

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TRAITEMENT DE POLISSAGE DE DRAINAGE MINIER ACIDE
PAR MARAIS ÉPURATEUR

KARINE DUFRESNE

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)

MAI 2015



BIBLIOTHÈQUE

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

Mise en garde

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.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

The author retains ownership of the copyright on this document. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Ce mémoire intitulé :

TRAITEMENT DE POLISSAGE DE DRAINAGE MINIER ACIDE
PAR MARAIS ÉPURATEUR

présenté par : DUFRESNE Karine

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. COURCELLES Benoît, Ph. D., président

Mme NECULITA Carmen Mihaela, Ph. D., membre et directrice de recherche

M. GENTY Thomas, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BRISSON Jacques, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. LABRECQUE Michel, Ph. D., membre

DÉDICACE

A mon fils bien aimé, Edouard

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de recherche, Carmen Mihaela Neculita pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité, son écoute et ses précieux conseils. Je voudrais aussi remercier mon codirecteur, Thomas Genty, qui a participé activement à ce projet de recherche et qui m'a offert un support exceptionnel et m'a toujours encouragée. C'est une chance pour moi d'avoir pu côtoyer ces deux personnes dont le savoir et la générosité sont remarquables. Je voudrais aussi souligner la contribution de Jacques Brisson, codirecteur dans ce projet, qui malgré la distance, a toujours été très accessible et de bons conseils et a su contribuer à l'amélioration de mes travaux.

Je remercie également l'équipe du CTRL, pour m'avoir accueillie durant ces deux dernières années. Je tiens aussi à souligner la participation d'André Gélinas, qui a collaboré à la réalisation des travaux de laboratoire et m'a toujours appuyée dans mon projet de maîtrise.

Mes remerciements vont également à l'Institut de recherche en mines et en environnement (IRME) UQAT-Polytechnique et à tous mes professeurs qui m'ont offert un enseignement de qualité et ont participé à l'amélioration de mes connaissances dans un environnement convivial.

Aussi, la réalisation de ce projet a été possible grâce aux partenaires (Regeneration, Iamgold corporation, Hecla Québec) et aux gouvernements du Québec et du Canada, à travers le programme de Bourse BMP (Bourses en milieu pratique) - FRQNT (Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies) - CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada) pour le support financier de ce projet.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes amis de m'avoir appuyée dans cette aventure et de m'avoir donné le courage et la force de continuer.

RÉSUMÉ

L'industrie minière et métallurgique représente un secteur important de l'économie mondiale. Toutefois, les impacts sociaux et environnementaux engendrés par leurs activités sont non négligeables. Souvent, les sites miniers sont aux prises avec des problèmes de drainage minier acide (DMA), lesquels sont générés lorsque les minéraux sulfureux sont oxydés au contact de l'eau et de l'air et que le pouvoir neutralisant des minéraux acidivores ne permet pas de neutraliser tout l'acide qui est produit par l'oxydation des minéraux acidogènes (réactifs). Le DMA est caractérisé par un pH acide et des concentrations élevées en métaux et en sulfates.

Les systèmes de traitement passif tels que les marais artificiels représentent une approche intéressante, d'un point de vue technologique, économique et environnemental, pour le traitement du DMA. Les marais épurateurs ont la capacité d'augmenter le pH et l'alcalinité, d'enlever le fer dissous et les autres métaux, ainsi que de réduire la concentration en sulfates dans le DMA. Le traitement de l'eau est accompli par une variété de processus physiques (sédimentation, floculation), chimiques (sorption) et biologiques (sulfato-réduction, phytoextraction) fonctionnant de façon indépendante, dans certains cas, ou de manière interactive, dans d'autres.

