	Moyenne	Écart type	cart type RPB-5C RPB-6			
Position (cm)			15	75	135	215
Humidité (%)	51,51%	5,07%	58,73%	53,33%	57,18%	61,68%
Dr	1,83	0,0369	1,92	1,98	1,89	2,05
Porosité	0,7618	0,0096	0,7742	0,7649	0,7778	0,7918
k _{sat} à 20°C (cm/s)	2,1E-2	1,2E-2	5,0E-3	6,6E-3	-	3,7E-3

Tableau 6.9 : Résultats des essais à charge constante effectués sur quatre échantillons de mélange initial et sur les échantillons 5C à 8C

6.6.6 Équilibre thermodynamique

6.6.7 Diagramme Eh-pH

La *Figure 6.21* montre les variations du Eh en fonction du pH pour le DMA, les compartiments d'échantillonnage et la sortie du BPSR. Le logiciel JChess (Van der Lee, 1993) a été utilisé pour le calcul des lignes d'équilibre limitant les champs de stabilité des différentes espèces minérales. Les conditions suivantes ont été utilisées pour ces calculs :

- Les valeurs d'activités utilisées pour les différentes phases solubles sont celles du DMA-1. Il s'agit de la moyenne de l'activité du DMA calculée à l'aide de Visual MINTEQ.
- La température de modélisation utilisée est de 20°C soit la température habituellement rencontrée au laboratoire.
- Les oxydes ont été exclus des phases minérales.
- Les sulfures, sulfates et carbonates ont été forcés.

Le diagramme Eh-pH de la *Figure 6.19* montre que le DMA est dans la zone de stabilité des sulfates, alors que pour les 3 compartiments d'échantillonnage situés dans le BPSR à 45,105 et 165 cm le liquide traité se situe dans la zone de stabilité de la pyrite (FeS₂). Les échantillons prélevés à la sortie se situent dans la zone de stabilité des sulfates à proximité de la limite pyrite-Fe(SO₄)².

Ces résultats suggèrent qu'il y aura précipitation de sulfures de fer dans le BPSR dès 45 cm. La modélisation géochimique corrobore donc les résultats des analyses minéralogiques (MEB et DRX) où la présence de pyrite a été confirmée. La stabilité à la sortie ne représente pas ce qui se produit dans le modèle, car comme nous l'avons vu précédemment les valeurs de Eh qui y sont mesurées sont systématiquement plus grandes que celles obtenues à 165 cm.



Figure 6.21 : Diagramme Eh-pH des espèces minérales du fer dans le BPSR

6.6.8 Modélisation des indices de saturation minéralogiques (ISM)

Les indices de saturation minéralogique permettent de déterminer quels sont les minéraux en équilibre (IS=0) avec l'eau. Pour un minéral donné, un IS inférieur à zéro indique que la solution est sous-saturée, un IS supérieur à zéro indiquera que la solution est sursaturée tandis qu'un IS de zéro indique que ce minéral est en équilibre avec la solution. Le calcul des indices de saturation minéralogique a été effectué à l'aide de Visual MINTEQ, en utilisant les conditions suivantes pour la modélisation :

- Pour le DMA et les compartiments d'échantillonnage, les résultats du pH, du Eh et de l'alcalinité mesurés en laboratoire sont utilisés, alors que pour la sortie du modèle les valeurs mesurées dans la dernière colonne (165 cm) sont utilisées.
- La température de modélisation est de 20°C, soit la température habituelle du laboratoire.
- L'ensemble du fer présent en solution est considéré comme à l'état ferreux.
- L'ensemble du soufre en solution est considéré comme présent sous forme de sulfates.

- Les résultats d'analyses chimiques des échantillons filtrés sont utilisés.
- L'adsorption n'est pas incluse dans la modélisation.
- Les couples d'oxydoréduction utilisés sont les suivants : Fe⁺²/Fe⁺³, Mn⁺²/Mn⁺³, Cr(OH)²⁺/CrO₄⁻², Cr⁺²/Cr(OH)²⁺ et HS⁻/SO₄⁻².

Les valeurs d'indices de saturation minéralogique (ISM) positives sont présentées sous forme de graphique en fonction du temps pour la sortie du BPSR et en fonction de la distance dans le BPSR aux figures 6.22A à 6.22H et 6.23A à 6,23F. Les résultats pour les ISM supérieurs à -2 se retrouvent à l'*Annexe M*.

La *Figure 6.22A* montre les variations des ISM pour Al(OH)₃ (soil), le diaspore (AlO(OH)) et la Gibbsite (Al(OH)₃), trois hydroxydes d'aluminium. À l'exception du Al(OH) (soil) entre les jours 180 et 220, ces composés montrent des ISM positifs. Cela indique que ces phases minérales ont des conditions favorables à la précipitation dans le BPSR. La *Figure 6.22B* montre que dès 45 cm de parcouru dans le BPSR, les trois hydroxydes d'aluminium peuvent précipiter.

Aucun minéral de Mn ne montre d'ISM positif. Les ISM avoisinant les valeurs positives sont présentés aux figures 6.22C et D. Le $MnCO_3$ amorphe et cristallin (Rhodochrosite) montre des ISM supérieurs à -2 presque tout au long de l'essai (*Figure 6.22C*) et ce, dès 45 cm (*Figure 6.22D*). Lorsque localement les conditions à l'intérieur du BPSR sont favorables, il est possible que ces phases précipitent. La modélisation géochimique des essais en fioles de Neculita et Zagury (2008) a démontré que la précipitation de rhodocrosite pouvait expliquer la diminution des concentrations en Mn.



Figure 6.22 : Indices de saturation minéralogique calculés pour les minéraux de Al, Mn et Fe dans le BPSR

Des valeurs d'ISM positives ont été modélisées pour les sulfures de Fe (*Figure 6.22E* et *Figure 6.22F*) ainsi que pour les oxyhydroxydes, carbonates et oxydes (*Figure 6.22G* et *Figure 6.22H*). Le FeS amorphe et la mackinawite ((Fe,Ni)₉S₈) montrent des ISM légèrement supérieurs à zéro jusqu'au 150e jour. Par la suite, les valeurs sont négatives. À l'exception de deux points, la greigite (Fe₃S₄) montre des ISM nettement supérieurs à zéro.

Les valeurs d'ISM modélisées pour la pyrite (FeS₂) sont de 10 ou plus. Dans tous les cas, les valeurs d'ISM atteignent leur pleine valeur dès 45 cm. Les oxyhydroxydes de Fe communs que sont la goethite (FeO(OH)) et la lépidocrocite (FeO(OH)) ont des valeurs d'ISM négatives pour l'ensemble de l'essai. La sidérite, un carbonate de fer, montre des ISM positifs pour deux échantillons, mais par la suite les valeurs modélisées sont négatives. L'hercynite (FeAl₂O₄) montre des valeurs d'ISM positives durant les 150 premiers jours, mais ces valeurs diminuent par la suite et dépassent rarement zéro. Les valeurs maximales d'ISM de ce dernier minéral sont obtenues dès 45 cm.

Les résultats de la modélisation des ISM pour deux sulfures de fer et zinc, soit la sphalérite ((Fe,Zn)S) et la wurtzite ((Fe,Zn)S) ainsi que pour un sulfure de cadmium, la greenockite (CdS), et un autre de plomb, la galène (PbS), sont présentés aux figures 6.23A et 6.23B. La greenockite ne montre des valeurs d'ISM positives que lors des 60 premiers jours. Les trois autres sulfures montrent des valeurs positives tout au long de l'essai. Pour les quatre minéraux, les valeurs maximales d'ISM sont présentes dès 45 cm.

Le Ni semble également pouvoir précipiter dans le BPSR, comme en font preuve les valeurs des ISM pour NiS alpha, beta et gamma présentées aux Figures 6.23C et 6.23D. Jusqu'au 140e jour, les valeurs d'ISM pour NiS alpha sont positives, alors qu'elles le sont pour les deux autres sulfures tout au long de l'essai. Pour les trois formes de NiS, les valeurs d'ISM sont maximales dès 45 cm.

Afin de vérifier si des carbonates de Ca et Mg précipitent dans le BPSR, les ISM pour la dolomite ((Ca, Mg)CO₃), la calcite (CaCO₃) et la magnésite (MgCO₃) ont été calculés. Ils sont présentés aux Figures 6.23E et 6.23F. Jusqu'au 100e jour, les valeurs d'ISM pour la dolomite et la calcite sont positives, alors que dépassé 50 jours elles sont négatives pour la magnésite. Par la suite, les valeurs d'ISM de ces carbonates restent habituellement entre -2 et zéro. Dès la colonne située à 45 cm, les valeurs d'ISM des carbonates de Ca et/ou Mg



Figure 6.23 : Indices de saturation minéralogique calculés pour les minéraux de Al, Mn et Fe dans le BPSR

6.7 Bilan en métaux du BPSR

La charge en métaux du BPSR a été déterminée en tenant compte à la fois des débits et des concentrations mesurés. La méthode utilisée précédemment pour le site Lorraine et les essais de DAC et de DOC en laboratoire a été employée à nouveau ici. Des volumes de liquide pour

des périodes données sont calculés et par la suite ces volumes sont multipliés par les concentrations mesurées pour les mêmes périodes. La sommation de ces masses d'éléments permet de calculer la charge en métaux.

Les volumes de liquides ont été calculés en donnant une zone d'influence du débit mesuré pour un jour donné à une période s'étendant jusqu'à la date moyenne entre deux jours où le débit a été mesuré. Les volumes calculés pour la zone d'influence du débit sont par la suite multipliés par les concentrations mesurées afin d'obtenir une masse de métaux. La moyenne pondérée a été calculée en excluant les quatre premiers échantillons pour le DMA-1 et le premier pour le DMA-2. Les calculs ne tiennent pas compte du temps de séjour du DMA dans le modèle. Ainsi, l'échantillon de DMA et celui de l'effluent utilisé dans le calcul ont été prélevés le même jour.

Un tableau présentant les charges en métaux retenues dans le BPSR pour l'ensemble de la période d'opération se retrouve à l'*Annexe N*. Afin de mieux illustrer ces comportements, la Figure 6.24 présente les variations des pourcentages retenus en fonction du temps pour les différents métaux et le soufre. Il faut se rappeler que d'importantes variations de composition du DMA ont été mesurées. Ces variations génèreront elles-mêmes des fluctuations du pourcentage de rétention des métaux.

Pour le DMA-1, 96,6 % de Al, 94 % du Co, 57 % du Mn, 99 % du Ni, 49 % du S, 76,4 % du Fe, 99 % du Cr et du Pb ainsi que 100 % du Cd et du Zn ont été retenus dans le système de traitement. Pour le DMA-2, les pourcentages de rétention sont supérieurs pour Al (99,45 %), Co (97 %) et Pb (100 %), alors qu'ils sont inférieurs pour Cr (72 %), Mn (39 %), Fe (68,9 %) et S (41 %). Pour les autres métaux (Cd, Ni et Zn), les pourcentages de rétention sont similaires pour les deux DMA. Pour le Ca, il y a mise en solution (valeurs négatives) de l'ordre de -159 % pour le DMA-1 et de -464 % pour le DMA-2.

Comme on peut le voir à la *Figure 6.22A*, le Ca montre une augmentation importante de sa mise en solution à partir du 150e jour, cette dissolution culminant entre le 200 e et 240 e jour. Par la suite, le pourcentage retenu se stabilise entre -500 et -300 %.

Les pourcentages retenus de Fe et de S se suivent tout au long de l'essai (*Figure 6.22B*). Pour le DMA-1, c'est entre le 80e et le 150e jour que les pourcentages sont les plus faibles, se situant habituellement entre 50 et 70 % pour le Fe et entre 25 et 40 % pour le S. Par la suite,

le pourcentage augmente à plus de 80 % pour le fer et à près de 60 % pour le S. Pour le DMA-2, le pourcentage de fer retenu varie habituellement entre 64 et 100 %.

La *Figure 6.22C* montre les variations des pourcentages de Co retenu. Ce métal montre d'importantes variations, mais les pourcentages retenus sont systématiquement supérieurs à 75 % pour le DMA-1 et à 88 % pour le DMA-2.

Les pourcentages retenus de Mn et Cr présentés à la *Figure 6.22D* montrent également certaines variations. Ces dernières sont fortes pour le Mn (30 à 90 %, en excluant les premiers échantillons) pour le DMA-1 et pour le Cr dans le DMA-2 (27 à 100 %, en excluant une anomalie).



Figure 6.24 : Évolution des charges en métaux retenus dans le BPSR en fonction du temps

6.8 Synthèse des observations

Les données recueillies lors de l'essai BPSR en laboratoire permettent de comparer la chimie du DMA avec celle de la sortie et ainsi tracer un portrait des éléments ayant précipité dans les systèmes de traitement. Les extractions séquentielles permettent de déterminer si les métaux sont associés à des phases minérales ou à la matière organique. Les travaux de caractérisation minéralogique au MEB et au DRX faisant suite à l'échantillonnage des solides peuvent confirmer les associations minérales suggérées par les résultats des digestions sélectives. Les résultats de la modélisation géochimique (calcul des indices de saturation minéralogique) et des bilans en métaux peuvent confirmées ou infirmées les observations minéralogiques. La synthèse des résultats du suivi géochimique, des extractions séquentielles, du bilan en métaux, de la caractérisation des précipités et du calcul des indices de saturation minéralogique est présentée au *Tablecu 6.10*.

Al est presque complètement retenu dans le BPSR. La modélisation géochimique indique qu'il a pu précipiter sous forme de Al(OH)₃, de diaspore et de gibbsite. Par contre, comme pour les essais DAC et DOC, aucun minéral contenant ce métal n'a pu être détecté au DRX ou quantifié au MEB. Les résultats des extractions séquentielles suggèrent qu'une très grande partie de ce métal est contenue dans le résidu minéral peu lixiviable. Étant donné la présence d'aluminosilicates dans le mélange initial (muscovite), il est difficile de confirmer que 94,40 à 97,72 % de l'aluminium a précipité sous une forme stable tel que suggéré par les extractions séquentielles.

Les résultats du bilan indiquent qu'il y a dissolution de la calcite. Par contre, ce bilan ne permet pas de dire s'il y a reprécipitation du Ca sous une autre forme. La modélisation chimique suggère que la calcite et la dolomite peuvent être formées au départ, mais que par la suite elles sont mises en solution. Le DRX et le MEB ont permis de détecter la présence de gypse et de calcite. Pour ce dernier minéral, il nous est impossible de dire si son origine est primaire (mélange réactif) ou secondaire (précipité).

Le Cd est retenu à 100 % dans le BPSR. La modélisation des indices de saturation minéralogique suggère que du CdS a pu précipiter. Étant donné les faibles concentrations en Cd du DMA et les faibles masses de ce métal ajoutées au mélange réactif lors du traitement, la présence de minéraux de Cd n'a pu être confirmée à l'aide du DRX et du MEB et il a été

impossible d'utiliser les résultats des extractions séquentielles.

Le Co et le Cr sont retenus en grande partie dans le système de traitement. Les indices de saturation minéralogique indiquent qu'aucune phase minérale contenant ces deux métaux n'a pu précipiter. Étant donné les faibles concentrations de ces métaux dans le DMA, aucun précipité contenant ces métaux n'a été observé au MEB et au DRX. Les calculs d'extractions séquentielles n'ont pas été interprétés pour le Co, car les concentrations mesurées sont trop faibles. Pour le Cr, les extractions séquentielles ont démontré que 9,3 à 23 % de ce métal est lié aux phases oxydables (sulfures). Le résidu minéral contient quant à lui de 71 à 89 % du Cr. Ce métal est donc surtout présent sous une forme peu lixiviable.

Le Fe est en moyenne retenu à 76 % et 69 % pour les DMA-1 et 2 respectivement. Les extractions séquentielles suggèrent que de 31,6 à 73,4 % du Fe est contenu dans le résidu minéral stable. La modélisation géochimique suggère également que des sulfures et oxydes (hercynite) de fer ont précipité. D'ailleurs, des sulfures et des oxyhydroxydes de Fe ont été détectés au DRX et au MEB. Il semble donc qu'il y a eu génération, par les BSR, de H₂S et précipitation de sulfures dans le modèle. Cela tend à démontrer qu'il y a eu de la sulfatoréduction dans le BPSR.

Le Mn n'est que partiellement retenu dans le BPSR, soit en moyenne à 57 % pour le DMA-1 et à 39 % pour le DMA-2. La modélisation minéralogique suggère que le Mn ne précipite pas et aucun minéral secondaire contenant ce métal n'a été détecté ou observé. D'ailleurs, les extractions séquentielles démontrent que le Mn est en grande partie sous forme soluble et échangeable (37,5 à 44,1 %). Par contre, comme nous l'avons vu dans la partie de ce chapitre portant sur la modélisation des indices de saturation minéralogique (ISM), les ISM de la rhodochrosite sont faiblement négatifs et il est possible qu'à l'intérieur du BPSR les conditions physicochimiques permettent la précipitation de ce minéral.