L'objectif principal de cette étude est de mettre en application un marais pouvant être employé à l'étape de polissage dans le cadre d'une filière de traitement passif d'un DMA chargé en Fe, Mn, Ni et Zn. Les objectifs spécifiques sont : (1) de déterminer une espèce de plante susceptible de croître dans des conditions de pollutions retrouvées sur des aires contaminées par du DMA en Abitibi-Témiscamingue; (2) de développer et d'évaluer un système de traitement passif permettant la croissance des plantes et le traitement efficace d'un DMA chargé en Fe, Mn, Ni et Zn et (3) d'évaluer les mécanismes d'enlèvement des métaux et leur spéciation opérationnelle/fractionnement dans le sol/substrat.

Dans ce but, des marais épurateurs ont été reproduits à l'échelle de laboratoire dans des contenants en polypropylène de 0,2 m² (38 x 48 x 33 cm) remplis avec deux mélanges réactifs différents, selon le type d'écoulement, à savoir vertical sous-surfacique et horizontal surfacique, et plantés avec des quenouilles (*Typha latifolia*). Les cellules expérimentales ont été alimentées avec un DMA synthétique ayant la composition moyenne suivante : 27,7 mg/L Fe, 5,6 mg/L Mn, 0,4 mg/L Ni et 7,2 mg/L Zn, à un pH de 4,2. Le débit d'alimentation était de 1,5 ml/min, pour un temps de

résidence hydraulique (TRH) de 10 jours, et la température moyenne de 22,5 °C, pour une photopériode de 16h. L'efficacité des marais artificiels a été évaluée sur une période 98 et 70 jours, pour les marais sous-surfaciques et surfaciques, respectivement.

Au cours de l'étude, les paramètres physico-chimiques de l'eau à l'entrée et à la sortie des marais ont été déterminés sur une base hebdomadaire et bimensuelle (DMA entrée), incluant une mesure du pH, du Eh et une analyse des métaux. Le pH à la sortie de tous les marais était neutre, voir basique, et variait de 6,8 à 8,9 pour un pH à l'entrée se situant entre 2,9 et 6,1. La concentration en SO_4^{2-} à la sortie des marais était très variable (67-551 mg/l) pour les systèmes à écoulement vertical, avec et sans plantes, ainsi que pour les systèmes horizontaux (114-612 mg/l). Pour les deux configurations, les concentrations de SO_4^{2-} à l'entrée se situaient entre 0,34 et 165 mg/l.

Une efficacité de traitement de près de 99 % a été trouvée pour le Fe et le Zn à la sortie de tous les systèmes. Pour le Ni, l'enlèvement était très élevé pour les marais verticaux plantés (88,7 %), par opposition à ceux horizontaux, non plantés (-42,1 %). Pour les verticaux, sans quenouilles et horizontaux avec quenouilles, l'efficacité d'enlèvement du Ni était comparable (43,8 et 38,0 % respectivement). Ceci rend le traitement du Ni très variable, selon la configuration et la présence de végétaux ou non. Pour le Mn, seule la configuration sous-surfacique démontre un potentiel de traitement pour ce métal (78,4%), les autres étant peu ou pas efficaces. Les taux de traitement ont été évalués à partir des concentrations moyennes en métaux, mesurées à l'entrée et à la sortie des marais. Ainsi, pour la rétention du Fe, le taux de traitement variait entre 265,8 et 222,6 $\text{mg/m}^2/\text{jour}$, alors que pour le Zn le taux était moindre et variait de 67,9 à 63,5 $\text{mg/m}^2/\text{jour}$. Pour le Ni le taux de traitement était encore plus faible $< 4 \text{ mg/m}^2/\text{jour}$, alors que pour le Mn, il varie de 42,8 $\text{mg/m}^2/\text{jour}$ à -1,8 $\text{mg/m}^2/\text{jour}$.

Après le démantèlement des marais, des échantillons de mélanges réactifs ont été prélevés dans les marais sous-surfaciques et surfaciques, plantés et témoins non plantés. Une extraction des métaux totaux (Fe, Mn, Ni et Zn), par digestion acide, a été réalisée sur les sédiments séchés. De plus, une extraction séquentielle a eu lieu sur les sédiments humides afin d'évaluer la spéciation opérationnelle / fractionnement des métaux selon six phases, soit : soluble, échangeable, liée aux carbonates, liée aux oxydes de Fe-Mn, liée à la matière organique et aux sulfures et résiduelle. La fraction qui contenait le plus de Fe (5,0 mg/g) et de Zn (1,0-1,4 mg/g) dans les marais sous-surfaciques plantés et non plantés était celle liée aux oxydes de Fe-Mn, tandis que la majeure

fraction du Mn (0,5-0,8 mg/g) et du Ni (0,3 mg/g) était trouvée sous la forme de carbonates. Dans les marais surfaciques, le Fe était concentré surtout dans la fraction résiduelle (6,4-6,6 mg/g) et dans la fraction liée aux oxydes (4,0-4,4 mg/g), dans les cellules plantées et non plantées respectivement, la quantité de Zn (0,01 mg/g) était trop faible pour être considérée, le Mn était principalement lié aux carbonates (0,5-1,2 mg/g) et le Ni (1,0-1,3 mg/g) à la fraction résiduelle. Ces résultats indiquent que les métaux se trouvent sous une forme relativement stable à l'intérieur des sédiments des marais filtrants.

L'interprétation des résultats provenant des microcosmes doit encore être validée à l'échelle pilote de terrain où les conditions sont plus représentatives de la réalité. Ces données permettent toutefois d'observer les grandes tendances et favorisent la compréhension des processus régissant le traitement ainsi que l'évaluation des critères de dimensionnement d'un marais épurateur.

L'effet des conditions climatiques sur l'efficacité de traitement des marais doit également être vérifié puisque les mécanismes régissant l'enlèvement des métaux peuvent être grandement affectés par le climat typique nordique de la région de l'Abitibi-Témiscamingue.

ABSTRACT

Mining and metallurgical industries are critical to world's economy; however, their socio-environmental impacts are not negligible. Often, they have to deal with acid mine drainage (AMD), which is generated by sulfide oxidation in waste following the prolonged exposure to oxygen and water, if neutralizing minerals are insufficient. The AMD is characterized by low pH and high concentrations of dissolved metals and sulfates.

Environmental impacts of AMD can be minimized by passive treatment systems such as constructed wetlands (CWs). They represent an interesting approach, from technological, economic, environmental and regulatory points of view, for the efficient treatment of AMD impacted waters.

Wetlands have the capacity to increase pH and alkalinity, to remove dissolved iron and other metals, and to reduce sulfate concentration in AMD. Water treatment is accomplished by various physical (e.g. sedimentation, flocculation), chemical (e.g. sorption) and biological processes (e.g. sulfate reduction, phytoextraction) acting independently, in some cases, or interactively, in others. However, cold climate could be challenging for CWs efficiency.

The main objective of this study was to design a wetland, which can be used in the polishing step of a multi-units passive system for the treatment of an AMD contaminated by Fe, Mn, Ni, and Zn. The specific objectives were the following: 1) to find plant species that are able to grow in areas highly contaminated by the DMA in Abitibi-Témiscamingue; 2) to design a passive treatment system promoting an efficient metal removal and plant growth; 3) to evaluate metal removal mechanisms and their operational speciation /fractionation in soil/substrate.

For the purpose of the present study, small-scale laboratory tests using cattail (*Typha latifolia*) were designed and carried out in 0.2 m² (38 x 48 x 33 cm) reactors filled with reactive mixtures, including substrates. Two different support media and two configurations (vertical and horizontal flow) were tested.

Continuous flow of AMD was applied to the bed with a flow rate of 1,5ml/min, for a 10-day hydraulic retention time (HRT). Heavy metals average concentrations in the AMD were of 27,7 mg/L Fe, 5.6 mg/L Mn, 0.4 mg/L Ni and 7.2 mg/L Zn, at pH 4.2. CWs efficiency was evaluated during a 3 months period at 22.5 °C, on average.

Influent and effluent samples were daily collected from each wetland, over a 3 months duration. The following parameters were measured in the laboratory: pH, redox potential (Eh), as well as sulfate and metals concentrations.