Le Ni est presque complètement retenu dans le BPSR (moyenne de 99 %). La modélisation géochimique suggère qu'il peut être présent sous forme de NiS. Étant donné les faibles concentrations en Ni du DMA, aucun minéral contenant ce métal n'a pu être observé au MEB et au DRX. Les extractions séquentielles montrent que ce métal est associé principalement aux phases oxydables tels les sulfures (23,3 à 65,5 %). Il est donc probable que le Ni soit retenu dans le BPSR principalement sous forme de sulfure.

Śww.ww.aha	Teshnique	Campa ahimimua					Élèmer	nts / Caractér	istiques				
Approcise	1 ecundos	ronne ciminque	AI	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	S	Zn
Chimie	Bilan en métaux (rétention moyenne)		96,6 % (DMA-1) 99,5 % (DMA-2)	Apport en Ca	100%	94 % (DMA- 1) 97 % (DMA-2)	99 % (DMA- 1) 72 % (DMA-2)	76 % (DMA- 1) 69 % (DMA-2)	57 % (DMA- 1) 39 % (DMA-2)	99%	99 % (DMA- 1) 100 % (DMA-2)	49 % (DMA- 1) 41 % (DMA-2)	100%
Modélisation géochimique	Indices de saturation minéralogiqu e positifs		Al(OH)3 Diaspore Gibbsite	Calcite Dolomite Pas de gypse	CdS	Nil	Nil	Sulfures Hercynite Pas de FeO(OH)	Nil	NiS	Galène	Sulfures	(Zn,Fe)S
	Digestion		Stable	Stable	Non significatif	Non significatif	Passe de 0,006 à 0,011 %	Passe de 1,1 à 2,6 %	Passe de 0,024 à 0,058 %	Non significatif	Non significatif	Paase de 0,093 à 1 %	Non significatif
Chimic		Soluble et échangeable	0 a 0,3 %		Concentra- tion trop	Concentra- tion trop	1,5 à 3,8 %	0 à 0,3 %	37 à 44 %	0 à 14 %		Non	1,9 à 19 %
Source	Extractions	Lié carbonates	0%	Non			0à0,1%	0 à 0,8 %	2,5 à 19 %	0 à 1,7 %	Concentra-		1,4 à 7,7 %
	séquentielles	Réductible - ox Fe-Mn	0,2 à 0,5 %				0,6 à 1,7 %	12 à 36 %	5,1 à 16 %	9,3 à 21 %	tion trop		7 á 19 %
	Jequencianos	Oxydable - mat org	2,1à5,1%	portations	faible	faible	9,3 à 23 %	14 à 32 %	4,7 à 7,3 %	23 à 65 %	faible		11 à 34 %
		Résidus	94 à 98 %				71 à 89 %	32 à 73 %	17 à 44 %	0 à 67 %			40 à 61 %
		Oxyhydroxydes	Goethite										
		Carbonates	Calcite										
	DRX	Sulfures	Pyrite et mak	inawite									
		Sulfates	Gypse										
 Mineralonie		Silicates	Quartz, albite	et muscovite	!								
minioralogio		Oxyhydroxydes	Phase conter	nant Felet O									
		Carbonates	Phase conter	1ant Calet O									
	MEB	Sulfures	Phase conter	nant Felet S								<u></u>	
		Sulfates	Phase conter	nant Fe, Siet i	0								
		Silicates	Quartz et pha	ases contenar	nt Si, Al et/ou	K							

Tableau 6.10 : Synthèse des observations de l'essai BPSR pour différents éléments

Le Pb est retenu dans le BPSR à 99 % pour le DMA-1 et à 100 % pour le DMA-2. Même si aucun minéral secondaire n'a été détecté, la modélisation des indices de saturation minéralogique indique que la galène (PbS) a pu précipiter. Malheureusement, les faibles concentrations en Pb dans le mélange réactif ne permettent pas une interprétation valable des données des extractions séquentielles.

Le S est retenu en moyenne à 49 % pour le DMA-1 et à 41 % pour le DMA-2. On observe des sulfates (gypse) et des sulfures au DRX. Ces mêmes phases minérales sont détectées au MEB. La modélisation chimique suggère que les sulfures dont la pyrite (FeS₂) peuvent précipiter dans le BPSR. Ces résultats confirment la précipitation des sulfures dans le modèle physique. Ces résultats semblent être confirmés par les diminutions des concentrations en sulfates dans le DMA entre l'entrée et la sortie du système de traitement.

Le Zn est retenu à 100 % dans le BPSR. Les indices de saturation suggèrent que le (Zn,Fe)S précipite dans le système de traitement. Les résultats des extractions séquentielles montrent que de 10,6 % à 34,5 % du Zn est associé aux phases oxydables tels les sulfures. De plus, 39,9 à 61,4 du Zn présent dans le mélange réactif l'est dans le résidu minéral. Le Zn étant principalement sous des formes stables dans le modèle physique, le risque de remise en solution de ce métal est faible.

Le dénombrement des BSR, la génération d'alcalinité ainsi que les diminutions marquées des concentrations en sulfates et en certains métaux entre l'entrée et la sortie suggèrent que la sulfatoréduction était bien présente dans le système de traitement biologique. Les résultats montrent également que d'autres mécanismes de traitement participent à l'amélioration de la qualité d'eau (sorption, précipitations de minéraux carbonatés et d'hydroxydes de fer). Ces mécanismes seraient responsables de la réduction significative des teneurs en métaux à l'effluent. En plus d'être efficace pour le traitement d'un DMA fortement contaminé, le système BPSR testé dans cette étude n'a pas vu son comportement hydrogéologique changer de façon significative durant la période de test (contrairement à ce qui avait été observé dans l'étude en colonne de Neculita, 2008). On peut donc penser que la performance à long terme serait supérieure à celle estimée à l'aide des essais en colonne.

CHAPITRE VII

DISCUSSION

7.1 Objectifs

Les résultats des chapitres 4, 5 et 6 ont été traités de façon indépendante. Dans le présent chapitre, les résultats du site Lorraine seront comparés avec ceux obtenus pour les DAC, les DOC et les TOC lors du traitement du DMA des anciennes mines de charbon. Par la suite, les résultats du site Lorraine, des DAC et DOC ainsi que du BPSR seront comparés entre eux. L'approche adoptée vise à comparer l'efficacité des différents types de traitement étudiés et de regarder certains paramètres pouvant influencer l'efficacité de ces systèmes de traitement. Nous conclurons ce chapitre par une comparaison des processus impliqués dans le traitement chimique et biologique du DMA pour ensuite proposer une stratégie de sélection des méthodes de traitement passif pour DMA fortement contaminés se basant sur l'ensemble de nos résultats.

7.2 Comparaison des résultats des drains Lorraine et de ceux d'autres systèmes chimiques de traitement passif

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, les drains anoxiques calcaires (DAC) et les drains oxiques calcaires (DOC) ainsi que les tranchées ouvertes calcaires (TOC) ont été utilisés principalement afin de traiter le DMA provenant d'anciennes mines de charbon de la région des Appalaches aux États-unis. Les trois drains dolomitiques installés au site Lorraine semblent présenter des caractéristiques appartenant à ces trois types de système de traitement, c'est-à-dire :

• Comme pour les DAC et les DOC, les drains du site Lorraine sont recouverts d'une membrane imperméable;

- Comme un DOC et un TOC, le DMA traité a un Eh positif ce qui indique des concentrations en oxygène dissous supérieures à 1 mg/l;
- Comme un TOC, le système est installé sur une pente relativement forte et il n'est pas en charge.

Étant donné ces similitudes avec ces trois types de systèmes passifs, l'efficacité du drain dolomitique le plus efficace du site Lorraine, le Dol-1, sera comparé avec des DAC, des DOC et des TOC traitant le DMA provenant de sites de charbonnage. Tout comme pour le chapitre 4, nous avons choisi l'année 2004 comme comparatif pour le site Lorraine. Pour les sites de charbonnage, des articles et rapports présentant plusieurs sites ont été choisis. Ziemkiewicz *et al.* (1997) présentent les résultats mesurés sur 7 TOC provenant de 6 sites situés en Virginie occidentale et en Pennsylvanie. Ziemkiewicz *et al.* (2003) font la compilation de plusieurs types de traitement passif dont 28 DAC presque tous situés en Virginie occidentale et 16 TOC situés en Virginie occidentale, en Ohio, au Maryland et au Kentucky. Les deux études précédentes s'intéressent surtout au bilan d'acidité des systèmes de traitement. L'information sur l'efficacité des TOC à réduire les contenus en métaux et en sulfates est tirée de Ziemkiewicz *et al.* (1996). Les auteurs y présentent les résultats provenant de 5 sites situés en Virginie occidentale. Cravotta et Trahan (1999) s'intéressent à l'efficacité de 3 DAC situés en Pennsylvanie. Watzlaf *et al.* (2004) ont étudié les performances de 10 DAC dont 9 sont situés en Pennsylvanie et 1 au Maryland.

Les différents paramètres comparés pour les DAC, DOC et TOC du charbonnage et le Dol-1 du site Lorraine sont présentés au *Tableau 7.1*. Les paramètres comparés sont de nature physique (pente et enrobage, TRH) et chimique (acidité, alcalinité, pH, métaux et sulfates). Les différents auteurs ne parlent pas de l'importance de la pente pour les drains calcaires. Par contre, il est certain que cette dernière doit être assez forte pour permettre une circulation du DMA par gravité mais assez faible pour garder le système en charge et permettre l'installation d'un système d'évacuation de l'effluent efficace. Pour les TOC, la pente a une grande importance car elle permet au DMA d'avoir une assez grande vélocité pour réduire la présence d'enrobage sur les fragments de calcaires. Une pente supérieure à 10 % est jugée suffisante (Ziemkiewicz *et al.*, 2003). Les plans fournis par l'entrepreneur ayant installé les drains Lorraine suggèrent que la pente est de 11 %, soit une pente permettant un traitement

par TOC. On sait que le TRH est un paramètre clé dans l'efficacité et qu'un TRH de 15 h est nécessaire afin qu'un DAC puisse produire 85 % de l'alcalinité maximale (Watzlaf *et al.*, 2004). Pour les DOC et le TOC, les études sont moins complètes, mais il existe tout de même un lien entre les TRH plus élevés et l'efficacité plus grande des systèmes de traitement (Cravotta et Trahan, 1999; Ziemkiewicz *et al.*, 1997). Le TRH mesuré à l'aide d'un essai de traceur au Dol-1 varie entre 69 et 93 heures, ce qui est nettement au-delà du 15 heures considéré comme valeur minimale.

Paramètres DAC charbonnage **DOC charbonnage TOC charbonnage** Dol-1 Lorraine en 2004 • Pente plus forte et vitesse du • Les sections fournies par DMA plus grande = plus grande l'entrepreneur suggère une pente efficacité (Ziemkiewicz et al., moyenne de 11 % (Fontaine, 1999) Effet de la 1997) pente · La pente doit être supérieure à 10 % (Ziemkiewicz et al., 2003) • En moins de 3 h le pH passe de • Pas de TRH (pente et vélocité • Le TRH varie entre 69 et 93 h Temps de résidence de 4 à 236 h Influence du mais majorité 20 à 80 hrs 3.5 à > 6.2 et l'effluent est alcalinnon connues) (Ziemkiewickz et (Magsoud *et al.*, 2007) temps de (Ziemkiewickz et al., 2003) (Cravotta et Trahan, 1999) al., 2003) résidence • Après 15 h de TRH, 85 % de · Diminution d'acidité varie avec hydraulique l'alcalinité maximale est atteinte TRH (Ziemkiewicz et al., 1997) (TRH) (Watzlaf et al., 2004) • L'acidité net passe de 499 à 175 • pH passe de 3,5 à \geq 6,2 et L'acidité net passe de 222 à 119 • L'acidité passe de 9 502 à 1 185 mg/l équiv. CaCO₃ et le pH de 3,7 l'effluent est alcalin (Cravotta et mg/l équiv. CaCO₃ et le pH de mg/l équiv. CaCO₃, le pH de 3,6 à 6,0 à 6,2 (Ziemkiewickz et al., 2003) Trahan, 1999) 4,1 à 5,0 (Ziemkiewickz et al., et l'alcalinité est inférieur varie entre Alcalinité, • L'alcalinité passe de 0 à 88 mg/l 0 et 103 mg/l équiv. CaCO₃ acidité et pH 2003) équiv. CaCO₃ (Faulkner et • L'acidté net passe donc de 9 502 à Skousen, 1996) 1 082 mg/l équiv. CaCO₃ • Pas de fer retenu (Fe2+ > 99% du • Concentrations en Fe et Al • Fe passe de 52 à 21 mg/l (60 % • Al (100 %), Cd (89 %), Cr (91 %), Fe (89 %) Ni (96 %) et Zn (85 %) Fe total) (Watzlaf *et al.*, 2004) réduites de 95 % de l'affluent retenu) et Al de 13 à 9 mg/l Métaux • Co et Ni non retenus et moins de (31 % retenu) (Ziemkiewicz et (Cravotta et Trahan, 1999) sont fortement retenus retenus 0,1 mg/l Zn retenu (Watzlaf et al., al., 1996) 2004) • Les concentrations en sulfate ne · Les concentrations en sulfate ne • Sulfates passent de 1 145 à • Le S total passe de 4 254 à 961 mg/l sont pas affectées (Watzlaf et al., sont pas affectées (Cravotta et 1 057 mg/l (Ziemkiewicz et al., Sulfates 2004) Trahan, 1999) 1996) • Site Jennins = échec car 100 % Al · Taux de dissolution de la calcite • Diminution de l'efficacité du • La rétention du Al varie peu soit de peu affecté par l'accumulation 96 à 100 %(100 % en 2004) Perte de retenu, 10 % Fe total (100 % du calcaire enrobé (2 à 45 %) p/r au performance Fe³⁺) retenu, oxydation du Fe²⁺ et d'oxyhydroxydes de Al-Fe-Mn non enrobé (Ziemkiewicz et al., • La rétention du Fe varie peu soit précipitation (Cravotta et Trahan, (Cravotta et Trahan, 1999) entre 81 à 91 % (89 % en 2004) 1997) à moyen et long terme 1999) • La rétention du S passe de 58 à 80 % (77 % en 2004)

Tableau 7.1 : Comparatif entre les méthodes chimiques de traitement passif des charbonnages américains et du drain dolomitique Dol-1 du site Lorraine

Les paramètres chimiques des trois types de système de traitement ont certaines ressemblances ainsi que d'importantes différences. Tout comme le Dol-1 Lorraine, les DAC, DOC et TOC génèrent de l'alcalinité, ce qui se traduit par une baisse de l'acidité nette et une hausse du pH. Même si les conditions de départ sont différentes, les DAC, DOC et TOC du charbonnage génèrent une alcalinité suffisante pour faire passer le pH à des valeurs se situant entre 6,2 et 6,4. Sur le site Lorraine, le pH passe typiquement de 3,6 à 6. C'est au point de vue des concentrations en métaux et en sulfates que les différences sont les plus significatives entre les systèmes de traitement. Dans un DAC bien conçu, seule de l'alcalinité est produite. Il y a donc très peu de métaux et de sulfates retenus. En plus d'augmenter l'alcalinité, les DOC et les TOC visent à favoriser la précipitation des métaux. Dans les DOC des charbonnages, plus de 95 % de Fe et de Al sont retenus, alors que pour les TOC c'est 60 % du Fe et 31 % de Al qui sont retenus. Les performances de rétention du Dol-1 Lorraine avoisinent celles du DOC, car 89 % du Fe et 100 % de Al sont retenus. Il faut également souligner que les teneurs initiales en ces métaux sont nettement plus grandes pour le DMA du site Lorraine.

L'ensemble des études de terrain consultées montrent une baisse de l'efficacité du système de traitement avec le temps lorsqu'il y a présence de précipité enrobant les matériaux neutralisants. Dans les DAC, à l'exception de l'échec du site Jennins (trop de Fe^{3+}), il ne devrait pas y avoir formation d'enrobage. Pour les DOC, le taux de dissolution de la calcite semble peu affecter par l'accumulation d'oxyhydroxydes, alors que dans les TOC le calcaire enrobé est de 2 à 45 % moins efficace que celui non enrobé. C'est pourquoi il faut favoriser dans le cas des TOC une plus grande vélocité de l'eau. Entre 2000 et 2004, l'efficacité du Dol-1 n'a pas diminuée de façon significative. De plus, une étude de Genty *et al.* (2008) a montré qu'après avoir traité du DMA fortement contaminé, la génération d'alcalinité du DAC demeurait à peu près la même et ce, après avoir fait passer un volume de DMA correspondant à 100 fois le volume de pores.

Les résultats présentés au chapitre 4 démontrent que le Dol-1 du site Lorraine génère de l'alcalinité et retient une grande partie des métaux. Les travaux de terrain effectués à l'été 2004 montrent qu'il y a précipitation d'oxyhydroxydes et de sulfates dans le Dol-1. La présence de ce précipité et les valeurs de Eh nettement positives mesurées montrent que le
Dol-1 est plus près d'un DOC que d'un DAC. Les travaux d'échantillonnage de l'été 2004 ont également permis de constater qu'environ 50 % du volume du drain n'est pas utilisé car le système n'est pas en charge. La pente de 11 % combinée à la présence de gaz au-dessus du drain pourraient suggérer que le système est assimilable à un TOC, alors que la présence d'une couverture est plus caractéristique du DOC. En résumé, les drains du site Lorraine sont des hybrides entre des DAC, des DOC et des TOC.

7.3 Comparaison des résultats des essais DAC et DOC en laboratoire et du drain Dol-1 du site Lorraine

Afin de mieux comprendre les phénomènes favorisant le traitement du DMA dans les drains dolomitiques du site Lorraine, un essai de DAC et un autre de DOC ont été effectués en laboratoire (voir chapitre 5). Pour les deux essais, un DMA de composition similaire à celle du site Lorraine est utilisé. Différents paramètres présentés au Tableau 7.2 permettent de comparer les résultats obtenus lors des deux essais avec les observations effectuées dans le Dol-1 du site Lorraine. Les paramètres comparés sont les mêmes que ceux utilisés pour la comparaison entre le traitement passif du charbonnage et le drain dolomitique Dol-1.

Le modèle physique utilisé a une pente très faible voir nulle et la circulation du DMA se fait par pompage à l'entrée et écoulement par surverse à la sortie. Cette situation est donc différente de celle des drains Lorraine. Les TRH vérifiés pour le DAC varient entre 83 et 326 h et est de 101 h pour le DOC. Ces valeurs sont supérieures ou égales à celles variant entre 69 et 93 h du Dol-1 Lorraine. La présence de points d'échantillonnage dans le système de traitement permet également de vérifier des TRH de 33, 89 et 139 h pour le DAC et de 21 et 990 h pour le DOC. Les propriétés du DMA semblent peu évoluer à partir du TRH le plus petit mesuré, soit 33 h.

Les essais DAC et DOC permettent de faire passer le pH de moins de 3 à 4,8-5,4 pour le DAC et à 4,7-5,2 pour le DOC. Les valeurs de pH mesurées dans le DMA et à l'effluent du Dol-1 du site Lorraine sont de 3,6 et 6,0 respectivement. Pour les deux essais en laboratoire, l'alcalinité mesurée à la sortie était de zéro alors que pour le DAC l'acidité est similaire (10 000 à 12 000 mg/l équivalent CaCO₃) à l'affluent et à l'effluent. Ces performances sont bien en deçà de celles du Dol-1 qui fait passer le pH à 6 et l'acidité à 1 185 mg/l équivalent CaCO₃.

Paramètres	Dol-1 Lorraine en 2004	DAC laboratoire	DOC laboratoire
Effet de la pente	• Pente moyenne de 11 % (Fontaine, 1999)	• La pente est très faible voir nulle	• La pente est très faible voir nulle
Influence du temps de résidence hydraulique (TRH)	• Le TRH varie entre 69 et 93 h (Maqsoud <i>et al.</i> , 2007)	 Trois TRH à la sortie du DAC soit 83, 128-174 et 326 h et TRH intermédiaires dans colonnes de 33, 89 et 139 h Dès 33 h l'efficacité maximum est atteinte 	• TRH de 101 h à la sortie • Deux TRH intermédiaires dans les compartiments d'échantillonnage de 21 et 90 h • Pas de certitude sur l'importance du TRH
Alcalinité, acidité et pH	• L'acidité passe de 9 502 à 1185 mg/l équivalent CaCO ₃ , pH de 3,6 à 6,0 et alcalinité de 0 à 103 mg/l équivalent CaCO ₃	• L'acidité net ne change pas et reste entre 10 000 et 12 000 mg/l équivalent CaCO ₃ • Le pH passe de 2,85 à 4,8-5,4	• Le pH passe de 2,96 à 4,7- 5,2 • Une seule mesure de l'alcalinité et de l'acidité
Métaux retenus	• Al (100 %), Cd (89 %), Cr (91 %), Fe (89 %) Ni (96 %) et Zn (85 %) sont fortement retenus	• 5 % et moins du Fe et 85 % de Al sont retenus	• Il y a alternance de faible rétention et d'assez forte remise en solution du Fe • 74 à 99 % de Al est retenu
Sulfates	• 77 % du S total est retenu	• Il y a alternance de rétention et remise ne solution du S	• Il y a alternance de rétention et remise en solution du S
Performances à long terme	• La rétention du Al varie peu soit de 96 à 100 %(100 % en 2004) • La rétention du Fe varie peu soit entre 81 à 91 % (89 % en 2004) • La rétention du S passe de 58 à 80 % (77 % en 2004)	• L'analyse des différents paramètre ne montre pas de variations de l'efficacité en fonction du temps pour un TRH similaire	• L'analyse des différents paramètre ne montre pas de variations de l'efficacité en fonction du temps

Tableau 7.2 : Comparatif du site Lorraine et des essais DAC et DOC en laboratoire

Du point de vue des métaux et des sulfates retenus, il y a également d'énormes différences entre le terrain et le laboratoire. Dans le Dol-1, 100 % de Al, 89 % du Fe et 77 % du S sont retenus. Pour le DOC, 99 % Al est retenu, alors que le Fe est parfois libéré. Pour les deux essais de laboratoire, il ne semble pas y avoir de rétention significative du S.

Des essais en laboratoire relativement courts comme ceux que nous avons effectué ne permettent pas de juger de l'effet de l'enrobage sur le système de traitement. Par contre, lors du démantèlement nous avons observé la présence d'un précipité composé de goethite, lépidocrocite et gypse sur la pierre dolomitique. Malgré la présence de ce précipité, il n'y a pas eu de baisse de l'efficacité du DAC en laboratoire. Comme nous l'avons vu précédemment, le drain Dol-1 offre des performances similaires entre 2000 et 2004, ce qui suggère que la présence de l'enrobage observé lors de l'échantillonnage en 2004 a peu d'influence sur l'efficacité du système de traitement.

Les essais DAC et DOC effectués en laboratoire présentent peu de similitudes avec ce qui est observé sur le site Lorraine. Par contre, les faibles pourcentages de rétention du fer et du S suggèrent que les essais effectués en laboratoire sont plus près des résultats attendus d'un DAC. À l'aide d'une modélisation des champs de stabilités des différentes espèces du fer, nous avons vérifié si la température peut expliquer les importantes différences entre les drains Lorraine et les essais DAC et DOC en laboratoire. Les diagrammes présentés à l'*Annexe O* montrent que des variations de température entre 5 et 25 °C ne peuvent expliquer les variations observées.

Lors de la caractérisation des précipités recouvrant la pierre dolomitique du Dol-1 Lorraine ainsi que du DAC et du DOC en laboratoire, nous n'avons pu observer les phases minérales contenant les autres éléments que Fe, S et Ca. Afin de mieux comprendre les phénomènes responsables de la rétention de Al, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn, des extractions séquentielles ont été effectuées sur 1 échantillon de chacun des systèmes. Les échantillons proviennent tous de l'horizon situé à 10 cm sous le niveau du DMA. Étant donné les conditions de Eh peu propices à la formation de sulfures et à l'absence de matière organique dans les drains, l'étape des extractions séquentielles visant à vérifier l'association des métaux aux phases réductibles n'a pas été effectuée. Les analyses pour le Dol-1 et le DOC laboratoire ont été effectuées en triplicata, alors que celles pour le DAC laboratoire l'ont été en duplicata.

Les résultats présentés au *Tableau 7.3* montrent que les sommes des différents métaux sont plus grandes dans le DAC que dans le DOC et l'échantillon du Dol-1 est celui qui en contient le moins. Ce phénomène est attribuable à la dissolution du précipité dans une mer de dolomie.

Les résultats des extractions séquentielles sont assez similaires pour les 3 échantillons, de 97,49 à 99,73 % de Al, de 93,47 à 98,16 % du Cr, de 97,12 à 98,78 % de Fe, de 94,10 à 100 % de Ni et de 88,20 à 98,01 % de Zn sont contenus dans le résidu. Ces cinq métaux sont associés à des phases non lixiviées lors des attaques successives. Le Mn (74,49 à 83,45 l dans

le résidu) est également associé aux phases réductibles que sont les oxydes de Fe-Mn.

Tableau 7.	.3 : Résultats	des extracti	ons séquent	ielles effec	tuées sur d	des échantillons	du Dol-1,
du DAC et	t du DOC						

Échantillon	Étape	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
Dol-1	Somme (mg/g)	8,90	0,012	67,09	0,446	0,011	0,078
	Soluble et échangeable	0,00%	1,84%	0,00%	0,33%	0,00%	1,52%
	Lié aux carbonates	0,01%	0,00%	0,02%	3,60%	0,00%	2,53%
	Réductible	0,26%	0,00%	2,86%	12,62%	0,00%	7,75%
	Résidu	99,73%	98,16%	97,12%	83,45%	100,00%	88,20%
	Somme (mg/g)	14,86	0,303	140,769	0,564	0,027	0,567
	Soluble et échangeable	0,00%	0,01%	0,00%	0,29%	3,89%	0,07%
DOC	Lié aux carbonates	0,03%	0,00%	0,00%	2,87%	0,00%	0,22%
	Réductible	1,58%	6,52%	1,22%	15,31%	2,02%	1,70%
	Résidu	98,39%	93,47%	98,78%	81,53%	94,10%	98,01%
	Somme (mg/g)	26,96	0,749	326,400	0,715	0,055	1,025
	Soluble et échangeable	0,00%	0,01%	0,00%	0,27%	0,00%	0,01%
DAC	Lié aux carbonates	0,04%	0,00%	0,00%	2,44%	0,00%	0,14%
	Réductible	2,47%	6,37%	1,28%	22,80%	3,64%	2,03%
	Résidu	97,49%	93,62%	98,72%	74,49%	96,36%	97,82%

Les essais DAC et DOC utilisant le modèle de moyenne dimension permettent de simuler les réactions géochimiques de précipitation observées dans les drains du site Lorraine. Par contre, la comparaison de certains résultats obtenus lors de suivi géochimique du Dol-1 Lorraine et du DAC en laboratoire suggère que le modèle physique utilisé ne permet pas de simuler adéquatement un tel système de traitement passif, ce qui est faux. Le système de traitement permet de simuler un DAC et un DOC, mais il ne permet pas de reproduire le système de traitement passif installé au site Lorraine.

La Figure 7.1 illustre le modèle conceptuel proposé afin d'expliquer l'efficacité plus grande du Dol-1 Lorraine par rapport à un DAC construit selon les règles de l'art. Comme on peut le constater, le Dol-1 est un DOC-TOC en pente ayant possiblement un bassin de décantation à sa sortie sous le niveau du tuyau d'évacuation. Dans la partie en pente non saturée, il y a mise en contact de l'air pouvant traverser la couverture de till non compactée et du DMA provenant du parc à résidus. Cette mise en contact favorise la précipitation de la goethite et du gypse. Tel que mentionné précédemment, la précipitation de goethite génère de l'acidité. Cette dernière est en partie neutralisée par les ions carbonates provenant de la dissolution de la dolomite en contact du DMA. Cette partie du système de traitement permet donc une diminution des concentrations en sulfates et en fer du DMA en plus de générer de l'alcalinité. La pente permet quant à elle un écoulement turbulent favorisant le nettoyage de la surface des fragments de pierre dolomitique et une efficacité à long terme du système de traitement. Le dernier tiers du Dol-1 forme un bassin de décantation (créé en partie par la localisation du tuyau de sortie) ou les précipités se déposent sans nuire à l'efficacité du système de traitement en pente situé en amont.



Figure 7.1 : Modèle conceptuel des mécanismes de traitement à l'intérieur du drain Dol-1 du site Lorraine

Même s'il n'est pas colmaté comme le Dol-3, le drain Dol-2 ne montre pas les mêmes performances que le Dol-1. Cette moins bonne performance du Dol-2 est attribuée (à tout le moins en partie) à la présence d'un horizon cimenté limitant le volume actif de ce drain et nuisant à son efficacité (voir *Figure 4.21A*).

7.4 Comparaison de l'essai BPSR, de l'essai DAC et de Lorraine

L'essai BPSR effectué en laboratoire a démontré que ce type de système est une alternative valable pour le traitement du DMA. Dans cette section, les performances du Dol-1 Lorraine, du DAC laboratoire et de l'essai biologique en laboratoire seront comparées. Les paramètres à comparer sont les mêmes que ceux utilisés pour les comparatifs précédents. Le *Tableau 7.4* présente les différentes comparaisons.

L'effet de la pente n'a pas été vérifié en laboratoire. Les TRH vérifiés pour les essais sont nettement différents. Par contre, nous observons que les paramètres mesurés évoluent peu après 5,38 jours (129 h) dans le BPSR, alors que le TRH optimal était inférieur à 33 h pour le DAC en laboratoire. Il n'est pas possible de déterminer le TRH optimal pour le Dol-1.

C'est du côté de la production d'alcalinité et de rétention des métaux que le BPSR se démarque le plus du DAC et du Dol-1. Alors que les systèmes chimiques n'ont pas généré d'alcalinité net, une alcalinité supérieure à 2 000 mg/l d'équivalent CaCO₃ est mesurée à l'effluent du BPSR. Cette augmentation de l'alcalinité s'accompagne d'une hausse significative du pH (de 4,2 à plus de 6,5) et a une importante diminution de l'acidité, qui passe de 1 785 à moins de 1 000 mg/l équivalent CaCO₃ pour les DMA-1. Les métaux et le S sont également fortement retenus dans le système de traitement. Pour le DMA-1, 96,6 % de Al, 76,4 % de Fe et 49 % de S sont retenus. Par contre, les performances du BPSR sont inférieures à celles du Dol-1 où 100 % de Al, 89 % du Fe et 77 % du S ont été retenus. Il faut se rappeler que la composition réelle du DMA Lorraine n'est pas connue. Au chapitre 4, nous avons utilisé les données du PO-6 comme estimation de la composition du DMA. L'acidité moyenne du PO-6 était de 9 502 mg/l équivalent CaCO₃, ce qui est en déca de celle du DMA synthétique utilisé pour les essais DAC et DOC en laboratoire.

Tout comme le DAC laboratoire et le Dol-1, il n'y a aucune évolution significative des propriétés du système de traitement au cours de l'essai BPSR. Cela suggère que, pour le temps de l'étude, la présence de précipité dans les systèmes de traitement a peu d'influence sur l'efficacité hydraulique de ces derniers.

Paramètres	Paramètres Dol-1 Lorraine en 2004 DAC laboratoire		BPSR
Effet de la pente	• Pente moyenne de 11 % (Fontaine, 1999)	• La pente est très faible voir nulle	• La pente est très faible voir nulle
Influence du temps de résidence hydraulique (TRH)	• Le TRH varie entre 69 et 93 h (Maqsoud <i>et al.</i> , 2007)	• Trois TRH à la sortie du DAC soit 83, 128-174 et 326 h et TRH intermédiaires dans compartiments d'échantillonnage de 33, 89 et 139 h • Dès 33 h l'efficacité maximum est atteinte	• Le TRH utilisé est de 10 j et des TRH intermédiaires de 2,3, 5,4 et 8,6 j sont vérifiés dans les compartiments d'échantillonnage • L'efficacité maximum est atteinte dès 5,38 j
Alcalinité, acidité et pH	• L'acidité passe de 9 502 à 1185 mg/l équivalent CaCO ₃ , pH de 3,6 à 6,0 et alcalinité de 0 à 103 mg/l équivalent CaCO ₃	• L'acidité net ne change pas et reste entre 10 000 et 12 000 mg/l équivalent CaCO3 • Le pH passe de 2,85 à 4,8-5,4	• L'alcalinité passe de 0 à plus de 2 000 mg/l équivalent CaCO ₃ , le pH de 4,2-4,4 à plus de 6,5 et l'acidité de 1 785 à moins de 1 000 pour le DMA-1 et de 823 à moins de 300 mg/l équivalent CaCO ₃ pour le DMA-2
Métaux retenus	• Al (100 %), Cd (89 %), Cr (91 %), Fe (89 %) Ni (96 %) et Zn (85 %) sont fortement retenus	• 5 % et moins du Fe et 85 % de Al sont retenus	• Pour le DMA-1, 96,6 % de Al , 76,4 % de Fe, 57 % de Mn, plus de 94 % des autres métaux sont retenus • Pour le DMA-2, 99 % de Al, 72 % de Cr, 69 % de Fe, 39 % de Mn et plus de 97 % des autres métaux sont retenus
Sulfates et sulfures	• 77 % du S total est retenu	• Il y a alternance de rétention et remise ne solution du S	• Pour le DMA-1, 49 % du S total est retenu • Pour le DMA-2, 41 % du S total est retenu
Performances à long terme	• La rétention du Al varie peu soit de 96 à 100 %(100 % en 2004) • La rétention du Fe varie peu soit entre 81 à 91 % (89 % en 2004) • La rétention du S passe de 58 à 80 % (77 % en 2004)	• L'analyse des différents paramètres ne montre pas de variations de l'efficacité en fonction du temps pour un TRH similaire	• L'analyse des différents paramètres ne montre pas de variations de l'efficacité en fonction du temps

Tableau 7.4 : Comparatif du site Lorraine, du DAC et du BPSR

Même si l'utilisation de DMA différents ne permet pas une comparaison parfaite des trois types d'essai, la production d'alcalinité et l'augmentation du pH avantagent le BPSR alors que l'atténuation des concentrations en métaux joue en faveur du Dol-1. Le TRH plus court dans le Dol-1 lui donne également un avantage sur le BPSR. Cet avantage doit par contre tenir compte des coûts des matériaux utilisés dans les systèmes de traitement et des espaces disponibles à leur installation.