The effluent had, for all CWS, a neutral or basic pH and was from 6.8 à 8.9 for pH ranging from 2.9 to 6.1 at the inlet of CWS.

The concentration of SO_4^{2-} in VSS-flow planted and unplanted CWS halved over the time (67-551 mg/l) and (114-612 mg/l) for HS-flow for an inlet concentration of 0.34-165 mg/l.

Results on bench-scale testing showed that CWS are efficient for Fe and Zn removal in AMD, with values up to 99%. The VSS-flow planted (88.7%) were more efficient than HS-flow unplanted (-42.1%) for Ni removal. However, the removal of Ni was similar for VSS-flow without cattails (43.8%) and HS-flow with cattails (38.0%). This is leading to variable removal efficiency of Ni depending on the configuration and the presence of plants. Also, the removal of Mn and Ni was negligible, except for VSS-flow planted one (78.4%).

Removal rates were estimated from the average metal concentrations, measured at the inlet and outlet of the CWS. The removal rate ranged between 265.8 and 222.6 (for Fe), and from 67.9 to 63.5 (for Zn). On the contrary, Ni treatment rate was very low ($< 4 \text{ mg/m}^2/\text{day}$), while for Mn, it varies from $42.8 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ to $-1.8 \text{ mg/m}^2/\text{day}$.

In addition to water samples, solid media were collected from each CWS, toward the end of the testing. The SEP was applied to determine the partitioning of four heavy metals (Fe, Mn, Ni and Zn) into six operationally defined fractions. These fractions were water soluble, exchangeable, bound to carbonates (acid soluble), bound to Fe-Mn oxides (reducible), bound to organic matter and sulfides (oxidizable), and residual.

Fractions that contain most of Fe (5.0 mg/g) and Zn (1.0-1.4 mg/g), both in planted and unplanted subsurface CWS, were bound to Fe-Mn oxides, whereas most of the Mn (0.4-0.8 mg/g) and Ni (0.3 mg/g) were found bound to carbonates. In surface-flow wetlands substrate, Fe was concentrated mostly to Fe-Mn oxides (4.0-4.3 mg/g) and residual fraction (6.4-6.7 mg/g) in planted and unplanted cells respectively, Zn to organic matter and sulfides (0.01 mg/g), Mn was found bound to carbonates (0.5-1.2 mg/g) and in the residual fraction (0.4 mg/g) and Ni was essentially found

in the residual fraction (1.0-1.3 mg/g). These results indicated that metals were successfully immobilized in the microcosms.

While results from mesocosm experiments must be interpreted with care due to edge and container effects, they are especially useful in determining broad patterns and investigating mechanisms order to investigate the "patterns" found in this bench-scale study and to understanding the processes governing the treatment of AMD. The overall results will be used to evaluate landscape-scale design criteria.

The question of the performance of CWs through winter and in cold climates is a common, since the mechanisms governing the removal of metals can be greatly affected by temperature.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VIII
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 Objectifs	2
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
2.1 Le drainage minier acide (DMA).....	3
2.1.1 Processus de génération du DMA.....	4
2.1.2 Génération abiotique du DMA.....	5
2.1.3 Génération biotique du DMA.....	6
2.2 Les systèmes de traitement du DMA	9
2.2.1 Systèmes actifs	9
2.2.2 Systèmes passifs	10
2.3 Les marais épurateurs artificiels.....	12
2.3.1 Description	12
2.3.2 Dimensionnement.....	12