7.5 Comparaison de l'essai BPSR de moyenne dimension et des essais en colonne de Neculita

Dans cette section nous comparerons les résultats de l'essai BPSR de moyenne dimension avec ceux des essais en colonne de Neculita *et al.* (2008a et 2008b). Nous limiterons notre comparaison à ces travaux car il s'agit, à notre connaissance, d'un des rares cas d'essai de traitement passif d'un DMA fortement contaminé à l'aide d'un BPSR. En fait, il est rare que des auteurs utilisent un effluent ayant à la fois des concentrations en Fe et en sulfates supérieures à 500 et 4 000 mg/l respectivement ainsi que des pH inférieurs à 4 comme celui utilisé par Neculita *et al.* (2008a et 2008b) pour leurs essais en colonnes (et ce, même si ce type de qualité d'eau est fréquemment rencontré dans les effluents de sites miniers provenant de gîtes de métaux précieux et communs).

Une autre raison à cette comparaison est que l'essai de BPSR effectué à l'aide du modèle de moyenne dimension, dont les résultats ont été présentés au chapitre 6, fait suite à des essais en batch (Neculita et Zagury, 2008) et en colonnes (Neculita *et al.*, 2008a et 2008b), où à peu près le même mélange réactif a été utilisé. Pour certains essais en colonnes, Neculita *et al.* (2008a et 2008b) ont utilisé un temps de résidence hydraulique théorique de 10 jours. Le lecteur intéressé est invité à lire Neculita (2008). Notre essai BPSR de moyenne dimension est donc la vérification à l'échelle intermédiaire de l'efficacité d'un tel système de traitement pour des conditions similaires à celles des travaux de Neculita *et al.* (2008a et 2008b). Le *Tableau 7.5* présente une comparaison de certains résultats de déterminations chimiques et minéralogiques obtenus par Neculita *et al.* (2008a et 2008b) et de l'essai BPSR faisant l'objet du précédent chapitre. Les résultats nettement différents entre les deux essais ont été mis en gras.

Lors de leurs essais en colonnes, Neculita et al. (2008a et 2008b) ont observé des différences

significatives entre la base et le sommet des colonnes comme le montre les résultats des analyses par digestion. Pour notre essai, les variations au niveau des concentrations mesurées sont nettement moins grandes et dans le cas du Fe, elles sont même contraires. Cela suggère que le BPSR du modèle de moyenne dimension offre un comportement plus homogène sur l'ensemble de son volume.

Les résultats d'extraction séquentielle sont relativement similaires pour le Fe où les proportions liées aux phases réductibles et oxydables sont importantes. Par contre, le fer contenu dans les résidus non solubles est plus important dans les essais en colonnes. Le Mn présente quant à lui un comportement nettement différent entre les deux essais. Pour l'essai en colonnes de Neculita *et al.* (2008a et 2008b), le Mn est abondant dans les résidus (42 % à 74 %), alors que pour notre essai il est peu abondant dans le résidu (8 à 28 %) et il abonde dans la fraction soluble et échangeable (44 à 54 %).

Le Cd est surtout contenu dans les phases oxydables (72 % à 97 %) des essais en colonnes. Pour notre essai, il est lié aux carbonates dans des proportions variant entre 37 % et 79 % et réductible entre 5 % et 24 %. Le Ni montre également d'importantes différences entre les deux essais. Neculita *et al.* (2008a et 2008 b) observaient que 9 % à 62 % du Ni est soluble et échangeable et 19 % à 48 % est réductible. Pour notre essai, le Ni est surtout contenu dans les phases oxydables (45 % à 66 %). Le Zn des essais en colonnes est principalement contenu dans les phases réductibles (23 % à 70 %) et oxydables (19 % à 56 %). Pour l'essai de moyenne dimension, ce métal est contenu dans les phases oxydables (15 % à 50 %) et le résidu (16 % à 43 %), alors qu'on le retrouve en moins grande abondance dans les phases réductibles (10 % à 28 %).

Les résultats des déterminations minéralogiques à l'aide du DRX et du MEB montrent des résultats similaires pour les deux études. Le fer se retrouve sous forme d'oxyhydroxydes (goethite et lépidocrocite) ainsi que de sulfures (makinawite et greigite), alors que le calcium est présent sous la forme de carbonate (calcite) et de sulfates (gypse).

Certains paramètres physiques et biologiques des essais en colonnes de Neculita *et al.* (2008a et 2008b) ainsi que du BPSR de moyenne dimension sont présentés au *Tableau 7.6.* Les pourcentages d'humidité mesurés dans les échantillons provenant du modèle de moyenne dimension sont légèrement plus élevés que ceux des essais en colonnes de Neculita et al

(2008a et 2008b). Les valeurs de carbone organique total (COT) mesurées dans les échantillons provenant de colonnes sont plus élevées que celles des échantillons de notre étude.

Tableau 7.5 : Comparaison de certains paramètres chimiques et minéralogiques des essais en colonne de Neculita (2008a et 2008b) et de l'essai BPSR dans le modèle de moyenne dimension (MD). Lorsque disponibles, les résultats des essais en colonne de Neculita sont pour un TRH de 10 jours

Approche Technique		Faai	Forme chimique	Métaux / Caractéristiques					
Approche T	1 echnique	Essai	Forme cmmique	Fe	Mn	Ni	Zn		
		Neculita		2 fois plus of	lans le bas				
	Digostion			(fin)	1.1 foic	1 1 foig	1.1 foig		
	Digestion	BPSR		n,o rois plus au	plus à la	n plus au	n plus à la		
		MD		début	fin	début	fin		
Chimie			Sol. et échang.	\leq 0,2 %	16 à 35 %	9 à 62 %	2 à 18 %		
			Lié carbonates	< 0,1 %	\leq 0,6 %	2 à 20 %	0,4 à 3 %		
		Neculita	Réd. / lié ox. Fe-Mn	9 à 39 %	1 à 31 %	19 à 48 %	23 à 70 %		
			Oxyd. / lié mat. Org.	14 à 38 %	2 à 15 %	5 à 16 %	19 à 56 %		
	Extr cócu		Résidus	30 à 77 %	42 à 74 %	1 à 43 %	2 à 41 %		
	Ели зеци		Sol. et échang.	\leq 0,3 %	37 à 44 %	0 à 14 %	2 à 19 %		
		DDGD	Lié carbonates	< 0,8 %	2 à 19 %	0à2%	1à8%		
		MD	Réd. / lié ox. Fe-Mn	12 à 36 %	5 à 16 %	9 à 21 %	7 à 19 %		
			Oxyd. / lié mat. Org.	14 à 32 %	4 à 7 %	23 à 65 %	11 à 34 %		
			Résidus	31 à 73 %	22 à 44 %	0 à 66 %	40 à 61 %		
			Oxyhydroxydes	Goethite et lépidocrocite					
		Neculita	Carbonates	Calcite					
			Sulfures	Makinawite et greigite					
			Sulfates	Gypse					
	DRX		Silicates	Quartz					
			Oxyhydroxydes	Goethite et lépidocrocite					
			Carbonates	Calcite					
		MD BPSK	Sulfures	Makinawite et greigite					
			Sulfates	Gypse					
Minóralogia			Silicates	Quartz					
			Oxyhydroxydes	Phase conte	nant Fe et O				
			Carbonates	Phase conte	nant Ca et O				
		Neculita	Sulfures	Pyrite, Pyrrl	notite, Chalco	pyrite, CdS, Z	ZnS et autres		
			Sulfates						
	MFD		Silicates	ZrSiO4					
			Oxyhydroxydes	Phase conte	nant Fe et O				
			Carbonates	Phase conte	nant Ca et O				
		MD BPSK	Sulfures	Phase conte	nant Fe et S				
			Sulfates	Phase conte	nant Fe, S et (C			
			Silicates	Quartz et phases contenant Si, Al et/ou K					

Les pourcentages de soufre total mesurés dans les colonnes (Neculita *et al.*, 2008a) sont relativement homogènes, alors qu'ils varient entre 1,41 et 0,57 du début à la fin du BPSR de moyenne dimension. Le dénombrement des bactéries sulfatoréductrices (BSR) montre d'importantes différences entre les deux essais. Dans le modèle de moyenne dimension, il y a près de 10 à un peu moins de 1 000 fois plus de cellules de BSR par 100 ml.

Échantillons	Humidité	СОТ	S total	BSR x 10 ³	k _{sat} 20°C
	%	%	%	Cell/100ml	cm/s
Mélange Neculita		16,3			2,3 x 10 ⁻²
Colonne 1 - Haut	52,6 ± 1,2	17,0 ± 0,4	1,0	3,0	
Colonne-1 Bas	53,3 ± 4,0	19,4 ± 0,2	1,1	0,3	1.0×10^{-5}
Colonne 2 - Haut	52,6±0,9	$21,5 \pm 0,5$	1,0	2,8	-,
Colonne-2 Bas	54,5 ± 0,4	$18,8 \pm 0,2$	0,9	0,8	
Mélange Potvin	51,5 ± 5,1	21	0,1		$2,1 \ge 10^{-2} \pm 1,2 \ge 10^{-2}$
Modèle 15 cm	56,8 ± 0,4	16	$1,41 \pm 0,57$	2300,0	5,0 x 10 ⁻³
Modèle 75 cm	55,5 ± 1,7	13	$1,15 \pm 0,69$	23,0	6,6 x 10 ⁻³
Modèle 135 cm	58,7 ± 1,0	13	$0,66 \pm 0,20$	50,0	4,6 x 10 ⁻¹
Modèle 215 cm	$60,6 \pm 1,0$	16	$0,57 \pm 0,29$	230,0	3,7 x 10 ⁻³

Tableau 7.6 : Comparaison de certains paramètres physiques et biologiques des essais en colonne de Neculita *et al.* (2008a et 2008b) et de l'essai BPSR dans le modèle de moyenne dimension. Les résultats des essais en colonne sont pour un TRH de 10 jours

La conductivité hydraulique saturée des deux mélanges initiaux est similaire (2,1 et 2,3 x 10^{-2} cm/s). À la fin de l'essai, Neculita *et al.* (2008a) ont constaté que k_{sat} était très faible dans les colonnes où un TRH de 10 jours a été utilisé. Ainsi, un échantillon provenant du centre de l'une de ces colonnes montre un k_{sat} de l'ordre de 1 x 10^{-5} cm/s. Cette valeur est 100 fois plus faible que celles mesurées dans les échantillons provenant du BPSR de moyenne dimension. Contrairement à ce qui est décrit dans Neculita *et al.* (2008a), lors du démantèlement du BPSR de moyenne dimension, nous n'avons pas observé de zones d'accumulation de précipité rougeâtre aux extrémités du système de traitement. Cette absence de concentrations de minéraux pouvant réduire grandement la conductivité hydraulique saturée explique sans doute les faibles différences entre le k_{sat} du mélange initial et celles mesurées dans le mélange

réactif après son utilisation.

La comparaison des résultats obtenus montre que, somme toute, il y a relativement peu de différences aux niveaux des résultats entre les essais en colonnes de Neculita *et al.* (2008a et b) et notre essai utilisant le modèle de moyenne dimension. Par contre, certaines de ces différences sont très importantes. Par exemple, la présence d'un précipité rougeâtre nuisant à la conductivité hydraulique du BPSR a été observée lors des essais en colonne, alors que ce phénomène est absent du BPSR de moyenne dimension. Un autre phénomène intéressant est la tolérance du BPSR de moyenne dimension à des conditions pouvant être qualifiées de hostiles à la croissance des BSR. Ainsi, le DMA utilisé montrait de fortes valeurs de Eh (>300 mV), mais après 45 cm (TRH de 2,34 j) les valeurs de ce paramètre étaient négatives. Lors de l'utilisation du premier type de DMA ayant une concentration en Fe de 1257 mg/l, le BPSR a tout de même montré de bonnes performances de rétention des métaux et de génération de pH. D'autres travaux seraient nécessaires afin de vérifier si cette bonne performance peut être attribuée au grand volume de mélange réactif permettant de protéger certaines zones du BPSR contre des conditions adverses.

7.6 Comparaison de l'ensemble des méthodes

Précédemment dans ce chapitre, nous avons comparé différents types de systèmes de traitement entre eux ainsi qu'avec le Dol-1 du site Lorraine, nos essais DAC-DOC et BPSR en laboratoire et les essais de BPSR en colonnes de Neculita *et al.* (2008a et b). Par contre, nous n'avons pas fait la comparaison globale de ces différents essais. Dans cette section, nous comparerons donc les DAC, DOC et TOC du charbonnage avec les résultats du Dol-1 Lorraine, des essais DAC et BPSR en laboratoire ainsi qu'avec les résultats de ceux de Neculita *et al.* (2008a et b) pour un TRH de 10 j. Les résultats de cette comparaison sont présentés au *Tableau 7.7* et aux figures 7.2 et 7.3. Les documents consultés afin de préparer le Tableau 7.7 sont ceux cités précédemment auxquels il faut ajouter, Faulkner et Skousen (1996) pour les résultats de 19 DAC de Virginie Occidentale.

Les valeurs de pH présentées au Tableau 7.7 montrent qu'à l'exception de notre essai DAC en laboratoire et du TOC, les pH mesurés à la sortie des systèmes de traitement sont de 6 ou plus. Dans le cas de la TOC, le pH à la sortie est de 5, alors qu'il est de 5,2 pour le DAC

laboratoire. La plus faible valeur du pH de la TOC est attribuable à l'acidité générée lors de l'oxydation du Fe, alors que celle du DAC provient de la plus faible capacité de neutralisation de la dolomite par rapport à la calcite utilisée dans les systèmes passifs du charbonnage.

	pl	H	Aci	dité	Alcal	inité	Fe t	otal	Sulfates		
Paramètres				mg/l équiv. CaCO3		mg∕l équiv. CaCO₃		mg/l		mg/l	
Systèmes de traitement	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	
DAC Charbon	3,7	6,2	499	175	0	88	166	132	1 617	1 204	
DOC Charbon	3,5	6,2	90	0	0	113	2,7	0,18	215	200	
TOC Charbon	4,1	5	222	119	0	0	52	21	1 145	1 057	
Dol-1 Lorraine	3,6	6	9 500	1080	0	103	6904	733	12 762 ₍₂₎	2 883(2)	
DAC Laboratoire	2,8	5,2	11 000	11 000	0	0	6950	7 015	14 770 ₍₂₎	15 245 ₍₂₎	
BPSR Laboratoire	4,3	6,5	1 785	0	0	2 000	1257	302	3 798(2)	2 043(2)	
BPSR Neculita	4,3	6,2	920 ₍₁₎	0(1)	0	200	504	50	4 022(2)	3 000	

Tableau 7.7 : Comparaison de certains paramètres chimiques de l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre

(1): Pour les essais en colonne de Neculita *et al.* (2008a et b), les valeurs d'acidité ont été calculées en tenant compte de l'acidité du pH et métallique

⁽²⁾ : Les valeurs de sulfates pour le Dol-1 et les essais DAC et BPSR en laboratoire ont été calculées en émettant l'hypothèse que tout le soufre est présent sous forme de sulfates

Les valeurs moyennes d'alcalinité et d'acidité à l'entrée et à la sortie des différents systèmes de traitement présentées à la *Figure 7.2* montrent qu'à l'exception du DAC laboratoire, l'ensemble des systèmes de traitement permettent une réduction de l'acidité du DMA traité. Cette réduction est relativement faible pour les systèmes utilisés dans le charbonnage mais il ne faut pas oublier qu'il y a également génération d'alcalinité. En tenant compte de cet apport en alcalinité, les TOC semblent être les systèmes de traitement les moins efficaces pour le charbonnage, de ce seul point de vue. Le Dol-1 Lorraine est le système de traitement permettant la plus forte réduction d'acidité et il produit même un peu d'alcalinité. Le DAC laboratoire présente un bilan nul, alors que les essais BPSR de moyenne dimension ramène l'acidité du DMA à zéro et génèrent de l'alcalinité résiduelle. Le BPSR de moyenne dimension génère 10 fois plus que celui en colonnes de Neculita *et al.* (2008a et b).



Figure 7.2: Comparaison des valeurs d'acidité et d'alcalinité pour l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre. Les remarques du Tableau 7.7 s'appliquent également ici

Les valeurs moyennes des concentrations en Fe total et en sulfates mesurées à l'entrée et à la sortie des différents systèmes de traitement sont présentées à la *Figure 7.3.* Ces valeurs moyennes montrent que les concentrations en Fe et en sulfates des DMA des systèmes utilisés dans le charbonnage sont de quelques ordres de grandeur inférieures à celles du site Lorraine et des différents essais en laboratoire. Les DOC sont essentiellement utilisés afin de traiter des DMA très faiblement contaminés, alors que les TOC et les DAC le sont pour des DMA normaux de ce type de sites contaminés. Les DAC ne sont pas conçus afin de réduire les concentrations en métaux et en sulfates, ce qui explique leur faible performance. Les DOC montrent de bons résultats pour un DMA faiblement contaminé. Même les TOC, qui devraient permettent la plus forte réduction des concentrations en Fe et en sulfates, montrent des performances en deçà de celles du Dol-1 Lorraine. Ce dernier système de traitement est celui permettant la plus forte réduction des concentrations en Fe (6 904 à 733 mg/l) et en sulfates (12 762 à 2 883 mg/l). Le DAC en laboratoire montre des résultats décevants car il

ne semble pas permettre une réduction des concentrations en Fe et en sulfates. Par contre, il s'agit là du comportement typique de ce type de système de traitement. Les systèmes biologiques en laboratoire montrent de bonnes performances dans la rétention du Fe et des sulfates, car les concentrations en ceux-ci passent de 1 257 à 302 mg/l et de 3 798 à 2 043 mg/l respectivement pour le modèle de moyenne dimension. Pour les essais en colonnes de Neculita *et al.* (2008a et 2008b), les concentrations en Fe passent de 504 à 50 mg/l et de 4 022 à 3 000 pour les sulfates.



Figure 7.3: Comparaison des concentrations en Fe et en sulfates pour l'ensemble des systèmes de traitement discutés dans ce chapitre. Les remarques du Tableau 7.7 s'appliquent également ici

Cette comparaison permet de confirmer que le Dol-1 Lorraine ne montre pas le comportement d'un DAC car il retient les sulfates et le Fe. L'essai DAC en laboratoire reproduit quant à lui un DAC car il permet une augmentation de l'alcalinité sans favoriser la précipitation des sulfates et du Fe. Les systèmes biologiques démontrent encore ici leur supériorité à générer de l'alcalinité tout en réduisant les concentrations en Fe et en sulfates du DMA.

7.7 Comparaison des processus impliqués

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, différents processus sont impliqués dans le traitement passif du DMA. Le *Tableau 7.8* présente les principaux processus intervenant dans le traitement chimique et biologique du DMA. Pour le traitement biologique, seuls les processus pouvant être impliqués dans les BPSR sont présentés. Les deux types de système peuvent produire de l'alcalinité que ce soit par réduction biologique de la matière organique (BPSR) ou par réaction du DMA avec le calcaire (DAC, DOC et TOC). Ce processus peut amener la formation de carbonates dans les BPSR. L'adsorption sur les hydroxydes de fer est possible dans les DOC et les TOC et dans une moindre mesure dans les DAC, alors qu'il y aura adsorption sur la matière organique dans le BPSR. La réduction des sulfates et la formation de sulfures sont possibles dans les BPSR. Finalement, dans le cas des BPSR, il peut y avoir accumulation des métaux dans les cellules de certains microorganismes.

Les extractions séquentielles permettent de déterminer lesquels de ces processus dominent. Comme nous l'avons vu au *Tableau 7.3*, pour les drains calcaires, les métaux sont habituellement contenus dans le résidu minéral. Dans les trois cas, les analyses DRX et les observations MEB indiquent qu'il y a précipitation de goethite et lépidocrocite. Ces deux oxydes de fer peuvent absorber les métaux. Comme il y a précipitation en continu des oxydes de fer, il est possible que les autres métaux soient piégés entre les couches cristallines entourant les fragments de calcaire.

Les résultats des extractions séquentielles pour les matériaux de l'essai biologique présentés au *Tableau 7.5* montrent que même si une grande partie des métaux sont contenus dans le résidu minéral, il ne s'agit pas toujours du processus dominant. Le résidu minéral peut contenir les carbonates, les sulfures et les oxydes de fer formés dans le BPSR. Les métaux peuvent être liés à ces minéraux ainsi qu'à la matière organique. Ces associations sont toutefois nettement plus faciles à lixivier que le résidu minéral. La plus forte proportion de métaux associés au résidu minéral dans les DAC suggère que les processus impliqués permettent une plus grande stabilité des métaux piégés. Cette dernière affirmation peut sembler contre intuitive, mais il faut se rappeler que dans un DAC ouvert comme celui de Lorraine la précipitation des oxyhydroxydes de fer et des sulfates à lieu à des conditions quasi atmosphériques où les phénomènes de sorptions sont peu importants. Les minéraux précipités sont donc relativement stables. Les BPSR favorisent la précipitation des métaux et du soufre sous forme de sulfures stables aux conditions prévalant dans le système de traitement. Par contre, la présence de matière organique favorise également l'adsorption sur cette dernière et ces liens sont plus faibles que ceux liés à la cristallisation des phases minérales.

Tableau 7.8 : Principaux processus impliqués dans les systèmes de traitement chimique et biologique du DMA. Modifié de Walton-Day (2003)

Nom du processus (défin	DAC DOC TOC	BPSR	
	Réduction biologique de la matière organique		Oui
Génération d'alcalinité (Capacité qu'a un échantillon d'eau de neutraliser un acide)	Réaction du DMA avec un	DAC	
	matériau générateur	DOC	Au départ
	d'alcalinité	TOC	
	Adsorption sur les	DOC	Dossible
Adsorption (Formation de liens covalents (partage de paires d'électrons) entre les ions adsorbés et	hydroxydes de fer	TOC	1 0551010
les particules, généralement des minéraux)	Adsorption sur la matière organique	Non	Oui
Oxydation (Augmentation du degré d'oxydation de	es métaux en solution afin de	DOC	Non
les faire précipiter, la plupart du temps sous forme	TOC	désiré	
Réduction des sulfates (Diminution du degré d'oxy afin de faire précipiter certains métaux sous forme	Non	Oui	
Captage microbien (Accumulation des métaux dan microorganismes)	s les cellules de certains	Non	Possible

7.8 Retombées de la recherche sur le design de systèmes de traitement passif de DMA fortement contaminé

On ne peut parler d'efficacité de systèmes de traitement sans traiter des facteurs nuisant aux processus impliqués et limitant l'applicabilité des méthodes. Les principaux facteurs limitant l'applicabilité des DAC et des BPSR sont les suivants :

• Un pH < 5 pourra inhiber l'activité des BSR. Les DAC, DOC et TOC permettent d'augmenter le pH du DMA au-delà de cette valeur.

- Les deux types de système sont sensibles à la présence de trop fortes concentrations en oxygène dissous et à un Eh positif. Dans le cas des DAC, il y aura précipitation d'hydroxydes ferriques et d'aluminium et colmatage possible du drain. Pour les biofiltres, un Eh positif nuira à la croissance des BSR.
- Les métaux ont un impact négatif sur les BSR, alors que seule l'oxydation de Fe et des concentrations en Al supérieures à 25 mg/l nuira à l'efficacité des DAC.

Aucune des méthodes vérifiées en laboratoire n'offre une solution parfaite. Le système de traitement passif idéal pourrait donc utiliser l'efficacité à générer rapidement de l'alcalinité et à précipiter les métaux des systèmes chimiques ouverts (DOC et TOC) ou fermés (DAC) combinés à des alternances de rapides d'aérations et de bassins de décantation. Le DMA sortant d'un tel système aurait un pH et des concentrations en métaux permettant un traitement efficace par un BPSR.

Au chapitre 2, nous avons vu les critères de sélection de Hedin et Nairn (1992) utilisables afin de déterminer quelle méthode choisir en fonction de certaines caractéristiques. Le *Tableau 7.8* présente ces critères ainsi que les méthodes de traitement recommandées en fonction de ces derniers. Au *Tableau 7.9*, nous présentons une version modifiée de la méthode de sélection de Hedin et Nairn (1992) tenant compte des résultats de nos travaux. Dans la version modifiée du tableau, nous utilisons une concentration en Fe de 500 mg/l et un pH de 5 comme critères de sélections. La concentration en Fe de 500 mg/l correspond à la moitié de celle utilisée pour la première partie de l'essai BPSR, alors qu'un pH de 5 est la limite d'inhibition de Dvorak *et al.* (1992). Il s'agit de critères conservateurs ne tenant pas compte du succès que nous avons obtenu dans le traitement d'un DMA nettement plus acide et chargé en Fe à l'aide du modèle physique. Par contre, à notre avis, le respect des critères proposés permettra d'assurer la pérennité du BPSR.

Concentrations O _{dissous} Al Fe ³⁺ /Fe _{total}	Critères de choix/Méthodes de traitement							
O _{diss} < 2 mg/l Fe ³⁺ < 10 % Al < 25 mg/l	DAC	DAC	Effluen	t alcalin		Marais aérobic		
O _{diss} : 2-5 mg/l Fe ³⁺ : 10-25 %	Marais aérobic anaérobie		Effluent acide (pH > 5,5-6,0)	Aération	Basin de décantation			
O _{diss} > 5 mg/l Fe ³⁺ > 25 % Al < 25 mg/l	pH > 4	Aération				Marais aérobic anaérobie		
	pH < 4		Marais aéro	bic anaérobie				

Tableau 7.9 : Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après Hedin et Nairn (1992)

Les critères de départ des deux méthodes de sélection demeurent les mêmes, soit la concentration en O dissous et en Al du DMA ainsi que la proportion de Fe³⁺/Fe total. Nous avons ajouté deux autres critères de sélection, soit la concentration en Fe total et le pH. Si le pH est supérieur à 5 et la concentration en Fe total est inférieur à 500 mg/l, l'utilisation d'un BPSR est recommandé et ce, quel que soit le rapport Fe³⁺/Fe total ou la concentration en O dissous du DMA. Nos travaux ont démontré que même pour un Eh fortement positif, soit des conditions favorisant une concentration en O dissous élevée et un fort rapport Fe^{3+}/Fe total, le biotraitement est efficace. Par contre, si les conditions de pH et de concentration en Fe ne sont pas respectées pour l'utilisation du BPSR, l'utilisation du traitement passif chimique est recommandée jusqu'à ce que les conditions pour le traitement biologique soient rencontrées. La méthode de traitement passif recommandée varie en fonction de la concentration en O dissous du DMA. Si les TOC ne sont pas proposés de façon systématique, c'est en grande partie en raison de leur moins grande efficacité à produire de l'alcalinité. Afin de faire précipiter le fer présent dans le DMA après l'utilisation des méthodes chimiques, il est prévu de faire séjourner le DMA dans un bassin de décantation. Dans le but de rencontrer le critère de concentration en Fe à l'entrée du BPSR, il peut s'avérer nécessaire de faire précéder ce bassin de cascades d'aération afin de favoriser la précipitation Fe³⁺.

Tableau 7.10 : Critères de sélection des méthodes de traitement passif d'après nos travaux de recherche mais en respectant les critères de départ de Hedin et Nairn (1992)

Concentrations O dissous Al Fe ³⁺ /Fe total							
$O_{diss} < 2 mg/l$ Fe ³⁺ < 10 %	$Fe_{total} > 500 \text{ mg/l}$ $pH < 5$	DAC	Bassin de décantation (et aération)	$Fe_{total} < 500 mg/l$ pH > 5	BPSR		
Al <25 mg/l	Fe _{total} < 500 mg/l pH > 5		BPSR				
$O_{diss}: 2-5 \text{ mg/l}$	Fe _{total} > 500 mg/l pH < 5	DOC	Bassin de décantation (et aération)	$Fe_{total} < 500 mg/l$ pH > 5	BPSR	Bassin de décantation	
re : 10-25 %	Fe _{total} < 500 mg/l pH > 5		et aération				
$\begin{array}{l} O_{diss} > 5 mg/l \\ Fe^{3+} > 25 \% \end{array}$	Fe _{total} > 500 mg/l pH < 5	TOC	Bassin de décantation (et aération)	Fe _{total} < 500 mg/l pH > 5	BPSR		
	Fe _{total} < 500 mg/l pH > 5		BPSR				

Afin de démontrer l'efficacité d'un système de traitement passif, il faut effectuer des essais en laboratoire. Pour les systèmes chimiques, la méthode habituellement utilisée est celle du contenant cubique flexible décrite au chapitre 2. Ce type d'essai avec circulation du DMA permet d'évaluer la production d'alcalinité et le TRH optimal pour un matériau neutralisant donné appelé à traiter un certain type de DMA. Étant donné que les phénomènes à vérifier (dissolution du matériel neutralisant et production d'alcalinité) sont relativement simples et extrapolables à plus grande échelle, l'essai en contenant cubique semble répondre aux besoins des industriels. Pour les BPSR, le mélange réactif est habituellement testé à plusieurs échelles avant son utilisation dans des biofiltres pleine grandeur. Les essais en erlenmeyers permettent de vérifier l'efficacité de plusieurs mélanges réactifs à faible coût. Par la suite, l'efficacité du meilleur mélange peut être vérifiée à l'aide de tests en colonnes. Comme l'ont démontré Neculita *et al.* (2008a et 2008b), ce type d'essai permet de vérifier l'efficacité à moyen terme des mélanges réactifs pour différents TRH. Par contre, étant donné les faibles volumes de matériel réactif utilisé, il est difficile de préserver des secteurs favorables à la croissance des BSR dans la colonne lorsque des conditions adverses sont rencontrées. De plus, ce type d'essai semble favoriser la précipitation de minéraux à l'entrée de la colonne ce qui peut créer une zone de faible conductivité hydraulique saturée et amener la fin prématurée du test. Afin de vérifier l'efficacité des BPSR en laboratoire, notre modèle de moyenne dimension a démontré son utilité car :

- Il ne semble pas favoriser la précipitation de grandes quantités de gypse et d'oxyhydroxydes de fer à l'entrée du BPSR ;
- Il permet de vérifier l'efficacité des BPSR pour des pH, des Eh et des concentrations en métaux habituellement inhibitrices car certaines parties du système de traitement peuvent être l'hôte de zone où l'activité des BSR est préservée ;
- La présence de compartiments d'échantillonnage permet de vérifier l'évolution des différents paramètres et de l'efficacité du système de traitement tout au long du processus.

Le modèle physique de moyenne dimension permet donc une autre échelle d'essai se rapprochant des conditions de terrain. Nous l'intégrons donc au processus d'essai préparatoire à l'installation d'un système de traitement passif sur le terrain tel que présenté à la Figure 7.4. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de proposer des essais en laboratoire pour un TOC. Nous nous bornons donc à proposer des essais DAC-DOC et BPSR. Dans les deux cas, la complexité des essais et les coûts liés à leur exécution sont croissants. C'est pourquoi il y a plus d'essais en fioles, moins d'essais avec circulation et un seul de moyenne dimension. Dans tous les cas, les paramètres géochimiques faisant l'objet d'un suivi seront les mêmes. Il est également recommandé d'effectuer des essais d'aération et décantation pour l'ensemble de essais afin de déterminer s'il s'agit d'un moyen efficace de réduire les concentrations en métaux dans le cas des DAC, DOC et TOC et afin d'amener le Eh à des valeurs positives à la sortie du BPSR.



Figure 7.4: Suite d'essais à effectuer avant l'installation d'un système pleine grandeur sur le terrain

Les essais en fiole visent une sélection optimale des matériaux. Pour les DAC, si les matériaux contiennent plus de 90 % de calcite, les essais en fiole ne sont pas nécessaires et l'on peut passer immédiatement aux essais avec circulation que ces derniers soit en colonne ou en contenant cubique. Pour les DAC, ces essais visent avant tout l'optimisation du temps de rétention hydraulique pour les granulométries choisies. Si les essais en colonne sont concluants hors de tout doute, c'est-à-dire si les valeurs de pH et les concentrations en métaux obtenus à l'effluent permettent un traitement par BPSR, il pourrait ne pas être nécessaire d'effectuer un essai DAC de moyenne dimension. Par contre, si les résultats sont non concluants ou marginaux, l'utilisation du modèle de moyenne dimension pourrait être une étape nécessaire. Le modèle permet, grâce à aux compartiments d'échantillonnage, de vérifier plusieurs TRH simultanément. L'utilisation des cloisons internes du modèle pourrait permettre une configuration de drains en cascade à l'air libre afin de simuler un TOC. L'ensemble de ces travaux mènerait à l'optimisation du système de traitement chimique avant de procéder au traitement biologique du DMA à l'aide d'un BPSR.

Les essais biologiques suivent les mêmes étapes que ceux chimiques mais, étant donné la complexité des processus impliqués, aucune étape ne doit être négligée. Les essais en fiole visent la sélection optimale des matériaux composant le mélange réactif, alors que ceux en colonne permettront de déterminer les TRH les plus performants. Le modèle physique permettra de vérifier l'efficacité du mélange réactif dans des conditions se rapprochant de celles de terrain. Le DMA utilisé pourra reproduire la composition de celui provenant du site minier ou même de l'effluent du système de traitement chimique situé en amont.

Le modèle physique peut également permettre l'optimisation de systèmes mixtes intégrant un DAC, un BPSR et une zone d'aération suivie d'une autre de décantation. Cela est rendu possible par l'ajout de panneau séparant le modèle en plusieurs segments. La présence de compartiments d'échantillonnage permet d'effectuer un suivi géochimique à l'intérieur de chacune des composantes du système de traitement.