2.4	Type de marais filtrants.....	13
2.4.1	Marais à écoulement horizontal en surface	13
2.4.2	Marais sous-surfaciques à flux horizontal.....	14
2.4.3	Les marais filtrants sous-surfaciques à flux vertical	15
2.4.4	Les marais hybrides.....	16
2.5	Le milieu poreux	17
2.5.1	Temps de résidence hydraulique	18
2.5.2	Les bactéries.....	18
2.5.3	Température, saisons et activité bactérienne.....	19
2.5.4	Les plantes.....	20
2.6	Mécanismes d'enlèvement des métaux	21
2.6.1	Rappel.....	21
2.6.2	Mécanismes d'enlèvement physique des métaux.....	23
2.6.3	Mécanismes d'enlèvement chimique des métaux.....	23
2.6.4	Mécanismes d'enlèvement biologiques des métaux	27
2.7	Analyses des métaux et de leur spéciation dans les sédiments	32
2.8	Besoins en recherche.....	33
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES		35
3.1	Mise en place des essais	36
3.2	Alimentation des marais en DMA.....	40
3.2.1	Échantillonnage et analyses de l'eau.....	40
3.2.2	Analyse ICP.....	41
3.3	Caractérisation des matériaux	41
3.3.1	Caractérisation physico-chimique et bactériologique des matériaux constituant des marais.....	41

3.4	Caractérisation des mélanges réactifs	43
3.4.1	Caractérisation physiques et bactériologiques	43
3.4.2	Échantillonnage et analyses des sédiments	43
3.4.3	Analyse des métaux totaux.....	44
3.4.4	Procédure d'extraction séquentielle (SEP).....	44
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		46
4.1	Évaluation du pH à la sortie des marais	46
4.2	Évaluation des sulfates à la sortie des marais	48
4.3	Caractérisation des matériaux composant les marais	49
4.3.1	Caractérisation physico-chimique et bactériologique des matériaux constituant les marais	49
4.4	Efficacité d'enlèvement des métaux	54
4.5	Mécanisme de rétention des métaux dans les sédiments des marais.....	60
4.6	Rôle des plantes dans l'enlèvement des métaux	66
4.7	Synthèse	68
4.8	Évaluation des coûts.....	71
CHAPITRE 5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES		72
5.1	Conclusion et limitations.....	72
5.2	Perspectives.....	74
BIBLIOGRAPHIE		77
ANNEXES		92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Principaux minéraux sulfureux susceptibles de se retrouver dans les rejets miniers, réactions oxydatives et acidité générée en mole de H ⁺ (adapté de Clyde, 2008).....	4
Tableau 2.2 : Bactéries et archées oxydant le fer et/ou le soufre (adapté de Johnson, 2002).....	8
Tableau 2.3 : Fonctionnement des différents traitements passifs du DMA (tiré de Genty, 2012).	11
Tableau 3.1 : Caractéristiques des marais expérimentaux	39
Tableau 3.2 : Composition moyenne du DMA synthétique (mg/l, à exception du pH) utilisée dans les essais de laboratoire.....	40
Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des matériaux organiques constituant le mélange réactif des marais.....	50
Tableau 4.2 : Caractéristiques physicochimiques des matériaux inorganiques constituant le mélange réactif des marais	52
Tableau 4.3 : Analyse des métaux (% , p/p) dans les matériaux composants le mélange réactif ...	52
Tableau 4.4 : Caractéristiques physiques des mélanges contenus dans les marais	53
Tableau 4.5 : Concentration moyenne, minimale et maximale (mg/l) de Fe, de Mn, de Ni et de Zn de l'eau traitée des marais verticaux plantés et témoins non plantés	55
Tableau 4.6 : Concentration moyenne, minimale et maximale en mg/l de Fe, Mn, Ni et de Zn de l'eau traitée des marais horizontaux plantés et un témoin non planté.....	55
Tableau 4.7 : Concentrations moyenne, minimale et maximale (mg/l) de Fe, de Mn, de Ni et de Zn du DMA à l'affluent	56
Tableau 4.8 : Fractionnement des Fe, Mn, Ni et Zn dans les mélanges réactifs provenant des marais artificiels sous-surfaciques à flux vertical.....	61
Tableau 4.9 : Fractionnement des Fe, Mn, Ni et Zn dans les mélanges réactifs provenant des marais artificiels surfaciques à flux horizontal.	62