Même si ce n'est pas indiqué sur le diagramme de la Figure 7.4, d'autres travaux seraient nécessaires avant le choix et l'implantation de méthodes de traitement passif. Ainsi, les outils de modélisation géochimique simple comme VMinteq et JChess ou complexe comme MIN3P devraient être utilisés afin d'étudier les phénomènes se produisant lors du traitement du DMA

à toutes les échelles d'essais. Ces outils sont utiles à la compréhension des phénomènes fondamentaux. D'ailleurs Mayer *et al.* (1999) ont démontré que le modèle MIN3P permettait de simuler adéquatement le traitement d'un DMA riche en sulfates et en fer à l'aide d'un mur réactif perméable biologique. MIN3P peut donc être utilisé comme outil de design d'un tel système de traitement. L'utilisation des modèles numériques pourrait donc permettre, dans certains cas, d'éviter de nombreux essais coûteux alors qu'il y a impossibilité de traiter une certaine composition de DMA à l'aide de la méthode pressentie.

Un autre point à considérer lors du choix d'une méthode de traitement passif est la géographique des lieux. Comme nous le savons, l'écoulement du DMA dans les systèmes de traitement passif est gravitaire, la topographie des lieux est donc très importante. Une meilleure connaissance du milieu physique permet également de vérifier si l'épaisseur de mort terrain permet l'enfouissement d'un DAC, d'un DOC ou même d'un BPSR sans avoir à transporter de grands volumes de matériaux de remplissage. L'absence de surfaces relativement planes d'assez grande dimension pourrait également nuire à l'installation d'un système de traitement passif.

CHAPITRE VIII

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

8.1 Sommaire

Les résidus miniers contenant des minéraux sulfureux peuvent produire du drainage minier acide (DMA) lorsqu'ils sont en contact avec l'oxygène de l'air et l'eau et que le potentiel de neutralisation des ces résidus est épuisé. Afin de respecter les normes environnementales, le traitement chimique du DMA est monnaie courante durant l'opération d'une mine. Cependant, la mise en place d'une usine de traitement chimique est coûteuse et les frais d'opération sont non négligeables. L'autre option disponible pour le traitement des effluents est le traitement passif. Les systèmes de traitement passif font intervenir des processus d'élimination chimique, biologique et physique, qui existent souvent à l'état naturel dans l'environnement, afin de modifier les propriétés de l'affluent contaminé. Les méthodes de traitement passif sont utilisées avec succès depuis plus de 20 ans afin de traiter le DMA provenant des sites de charbonnages américains (Ziemkiewicz et al., 2003). Le DMA généré sur ces anciennes mines de charbon est habituellement caractérisé par des concentrations en sulfates et en métaux plus faibles ainsi que des pH plus élevés et des acidités plus faibles que le DMA provenant des mines de métaux précieux et communs du Canada. Bien que des systèmes passifs aient été éprouvés à bien des endroits dans le monde, le climat, le niveau de contamination de plusieurs effluents miniers et l'environnement aquatique canadiens posent des défis considérables à leur utilisation à grande échelle au Canada.

Le projet de recherche initié dans le cadre de cette thèse examine l'utilisation des méthodes passives afin de traiter le DMA fortement contaminé typique des mines de métaux communs et précieux du Canada. La méthode des drains calcaires pour traiter le DMA a été étudiée sur le terrain en effectuant un suivi géochimique et une exhumation des drains dolomitiques installés sur le site de l'ancienne mine Lorraine. Afin de mieux comprendre les processus impliqués dans ce type de système de traitement, les drains dolomitiques du site Lorraine ont été reproduits en laboratoire à l'aide du modèle de moyenne dimension (2000 l). Dans ce modèle, des essais de traitement ont été réalisés sur un système saturé en DMA (essai de type DAC) et un autre où les 30 cm supérieurs étaient en contact avec l'air (essai de type DOC). Le modèle physique a également été utilisé afin de vérifier l'efficacité des biofiltres passifs sulfatoréducteurs (BPSR) dans le traitement de DMA fortement contaminés. Cet essai a également permis de vérifier l'effet d'échelle dans les essais de type BPSR. Les méthodes de traitement étudiées pourraient, combinées à une couverture de type CEBC ou à tout autre type de couverture permettant de limiter les flux d'eau percolant à travers les rejets, permettre le traitement efficace du DMA.

Les sections 8.2 à 8.4 décrivent plus en détails les conclusions et recommandations spécifiques à chacun des chapitres de développement de la thèse de doctorat.

8.2 Chapitre 4 – Le site Lorraine

L'interprétation des résultats du suivi géochimique des trois drains dolomitiques du site Lorraine a permis de quantifier l'efficacité des systèmes de traitement et de mieux comprendre les processus géochimiques impliqués dans le traitement du DMA. La période couverte par ce suivi s'étend de 1999 à 2007, mais peu de données sont disponibles après 2004. Afin de comparer les effluents au DMA initial, l'eau provenant du PO-6 a été utilisée. Ce puits d'observation est situé en amont des drains. Les données de 2004 du PO-6 montrent que le DMA est caractérisé par un pH faible de 3,57, une acidité forte (9 502 mg/l) et un Eh élevé (474 mV). Les concentrations en Fe total (6 904 mg/l) et en S total (4 254 mg/l) de ce DMA sont très élevées. Pour la période d'étendant de 1999 à 2004, le pH moyen à la sortie du Dol-1, le drain le plus efficace, se situe entre 6 et 6,5, alors que l'acidité est nulle. En 2004, 89 % du Fe total et 77 % du S total étaient retenus. De plus, pour la même année, les pourcentages de rétention de 100 % Al, 89 % Cd, 59 % Co, 91 % Cr, 96 % Ni, 95 % Pb et 85 % Zn ont été observés. L'ensemble de ces observations démontre que le Dol-1 du site Lorraine est relativement efficace dans le traitement du DMA fortement contaminé, même s'il ne permet pas d'atteindre les critères de la Directive 019. Les performances du Dol-2 sont à elles plus faibles. Ce drain montre une moins grande capacité de traitement de l'acidité et

des métaux que le Dol-1. Les très faibles débits mesurés à la sortie du Dol-3 depuis 2002 ainsi que la présence d'une mare de DMA à son sommet suggèrent que ce drain est bouché. Des travaux d'excavation et d'échantillonnage du matériau traitant ont été effectués à l'été 2004 afin de mieux comprendre les processus impliqués dans le traitement du DMA à l'intérieur des 3 drains. La caractérisation minéralogique et chimique des échantillons prélevés a démontré que le précipité rougeâtre qui les recouvre est composé en grande partie de gypse, de lépidocrocite et de goethite. La présence de ces trois minéraux indique que les principaux processus responsables de l'atténuation des concentrations en S et en Fe sont la précipitation, à l'intérieur du drain, de sulfates (gypse) et d'oxyhydroxyde de Fe (goethite et lépidocrocite). La précipitation de minéraux est habituellement un phénomène négligeable dans les DAC, car comme le nom l'indique, ils sont anoxiques et ne favorisent par l'oxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺ et la précipitation de ce dernier. Les extractions séquentielles ont confirmé que les métaux sont principalement associés à des phases relativement stables (précipités de fer principalement). On peut cependant penser que ces mêmes précipités peuvent avoir un potentiel de sorption non négligeable qui aide le système à retenir davantage de métaux. Les essais de traceur effectués sur le Dol-1 ont démontré qu'il n'est pas en charge et qu'un faible volume de ce dernier est utilisé pour traiter le DMA. Il est donc probable que l'oxygène de l'air puisse entrer en contact avec le DMA et favoriser l'oxydation du Fe^{2+} et sa précipitation subséquente. La modélisation des indices de saturation minéralogique montre que dans les drains les conditions sont propices à la dissolution de la dolomite en plus de l'être à la précipitation du gypse, de la goethite et de la lépidocrocite.

L'ensemble des données des trois drains dolomitiques du site Lorraine et plus particulièrement celles du Dol-1 démontrent que ce type de système de traitement génère assez d'alcalinité pour neutraliser la forte acidité d'un DMA typique des mines de métaux communs.

L'objectif spécifique de cette partie de la thèse était de mieux comprendre les phénomènes géochimiques fondamentaux qui se produisent dans les drains dolomitiques du site Lorraine. Cet objectif a été atteint avec l'étude présentée au chapitre 4. Voici quelques recommandations pour la poursuite de ce projet :

- Évaluer l'évolution de la production d'alcalinité et de l'atténuation des concentrations en métaux tout au long du système de traitement. Il faudrait installer des puits d'échantillonnage à différents endroits à l'intérieur du drain et effectuer un suivi géochimique mensuel à l'intérieur de ces derniers. Cette évaluation aurait pour but de déterminer le temps de séjour optimal à l'intérieur du système de traitement.
- Évaluer la pression partielle de CO₂ en différents points à l'intérieur des drains afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur la dissolution de la dolomite.
- Évaluer la concentration en oxygène dissout du DMA et déterminer le lien entre ce paramètre et le pourcentage relatif de Fe³⁺ par rapport au Fe total.
- Évaluer la toxicité de l'effluent du Dol-1.

8.3 Chapitre 5 – Les essais DAC et DOC en laboratoire

Afin de mieux comprendre les phénomènes fondamentaux impliqués dans le traitement passif du DMA à l'aide des drains dolomitiques du site Lorraine, un modèle physique instrumenté de moyenne dimension a été conçu et construit. Ce modèle de plus de 2 000 l a été utilisé en laboratoire afin de simuler un DAC et un DOC. Ces essais ont permis d'évaluer l'efficacité du DAC pour différents temps de résidence hydraulique et en différents points à l'intérieur du système de traitement. Un DMA synthétique reproduisant la composition de celui du PO-6 du site Lorraine, pour l'année 2004, a été utilisé. L'effluent des deux essais montre des pH légèrement supérieurs à 5 alors qu'il se situait au départ à 2,85. L'acidité demeure quant à elle très élevée, soit entre 10 000 et 12 000 mg/l équivalent CaCO3. Ces dernières valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le DMA. Le Fe et le S sont peut retenus dans le DAC et le DOC. Ainsi, pour l'essai DAC, les pourcentages de rétention suivants sont observés :Al de 85 % à 100 %, Cd de 3 % à 64 %, Cr de 100 %, Ni de 3 % à -38 %, Pb de 32 % à 100 % et Zn de 53 % à -22 %. Ces données montrent que le DAC laboratoire a une faible capacité de neutralisation et qu'il atténue peu les concentrations en S, en Fe et en certains autres métaux. À la fin des essais, un échantillonnage des matériaux traitants a été effectué. La caractérisation de ces matériaux a démontré que la mince couche de précipité rougeâtre recouvrant les fragments de pierre dolomitique est composée de goethite, lépidocrocite, gypse et plus rarement de jarosite. La modélisation des indices de saturation minéralogique montre que les conditions observées dans le DAC et le DOC sont peu favorables à la précipitation du gypse (indices de saturation minéralogique pour le gypse se situent entre -1 et 0), mais qu'elles le sont pour la goethite et la lépidocrocite.

L'efficacité des DAC et DOC simulés en laboratoire est nettement inférieure à celle du drain Dol-1 du site Lorraine (mais ressemble davantage à celui répertorié dans la littérature; voir Chapitre 2). Pourtant, la composition du DMA est similaire à celui du site Lorraine, les TRH des essais en laboratoire sont supérieurs et les matériaux utilisés sont les mêmes. Les processus impliqués dans l'augmentation du pH (dissolution des carbonates) et l'atténuation (précipitation de goethite et lépidocrocite) sont également les mêmes. La plus grande production d'alcalinité pour le Dol-1 pourrait être attribuée à la présence de fragments plus fins de pierre dolomitique dans ce dernier mais après 5 ans la poussière de pierre dolomitique aurait du être totalement dissoute. Une autre partie de l'explication réside dans la configuration de ce dernier. Le fait que ce drain soit incliné et qu'il ne soit pas en charge permet à l'oxygène de l'air d'entrer en contact avec le DMA et ainsi favoriser l'oxydation du fer et la précipitation de goethite et lépidocrocite. Le comportement du drain dolomitique à Lorraine aurait donc un comportement hybride entre le DAC, le DOC et le TOC.

Les données obtenues lors des essais DAC et DOC en laboratoire ont démontré la pertinence du modèle physique instrumenté de moyenne dimension. Par contre, ces essais n'ont pu reproduire les conditions de terrain qui sont relativement complexes au site Lorraine (inclinaison du drain d'environ 11°, portion faible du drain à saturation, température variable, etc.). Grâce au modèle physique, nous avons tout de même pu mieux comprendre les processus impliqués dans l'atténuation des concentrations en métaux par les DAC et les DOC dolomitiques.

Les objectifs spécifiques de cette partie du projet de recherche étaient de développer un modèle à l'échelle intermédiaire au laboratoire, de mieux comprendre les phénomènes géochimiques fondamentaux dans le traitement passif d'un DMA fortement contaminé et faire les liens entre les observations de laboratoire et celles effectuées sur le terrain pour un cas de traitement passif à l'aide d'un drain calcaire. Ces objectifs ont été atteints avec l'étude présentée au chapitre 5. Voici quelques recommandations pour la poursuite de ce projet :

• Évaluer l'effet de la température et de la pression partielle de CO2 sur la dissolution de la dolomite et la production d'alcalinité du système de traitement.

- Déterminer l'effet de la granulométrie sur la production d'alcalinité dans les DAC dolomitiques.
- Évaluer l'effet de la présence d'enrobage de précipité sur l'efficacité du traitement passif à l'aide d'un DAC.
- Déterminer l'effet des concentrations en oxygène dissout sur l'atténuation des concentrations en métaux.
- Évaluer la toxicité de l'effluent d'un DAC fonctionnel.

8.4 Chapitre 6 – L'essai BPSR en laboratoire

Le modèle physique instrumenté de moyenne dimension développé dans le cadre de la thèse a servi à la simulation d'un biofiltre passif sulfatoréducteur en laboratoire. Cet essai visait à en évaluer l'efficacité et à mieux comprendre les processus impliqués dans un tel système de traitement, pour le cas particulier d'un DMA fortement contaminé. La composition des deux DMA synthétiques utilisés s'inspirait de celle étudiée en colonne par Néculita (2008). Les concentrations en Fe utilisées étaient de à 1 257 mg/l pour le DMA-1 et de 276 mg/l pour le DMA-2. Notons que ces concentrations en Fe sont inférieures à celle du PO-6 (6 904 mg/l) du site Lorraine, mais peuvent tout de même être considéré comme un DMA fortement contaminé par rapport aux autres travaux que l'on retrouve sur le sujet dans la littérature. L'effluent de l'essai BPSR montre des pH avoisinant 6 et des alcalinités positives (>180 mg/l équivalent CaCO₃), alors que valeurs de Eh mesurées sont nettement négatives (-100 à -200 mV). Les concentrations en S total passent de 1 266 à 477-736 mg/l (49 % de rétention) pour le DMA-1 et de 1 330 mg/l à 523-883 mg/l pour le DMA-2 (41 % de rétention). Le Fe total a été quant à lui été retenu à 76,4 % pour le premier DMA et à 68,9 % pour le deuxième. À l'exception du Mn (57 % et 39 %), les autres métaux ont été fortement retenus dans le BPSR. Les pourcentages moyens de rétention sont de plus de 96 % pour Al, de 100 % pour le Cd, de plus de 94 % pour Co, de plus de 72 % pour Cr, de 99 % pour Ni et Pb et de 100 % pour le Zn. La caractérisation post démantèlement du mélange réactif utilisé pour l'essai indique la présence de sulfures de fer, de sulfates ainsi que de goethite et lépidocrocite. Aucun minéral contenant d'autres métaux que le fer n'a donc été détecté. Par contre, la modélisation géochimique des indices de saturation minéralogique indique que des hydroxydes d'aluminium et des sulfures de Cd, Ni, Ph et Zn pourraient précipiter pour les conditions rencontrées dans le BPSR. Cette modélisation n'indique pas de précipitation pour Co, Cr et Mn, les trois métaux ayant les plus faibles pourcentages de rétention.

L'efficacité du BPSR simulé en laboratoire est nettement supérieure à celle de l'essai DAC (et DOC) présentée précédemment. Par contre, il faut se rappeler que les compositions des DMA synthétiques utilisés étaient différentes. Dans le BPSR, il y a eu production d'alcalinité nette et une forte rétention de plusieurs métaux, ce qui n'était pas le cas du DAC.

Le BPSR laboratoire a démontré une efficacité comparable à celle du Dol-1 du site Lorraine où il y a également production d'alcalinité nette ainsi que de forts pourcentages de rétention des métaux. Par contre, comme l'a montré les analyses post démantèlement, les processus de rétention des métaux sont complètement différents. Dans le drain Lorraine, la précipitation de gypse, goethite et lépidocrocite semble être le principal processus impliqué dans l'atténuation des concentrations en métaux, alors que dans le BPSR les métaux précipitent sous forme de sulfures. Par contre, dans ce dernier cas, la précipitation des sulfures n'est que l'un des processus de captage des métaux impliqués. Nos travaux, ainsi que ceux de Neculita *et al.* (2008b) ayant démontré que l'adsorption, la complexion avec la matière organique ainsi que la précipitation sous forme d'oxyhydroxides et de carbonates sont des mécanismes importants.

Les données obtenues lors de l'essai BPSR ont également montré la pertinence de l'utilisation du modèle physique instrumenté de moyenne dimension car ce dernier permet de suivre les paramètres géochimiques en plusieurs points. Les résultats ont également montré que les propriétés hydrogéologiques du mélange n'ont pas évolué autant que dans les essais en colonne en raison de la géométrie du système (1D vs 3D). De plus, pour ce type d'essai où des conditions inhibitrices pour les bactéries sulfatoréductrices peuvent faire chuter drastiquement l'efficacité du système de traitement pour de longues périodes de temps, l'utilisation d'un plus grand volume de mélange réactif permet la préservation des conditions propices dans certaines parties du biofiltre. Ce phénomène est plus difficile lorsque les volumes impliqués sont d'une dizaine de litres comme c'est le cas lors des essais en colonnes.

Les objectifs spécifiques poursuivis dans ce chapitre étaient de mieux comprendre les phénomènes géochimiques fondamentaux se produisant dans les biofiltres passifs sulfatoréducteurs et de comparer les échelles de traitement en laboratoire, de l'essai batch à l'échelle intermédiaire. Ces objectifs ont été atteints avec l'essai présenté au chapitre 6. Voici quelques recommandations pour la poursuite des travaux liés à ce projet :

- Évaluer la possibilité d'utiliser un BPSR afin de traiter un DMA ayant le contenu en Fe de celui du site Lorraine.
- Évaluer la possibilité d'utiliser le BPSR successivement à un drain dolomitique comme le Dol-1 du site Lorraine
- Évaluer la toxicité des effluents.

8.5 Conclusions générales

L'objectif ultime du projet était de développer une approche permettant d'effectuer le design approprié d'un système de traitement passif et d'intégrer celui-ci à la restauration globale d'un site. Par l'étude des drains dolomitiques du site Lorraine et les essais DAC-DOC et BPSR en laboratoire, le projet a permis de démontrer qu'il est difficile d'utiliser l'un ou l'autre des systèmes de traitement comme solution unique et ce, même pour un site restauré à la suite de l'installation d'une CEBC comme c'est le cas de l'ancienne mine Lorraine. Dans la discussion, nous avons donc proposé une combinaison du traitement chimique et biologique du DMA où les drains calcaires permettraient d'augmenter le pH et diminuer l'acidité du DMA, alors que le BPSR permettrait d'amener les concentrations en métaux à des valeurs permettant de respecter les normes environnementales de la Direction 019 du Ministère de l'environnement du Québec.

Afin de poursuivre les travaux de ce projet de recherche, il serait important de développer un modèle numérique permettant de réduire les essais en laboratoire. Le modèle physique instrumenté de moyenne dimension pourrait alors servir à confirmer la validité des résultats de la modélisation numérique des phénomènes se produisant dans les systèmes de traitement passif du DMA.

8.6 Retombés scientifiques du projet

Les résultats du suivi du site Lorraine et ceux des essais DAC-DOC et BPSR démontrent que le traitement passif d'un DMA fortement contaminé est un défi difficile à relever dans le contexte d'un climat humide tel que celui de l'Abitibi-Témiscamingue et ce, même lorsque le système de traitement est combiné à une méthode de restauration comme un recouvrement de type CEBC par exemple. Par contre, nos travaux ont permis de mieux comprendre les mécanismes de traitement dans les drains calcaires (DAC ou DOC), autant dans des conditions réelles (drains installés au site Lorraine) que dans des conditions de laboratoire. Pour ce faire, il a été nécessaire d'utiliser une pléthore d'instruments et de techniques, du microscope électronique à balayage au diffractomètre au rayons X, en passant par les extractions séquentielles, les analyses chimiques, les modélisations géochimiques d'équilibre thermodynamiques et les essais de perméabilité. Ces résultats sont assurément une contribution originale de la thèse.

Le modèle physique instrumenté de moyenne dimension construit afin d'effectuer les essais de traitement passif en laboratoire est également une contribution importante de ce projet. Ce modèle est plus près du volume des systèmes de terrain que celui offert par les fioles et colonnes habituellement utilisées. De ce fait, il permet de se rapprocher des conditions *in situ* et offre un environnement plus représentatif de la réalité. Son utilisation permet également une meilleure vérification des processus impliqués et de l'efficacité des systèmes de traitement passif confinés avant leur construction en pleine grandeur sur les sites miniers. Ce modèle vient donc s'ajouter aux autres outils de modélisation physique des systèmes de traitement passif que sont les essais en fioles et ceux en colonne.

La thèse présente également une procédure de sélection des méthodes de traitement passif du DMA tenant compte de critères physico-chimiques du DMA. Il s'agit d'une adaptation de l'approche développé de Hedin et Nairn (1992) permettant de faire un design de systèmes de traitement passif, basé sur les caractéristiques de l'effluent, pour les sites miniers abandonnés. Tout comme le modèle physique de moyenne dimension, cette méthodologie est une contribution originale de la thèse.

RÉFÉRENCES

- ADAM, K., KOURTIS, A., GAZEA, B. et KONTOPOULOS, A. (1997). Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulphide mine sites. Transaction of the Institution for Mining and Metallurgy (Section A, Mineral Industry), 106:A1-A8.
- AL-ANI, W.A.G. (1994). Effect of COD/SO42- ratio on sulfate reduction in anaerobic digestion. M. Sc. A. Thesis, Dep of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Université de Toronto.
- ASTM. (1990). Standard methods for sulphate reducing bacteria in water and water-formed deposit. In Annual book of ASTM standards. (Section D4412-84, pp. 533-535). Washington, DC: ASTM.
- ASTM. (1995). Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock. Dans : Annual book of ASTM standards. (Vol. 04.08, Section D2216-92, pp.178-181). Philadelphia, PA: ASTM.
- ASTM. (1995). Standard test method for pH of soils. In Annual book of ASTM standards. (Vol. 04.08, Section D4972-95a, pp. 27–28). West Conshohocken, PA: ASTM.
- AMMOU, M. (1989). Microcaractérisation des solides : Méthodes d'observation et d'analyse. Centre Régional d'Analyse des Métaux. Valbonne, France. 541p.
- APHA. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition. American Public Health Association.
- American Public Health Association (APHA). (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC: L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, & A.D. Eaton.
- AUBÉ, B. 2004. Une étude en usine pilote de la production de boues à haute densité durant le traitement des eaux de drainage minier acide. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise en génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 95 p.
- AUBERTIN, M. (1996). Recouvrement multicouche pour le parc à résidus du site minier Lorraine. Rapport soumis au MRNQ (SDM-R-96-23). 30 p.
- AUBERTIN, M., BUSSIERE, B. et BERNIER, L. (2002). Environnement et gestion des résidus miniers. Cédérom, Les Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- BAKER, B.J. et BANFIELD, J.F. (2003). Microbial communities in acid drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44, 139-152.
- BARTON, L.L. (1995). Sulfate-reducing bacteria. Plenum Press, New York et Londre, p.
- BEAULIEU, S. (2001). Application des techniques de bioactivation et de bioaugmentation pour le traitement en conditions sulfato-réductrices des eaux de drainage minier acide. Département de génie chimique. Montréal, École polytechnique de Montréal: 200 p.
- BENNER, S.G., BLOWES, D.W., GOULD, W.D., HERBERT, R.B.JR. ET PTACEK, C.J. (1999). Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environmental Science and Technology*, 33 :2793-2799.
- BENNER, S.G., BLOWES, D.W., & MOLSON, J.W.H. (2001). Modeling preferential flow in reactive barriers: implications for performance and design. *Ground Water*, 39, 371-379.

- BENNER, S.G., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. et MAYER, K.U. (2002). Rates of sulphate reduction and metal sulphide precipitation in a permeable reactive barrier. *Applied Geochemistry*, 17, 301-320.
- BERGHORN, G.H. et HUNZEKER, G.R. (2001). Passive Treatment Alternatives for Remediating Abandonned-Mine Drainage. *Remediation*, Summer 2001, 111-127.
- BERNIER, L. (1996). Rapport d'analyses minéralogiques sur 7 échantillons de résidus miniers, Mine Lorraine, Témiscamingue, Québec. Géoberex Recherche, 14 p.
- BERNIER, L.R. (2002). Suivi du comportement de la couverture multicouche et des drains de calcaire au site minier Lorraine. Centre de développement technologique, École polytechnique de Montréal, 187 pages.
- BERNIER, L.R. (2003). Simulation du traitement passif d'un DMA synthétique avec divers matériaux neutralisants : Une approche expérimentale, Chaire industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT, 68 p.
- BERNIER, L.R. (2005). The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage : batch experiments, *Environ. Geol.*, 47, 670-684.
- BERNIER, L.R., AUBERTIN, M., DAGENAIS, A.M., BUSSIÈRE, B., BIENVENU, L. et CYR, J. (2001). Limestone drain design criteria in AMD passive treatment : Theory, practice and hydrogeochemistry monitoring at Lorraine mine site, Temiscamingue. CIM Minespace 2001, Annual meeting proceedings, Technical paper no 48, 9 p.
- BERTHELIN, T. (1987). Des bactéries pour extraire les métaux. La recherche, 188, p. 720-725.
- BLACK, L.D., McQUAY, M.Q. et BONIN, M.P. (1996). Laser-based techniques for particle-size measurement: a review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 22:267-306.
- BOOTH, G. H. ET MERCER, S.J. (1964). The effect of mimosa tannin on the corrosion of mild steel in the presence of sulphate-reducing bacteria. *Corrosion Science*, 4, 425-433.
- BLOWES, D.W. et PTACEK, C.J. (1994). Acid-neutralization Mechanisms in Inactive Mine tailings. Short course handbook on environmental geochemistry of sulphide mine-wastes, Éditeurs : Jambor, J.L. et Blowes, D.W., p. 271-292.
- BLOWES, D. W., PTACEK, C.J., BENNER, S.G., MCRAE, C.W.T., BENNETT, T.A., & PULS, R.W. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 123-137.
- BOWLES, J.E. (1984). Physical and geotechnicals properties of soils, 2e éd., McGraw-Hill, New York, 465 p.
- BRODIE, G.A., BRITT, C.R. et TAYLOR, H.N. (1991). Use of passive limestone drains to enhance performance of acid drainage treatment wetlands, *1991 Annual Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation*, Durango, CO.
- BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M. et JULIEN, M. (2001). Couvertures avec effets de barrière capillaire pour limiter le drainage minier acide: aspects théoriques et pratiques. *Vecteur environnement*, 34(3): 37-50.
- BUSSIÈRE B., AUBERTIN M., ZAGURY G.J., POTVIN R., BENZAAZOUA M. (2005) Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des sites miniers abandonnés générateurs de drainage minier acide. Compte-rendu du 2e Symposium sur l'Environnement et les Mines, organisé par l'ICM – Rouyn-Noranda, 15-18 mai 2005. 29p.
- BUSSIÈRE, B., POTVIN, R., DAGENAIS, A.M., AUBERTIN, M, MAQSOUD, A. et CYR,

J. (2009). Restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Québec : Résultats de 10 ans de suivi. *Déchets*, 54, 49-64.

- CHANG, I.S., SHIN, P.K. et KIM, B.H. (2000). Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrates. *Water Research*, 34, 1269-1277.
- CHAPUIS, R.P. et AUBERTIN, M. 2003. Evaluation of the Kozeny-Carman's equation to predict the hydraulic conductivity of a soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(3): 616-628.
- COCOS, I.A. (2000). Sélection d'un mélange réactif utilise dans les biobarrières perméables pour le traitement des eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide. Mémoire de maîtrise, Département de genie chimique, École Polytechnique de Montréal, 102 p.
- COCOS, I.A., ZAGURY, G., CLÉMENT, B. et SAMSON, R., 2002. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. *Water Research*, 32, 167-177.
- CRAVOTTA III, C.A., et TRAHAN, M.K. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 581-606.
- CRAVOTTA, C.A. III (2003). Size and Performance of Anoxic Limestone Drains to Neutralize Acidic Mine Drainage. J. Environ. Qual., 32, 1277-1289.
- CUDENNEC, Y., et LECERF, A. (2003), Étude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques. C. R. Chimie, 6, 437– 444.
- DAGENAIS, A. M. (2005). Contrôle du drainage minier acide basé sur les effets de barrières capillaires. Ph. D. Thesis, Mineral Engineering Department, École Polytechnique de Montréal, Qc.
- DAGENAIS, A.M., AUBERTIN, M., BUSSIÈRE, B, BERNIE, L., CYR, J. (2001) Monitoring at the Lorraine mine site: a follow up on the remediation plan. *National Association of Abandonned Mine Land Annual Conference*, CD-ROM.
- DAGENAIS A.-M., AUBERTIN M., BUSSIÈRE B., CYR J., FONTAINE R. (2002). Auscultation et suivi du recouvrement multicouche construit au site minier Lorraine, Latulipe, Québec. Défis & Perspectives: Symposium sur l'Environnement et les Mines, Rouyn-Noranda, 3-5 novembre 2002. Développement Économique Canada/Ministère des Ressources Naturelles du Québec/CIM. Comptes rendus sur CDROM.
- DUC, C., ADAM, K. et KONTOPOULOS, A. (1998). Mechanisms of metal removal by manures and cellulosic waste in anaerobic passive systems. *Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, Ankara, Turquie, Balkema, Roterdam.
- DVORAK, D.H., HEDIN, R.S., EDENBORN, H.M. et McINTIRE, P.E. (1992). Treatment of metal-contaminated water using bacteria sulphate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 40, 609-616.
- ELLIOTT, P., RAGUSA, S. ET CATCHESIDE, D. (1998). Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Water Research*, 32, 3724-3730.
- ENTRACO INC. 1996. *Conception d'un programme de restauration du site minier Lorraine*. Rapport final. 70 p. plus annexes.
EVANGELOU, V.P. (1995). Pyrite Oxidation and Its Control. CRC Press, Boca Raton.

- FAULKNER, B.B. et SKOUSEN, J.G. (1996). Treatment of acid mine drainage by passive treatment systems. dans : Acid Mine Drainage Control and Treatment, Secon Edition, Compilée par Skousen, J.G. et Ziemkiewicz, P.F., West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, West Virginia, p. 267-274.
- FONTAINE, R. (1999). Restauration du site minier Lorraine. Rapport de surveillance des travaux 7209-700-02. Dessau-Soprin, Val d'Or, Québec, 33 p.
- FOUCHER, S., BATTAGLIA-BRUNET, F., IGNATIADIS, I. et MORIN, D. (2001). Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chemical Engineering Science*, 56, 1639-1645.
- GADD, G.M. (2000). Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Environmental Biotechnology*, 11, 271-279.
- GAZEA, B., ADAM, K. et KONTOPOULOS, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9, 23-42.
- GENTY, T., BUSSIÈRE, B., POTVIN, R. et BENZAAZOUA, M. (2008). Neutralization of acid mine drainage in anoxic limestone drains: A laboratory study. *Post-Mining 2008, February 6-8, Nancy, France, 12 p.*
- GIBSON, G.R. (1990). Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria. *Journal of Applied Bacteriology*, 69, 769-797.
- GLOMBITZA, F. (2001). Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulphate reduction. *Waste Management*, 21, 197-203.
- GRAY, N.F. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30, 62-71.
- GUSEK, J.J. (2001). Why do some passive treatment systems fail. The Center for Environmental Health Sciences at Darmouth. http://www.darmouth.edu/~cehs /CAGsite/cleanup/treatment.html
- HAO, O.J., HUANG, L., CHEN, J.M. et BUGLASS, R.L. (1994). Effects of metal additions on sulfate reduction activity in wastewaters. *Toxicol Environ Chem*, 46, 197-212.
- HAO, O.J., CHEN, J.M., HUANG, L. et BUGLASS, R.L. (1996). Sulfate-Reducing Bacteria. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26, 155-187.
- HAMMACK, R.W., EDENBORN, D.H. et DVORAK, D.H. (1994) Treatment of water from an open pit copper mine using sulphide and limestone- a feasibility study. *Water Research*, 28, 2321-2329.
- HARRIS, M. A. et RAGUSA, S. (2001). "Bioremediation of acid mine drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor." *Environmental Geology*, 40, 1192-1204.
- HEDIN, R.S. et NAIRN, R.W. (1992). Designing and sizing passive mine drainage treatment systems. Dans : Proceedings of the 13^{th} West Virginia Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV.
- HEDIN, R.S., NAIRN, R.W. et KLEINMANN, R.L.P. (1994a). *Passive treatment of coal mine drainage*. US Bureau of Mines, Pittsburgh, PA, 35p.
- HEDIN R.S. et WATZLAF G.R. (1994). The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry. *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine drainage Conference*, Pittsburgh, P.A.,1:185-194.

- HEDIN, R.S., WATZLAF, G.R. et NAIRN, R.W. (1994b). Passive Treatment of Acid Mine Drainage with Limestone. *Journal of Environmental Quality*, 23, 1338-1345.
- HOSTEN, C. et GULSUN, M. (2004). Reactivity of limestone from different sources in Turkey. *Minerals Engineering*, 17, 97-99.
- HOWARD, A.G. (1998). Aquatic Environmental Chemistry. Oxford Science Publication, 90 p.
- HURLEY, M.A., et ROSCOE, M.E. (1983). Journal of Applied Bacteriology, 55, 159-164.
- JAMBOR, J.L., DUTRIZAC, J.E., GROAT, L.A. ET RAUDSEPP, M. (2002). Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology*, vol. 43, pp. 1-17.
- JENKINS, R. et SNYDER, R.L. (1996). Chemical Analysis: Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons Inc., New York.
- JOHNSON, D.B., et HALLBERG, K.B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338, 3-14.
- KILBORN INC. (1999). Review of passive systems for treatment of acid mine drainage, MEND Secretariat CANMET, Ottawa, Ontario. MEND Report 3.14.1, May 1996 (Revised 1999).
- KIRBY, C.S. (2004). Anoxic and Oxic Limestone Drains. Site web : http://www.facstaff.bucknell.edu/kirby/ALDOLD.html
- KLEINMANN, R.L.P., CRERAR, D.A. et PACELLIL, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, pp. 300-304.
- KOCAOBA, S. (2007). Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 488-496.
- KOLMERT, A. et JOHNSON, D.B. (2001). Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 836-843.
- KUYUCAK, N., CHABOT, F., & MARTSCHUK, J. (2006). Successful implementation and operation of a passive treatment system in an extremely cold climate, northern Quebec, Canada. Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD). (38, pp. 3131-3138). American Society of Mining and Reclamation (ASMR), Lexington, KY: R.I. Barnhisel.
- KWONG, Y.T.J. (1993). Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective. Canadian Center for Mineral and Energy Technology, MEND/NEDEM report 1.32.1. 47 p.
- LABELLE, P. et POTVIN, R. (2003). *Restauration des sites contaminés*. Notes de cours, CÉGEP de l'Abitibi-Témiscamingue, 120 p.
- LAVERGNE, C. (1985). Gîtes minéraux à tonnage évalué et production minérale du Québec. Ministère de l'énergie et des ressources. DV 85-08, 76 pp.
- LAPAKKO, K.A. (1994). Evaluation of neutralization potential determination for metal waste and a proposed alternative. *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburgh, 1 : 129-137.
- LAWRENCE, R.W. ET SCHESKE, M. (1997). A Method to calculate the neutralization potential of Mining Wastes. *Environmental Geology*, vol. 32, no 2, pp. 100-106.

- LETTERMAN, R.D. (1995). Calcium carbonate dissolution rate in limestone contactors. US Environmental Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, OH, 112 p.
- LIU, Z., YUAN, D. et DREYBRODT, W. (2005). Comparative study of dissolution ratedetermining mechanisms of limestone and dolomite. *Environmental Geology*,
- LOKA BHARATHI, P.A., SATHE, V. et CHANDRAMOHAN, D. (1990). Effect of lead, mercury and cadmium on sulfate-reducing bacteria. *Environ. Pollut.*, **67**, 361-374.
- LULIN, J.M. (1990). Une analyse du développement minier du Nord-Ouest québécois. In: Rive, M., Verpaelst, P., Gagnon, Y., Lulin, J.M., Riverin, G., Simard, A. (eds.) *The Northwestern Quebec Polymetallic Belt*. Can. Institute Min. Metall. Special Volume.
- LYEW, D. et SHEPPARD, J.D. (1997) Effects of Physical Parameters of a Gravel Bed on the Activity of Sulfate-Reducing Bacteria in the Presence of Acid Mine Drainage. J. Chem. Technol. Biotechnol., 70, 223-230.
- MAQSOUD, A., BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M., POTVIN, R., CYR, J. (2007). Evaluation of the hydraulic residence time in the limestone drains of the Lorraine site, Latulippe, Québec. *Proceeding of the IV international conference on Mining and the Environment, Sudbury*, pp. 1-11.
- MARCUS, J.J. (1997). Mining Environmental Handbook: Effect of Mining on the Environment and American Environmental Controls on Mining. Imperial College Press.
- MAYER, K.U., BENNER, S.G. et BLOWES, D.W. (1999) The reactive transport model MIN3P: application to acid mine drainage generation and treatment - nickel rim mine site, Sudbury, Ontario. in: *Mining and Environment, Conference Proceedings Volume 1, September 13-17, Sudbury, Ontario*, 145-154.
- McINTIRE, P.E. et EDENBORN, H.M. (1990) The use of bacterial sulphate reduction in the treatment of drainage from coal mines. In *Proceedings of the Mining and Reclamation Conference and Exhibition*. Charleston, WV. 23-26 April 1990: 409-415.
- MORIN K.A., et HUTT N.M., (1997). Environmental geochemistry of minesite drainage : practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver. 333 p.
- Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. (1996). Solides-Détermination du carbone inorganique total, dosage par spectrophotométrie IR. (Méthode MA.410C 1.0). Ministère de l'Environement et de la Faune du Québec, QC, Canada.
- MINISTÈRE DES RESSOURCES NATURELLES, (1997). Guide et modalités de préparation du plan et exigences générales en matière de restauration des sites miniers au Québec. Ministères des ressources naturelles, Québec, 66 p.
- MSE TECHNOLOGY APPLICATIONS INC. (2002). Final Report Sulfate-Reducing Bacteria Reactive Wall Demonstration. Mine Waste Technology Program Activity III, Project 12, EPA, 69 p.

MULTILAB. (2008). Méthode d'analye des sulfates, Multilab Rouyn-Noranda, 6 p.

- NAGPAL, S., CHUICHULCHERM, S., LIVINGSTON, A. et PEEVA, L. (2000b) Microbial Sulfate Reduction in a liquid-Solid Fluidized Bed Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 70, 370-380.
- NAITO, M., HAYAKAWA, O., NAKAHIRA, K., MORI, H. et TSUBAKI, J. (1998). Effect of particle shape on the particle size measured with commercial equipment. *Powder Technology*, 100:52-60.

- NASTEV M., AUBERTIN M. (2000). Hydrogeological modelling for the reclamation work at the Lorraine mine site Québec, *1st Joint IAH-CNC-CGS Groundwater Specialty Conference*, Montréal, Québec, pp. 311-318.
- NECULITA, C.M. (2008) Traitement biologique passif du drainage minier acide: sources de carbone, mécanismes d'enlèvement des métaux et écotoxicité, Thèse de doctorat en génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 244 p.
- NECULITA, C.M. et ZAGURY, G.J. (2008). Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: long-term treatment and reactive mixture characterization, *J. Hazard Mater.* 157, 358–366.
- NECULITA, C.M., ZAGURY, G.J. et BUSSIÈRE, B. (2007). Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreators using Sulfate-Reducing Bacteria : Critical Review and Research Needs. *Journal of Environmental Quality*, 36, 1-16.
- NECULITA, C.M., ZAGURY, G.J. et BUSSIÈRE, B. (2008a). Effectiveness of sulfatereducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: I. Effect of hydraulic retention time, *Applied Geochemistry*, 23, 3442-3451.
- NECULITA, C.M., ZAGURY, G.J. et BUSSIÈRE, B. (2008b). Effectiveness of sulfatereducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility, *Applied Geochemistry*, 23, 3545-3560.
- NICHOLSON, R.V., GILLHAM, R.W., CHERRY, J.A. et REARDON, E.J. (1989). Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, 26, 1-8.
- PEHLIVAN, E., OZKAN, A.M., DINC, S. et PARLAYICI, S. (2009). Adsorbtion of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, sous presse.
- PERKINS, E.H., NESBITT, H.W., GUNTER, W.D., ST-ARNAUD, L.C. et MYCROFT, J.R. (1995). Critical Review of Geochemical Processes and Geochemical Models Adaptable for Prediction of Acidic Drainage from Waste Rock. MEND Report, Project 1.42.1.
- POLLETT, H. (2003). Effects of Iron on the Generation of Hydrogen Sulfide in a Mixed Culture Containing Sulfate-Reducing Bacteria (SRB) and Methane-Producing Bacteria (MPB). Mémoire de Maîtrise, Département de Génie chimique et de Chimie appliqué, Université de Toronto, 135 p.
- POSTGATE, J.R. (1984). The sulfate-reducing bacteria (2end edition). Cambridge University Press: Cambridge.
- POULSON, S.R., COLBERG, P.J.S. et Drever, J.I. (1997). Toxicity of heavy metals (Ni, Zn) to Desulfovibrio desulfuricans. Geomicrobiol J., 14, 41-49.
- PRASAD, D., WAY, M., BÉRUBÉ, P. et HENRY, J.G. (1999). Evaluating substrates in the biological treatment of acid mine drainage. Enviro. Technol., 20, 449-458.
- RICKARD, D. et SJÖBERG, E.L. (1983). Mixed kinetic control of calcite dissolution rates, Am. J. Sci. 283, p. 815–830.
- RITCEY, G.M. (1989). Tailings Management, Problems and Solutions in the Mining Industries. Elsevier.
- ROBBINS, E.I., CRAVOTTA, C.A., III, SAVELA, C.E., AND NORD, G.L., JR., 1999, Hydrobiogeochemical interactions in "anoxic" limestone drains for neutralization of acidic mine drainage, *Fuel*, 78:259-270.
- ROBITAILLE, V. et TREMBLAY, D. (1997). Mécanique des sols. Modulo Editeur. Sainte-

Foy. 680 p.

- ROCKHOLD, M.L., YARWOOD, R.R., NIEMET, M.R., BOTTOMLEY, P.J. et SELKER, J.S. (2002). Considerations for modeling bacteria-induced changes in hydraulic properties of variability saturated porous media. *Advances in Water Resources*, 25, 477-495.
- RZEPA, G., BAJDA, T. et RATAJCZAK, T. (2009). Utilization of bog iron ores as sorbents of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1007-1013.
- SALEH, A.M., MACPHERSON, R. et MILLER J.D.A. (1964). Effect of inhibitors on sulfate reducing bacteria: a compilation. *J Appl Bacteriol*, **27**, 281-293.
- SANTOMARTINO S., WEBB J. A. (2007). Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron, *Applied Geochemistry*. 22, 2344-2361.
- SHERLOCK, E.J., LAWRENCE, R.W. ET POULIN, R. (1995). On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, vol. 25, pp. 43-54.
- SKOOG, D.A. et LEARY, J.J. (1992). Principles of instrumental analysis, Fourth Edition. Sauders College Publishing.
- SKOOG, D.A., WEST, D.M. et HOLLER, F.J. (1997). Chimie Analytique, 7e édition. De Boek Université.
- SKOUSEN, J. (1996). Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment, dans : Acid Mine Drainage Control and Treatment, Second Edition, Compilée par Skousen, J.G. et Ziemkiewicz, P.F., West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, West Virginia, p. 261-266.
- SRK (1988). Cover Technology for Acid Mine Drainage Abatement. Literature survey. Report no. 647021/1 prepared for Norwegian State Pollution Control Authority (June'88).
- SRK (1989). Draft acid rock drainage. Technical Guide Vol. 1, British Columbia Acid Mine Drainage Task Force Report, Prepared by Steffen, Robertson, Kirsten in Association with Norecol Environmental Consultants and Gormely Process Engineering.
- ST-ARNAULT M., BUSSIÈRE B., POTVIN R., AUBERTIN. M. (2005). Travaux de caractérisation préliminaires réalisés sur les drains dolomitiques du site Lorraine. Rapport de stage, Chaire industrielle CRSNG Polytechnique UQAT et Chaire de recherche du Canada sur la restauration des sites miniers abandonnés.
- STUMM, W. et MORGAN, J.J. (1996). Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley, New-York, 1022 p.
- SVERDRUP, H. U. (1990). The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Lund University Press, Suède, 245 p.
- TEMPLE, K.L. ET LE ROUX, N.W. (1964). Syngenesis of sulfidic ores: sulfate reducing bacteria and copper toxicity. *Economic Geology*, 59 : 271-278.
- TITCHENELL, T. et SKOUSEN, J. (1996). Acid mine drainage treatment in Greens Run by an anoxic limestone drain, dans : Acid Mine Drainage Control and Treatment, Secon Edition, Compilée par Skousen, J.G. et Ziemkiewicz, P.F., West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, Morganton, West Virginia, p. 345-356.
- TODOR, D.N. (1976). Thermal analysis of minerals, Abacus Press.
- TSUKAMOTO, T.K. et MILLER, G.C. (1999). Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*, 33, 1365-1370.

- ULRICH, M. (1999). Non-metallic carbonous minerals in the passive treatment of mining wastewater in Slovenia. *Chemical Engineering and Processing*, 38, 249-258.
- URS Report. (2003). Passive and semi-active treatment of acid rock drainage from metal mines state of the practice. Prepared for US Army Corps of Engineers, Concor, Massachusetts, by URS Corporation, Portland, ME.
- UTGIKAR, V.P., CHEN, B.-Y., CHAUDHARY, N., TABAK, H.H., HAINES, J.R. et GOVIND, R. (2001). Acute toxicity of heavy metals to acetate-utilizing mixed cultures of sulfate-reducing bacteri: EC100 and EC50. *Environ Toxicol Chem*, 20, 2662-2669.
- UTGIKAR, V. P., HARMON, S.M., CHAUDARY, N., TTABAK, H.H., GOVIND, R. et HAINES, J.R. (2002). Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria by Metal Sulfide formation in Bioremediation of acid Mine Drainage. *Environmental Toxicology*, 17, 40-48.
- UTGIKAR, V. P., TABAK, H.H., HAINES, J.R. et GOVIND, R. (2003). "Quantification of Toxic and Inhibitory Impact of Copper and Zinc on Mixed Cultures of Sulfate-Reducing Bacteria." *Biotechnology and bioengineering*, 82, 306-312.
- VAN DER LEE, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- WALENTA, G. et FÜLLMANN, T. (2004). Advances in quantitative XRD analysis for clinkers, cements and cementitious additions, *Powder Diffraction Journal*, 19, 40–44.
- WALTON-DAY, K. (2003). Passive and active treatment of mine drainage. Dans : Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Volume 31, Jambor, J.L., Blowes, D.W. et Ritchie, A.I.M. éditeurs, Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 335-359.
- WATZLAF, G.R., SCHROEDER, K.T. et KAIRIES, C.L. (2000). Long-term performance of anoxic limestone drains. *Mine Water Environ.*, 19, 98-110.
- WATZLAF, G.R., SCHROEDER, K.T., KLEINMANN, R.L.P., KAIRIES, C.L. et NAIRN, R.W. (2004). The Passive Treatment of Coal Mine Drainage. NETL, US Department of Interior, 72 p.
- WAYBRANT, K.R., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. (1998). Selection of Reactive Mixture for Use in Permeable Reactive Walls for Treatment of Mine Drainage. *Environmental Science & Technology*, vol. 32, No. 13, 1972-1979.
- WAYBRANT, K.R., PTACEK, C.J., BLOWES, D.W. (2002). Treatment of Mine Drainage Using Permeable Reactive Barriers: Column Experiments. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, No. 6, 1349-1356.
- WHITEHEAD, P.G., HALL, G., NEAL, C. et Prior, H. (2005). Chemical behaviour of the Wheal Jane bioremediation system. *Science of the Total Environment*, 338, 41-51.
- WIDDEL, F. (1988). Microbiology and ecology of sulfate- and sulphur-reducing bacteria. Dans : *Biology of Anaerobic Microorganisms*, A.J.B. Zehnder éditeur, John Wiley & Sons, New York, 469-585.
- WILDEMAN, T. et UPDEGRAFF, D. (1997) Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants. Dans : *Perspectives in Environmental Chemistry*. Oxford, pp. 473–495.
- WILLOW, M.A. et COHEN, R.R.H. (2003). pH, dissolved oxygen, and adsorption effects on metal removal in anaerobic bioreactors. J. Environ. Qual., 32, 1212-1221.

- XU, R., DI GUIDA, O.A. (2003). Comparison of sizing small particles using different technologies. *Powder Technology*, 132:145-153.
- YOUNG, R.A. (1993). The Rietveld Method, Oxford University Press, 312 p.
- ZAGURY, G.J., COLOMBANO, S.M., NARASIAH, K.S., et BALLIVY, G. (1997). Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. *Environmental Technology*, 18, 959-973.
- ZAGURY, G.J., KULNIEKS, V., & NECULITA, C.M. (2006). Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, 64, 944-954.
- ZALUSKI, M.H., TRUDNOSKI, J.M., HARRINGTON-BAKER, M.A., et BLESS, D.R. (2003). Post-mortem findings on the performance of engineered SRB field-bioreactors for acid mine drainage control. *The 6th International Conference on Acid Rock Drainage*, Cairns, QLD, pp. 845-853.
- ZIEMKIEWICZ, P.F., SKOUSEN, J., BRANT, D.L., STERNER, P.L. et LOVETT, R.J. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels, J. Environ. Qual. 26: 1017-1024.
- ZIEMKIEWICZ, P., SKOUSEN, J. et LOVETT, R. (1996). Open limestone channels for treating acid mine drainage: A new look at an old idea, dans : Acid Mine Drainage Control and Treatment, Second Edition, Compilée par Skousen, J.G. et Ziemkiewicz, P.F., West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, West Virginia, p. 275-280.
- ZIEMKIEWICZ, P.F., SKOUSEN, J.G. et SIMMONS, J. (2003). Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Systems. *Mine Water and the Environment*, 22, 118-129.