Tableau 4.10 : Le pH et la concentration en SO_4^{2-} (mg/l), l'enlèvement des métaux (%) et le taux de traitement des métaux ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{jour}$) dans les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal plantés et témoin non plantés.....	70
--	----

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Stratégies biologiques et abiotiques de traitement du DMA (tiré de Genty, 2012)	9
Figure 2-2 : Vue en coupe d'un marais surfacique à flux horizontal a) à plantes flottantes et b) plantes enracinées (tiré de Société québécoise de phytotechnologie, 2013).....	14
Figure 2-3 : Vue en coupe d'un marais sous-surfacique à flux horizontal (tiré de Société québécoise de phytotechnologie, 2013).....	15
Figure 2-4 : Vue en coupe d'un marais sous-surfacique à flux vertical (tiré de Société québécoise de phytotechnologie, 2013).....	16
Figure 2-5 : Formes chimiques du fer dans un marais alimenté en DMA et conditions environnementales respectives (tiré de Gazea et al. 1995)	23
Figure 3-1 : Description des expérimentations dans le temps pour les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal respectivement.....	35
Figure 4-1 : Évolution du pH dans le temps pour les marais dans les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal	46
Figure 4-2 : Évolution moyenne du SO_4^{2-} dans le temps pour les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal plantés et non plantés.....	49

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A : Aire de la surface exposée (m²)

BPSR : Biofiltre passif sulfato-réducteur

BSR : Bactéries sulfato-réductrices

CEC : Capacité d'échange cationique (méq/ 100mg)

CWs : Constructed wetlands ou marais artificiels

COD : Carbone organique dissous (mg/l)

COT : Carbone organique total (%)

CU : Coefficient d'uniformité

CRSNG: Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada

DCO : Demande chimique en oxygène

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

DAC : Drain anoxique calcaire

DMA : Drainage minier acide

DNC : Drainage neutre contaminé

Eh: Potentiel d'oxydo-réduction, corrigé par rapport à l'électrode standard à hydrogène (mV)

HS-Flow : Horizontal surface flow– marais surfacique à flux vertical

ICP-AES: Inductively coupled plasma - spectroscopie d'émission atomique

k_{sat} : Conductivité hydraulique saturée (cm/s)

LD : Limite de détection

MT : Métaux totaux

n : Porosité

SEP : Procédure d'extraction séquentielle

TRH: Temps de rétention hydraulique

VSS- Flow : Vertical sub-surface flow – marais sous-surfacique à flux vertical

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A – Montage des essais.....	91
ANNEXE B - Matériaux (kg) ajoutés dans les marais sous-surfaciques à flux verticale	92
ANNEXE C- Matériaux (kg) ajoutés dans les marais surfaciques à flux horizontal	93
ANNEXE D – Protocole de la procédure d'extraction séquentielle et digestion acide assistée au four à micro-ondes	94
ANNEXE E – Granulométrie des matériaux	100

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Problématique

Le traitement du drainage minier acide (DMA) est un défi environnemental important pour l'industrie minière. Lorsqu'il n'est pas traité, le DMA peut avoir un impact non négligeable sur l'environnement par l'acidification et la contamination des sols, des lacs et des rivières affectant grandement la faune et la flore (Champagne *et al.*, 2005). Aux États-Unis seulement, près de 19 300 km de rivières et cours d'eau et plus de 72 000 ha de lacs et de réservoirs continentaux ont été endommagés par le DMA (Caraballo *et al.*, 2011).

L'origine du problème provient de la gestion inappropriée des grandes quantités de rejets solides et liquides produites par l'activité minière et contenant des minéraux sulfureux réactifs. Ainsi, au Canada, il y aurait environ 7 milliards de tonnes de résidus miniers (rejets de concentrateur) et 6 milliards de tonnes de roches stériles entreposées en surface (halles à stériles), ainsi que plusieurs sites orphelins générateurs de DMA qui continuent de causer des torts à l'environnement. Au Québec, plus de 13 000 ha sont recouverts par ces divers rejets, dont 1 420 ha en Abitibi-Témiscamingue-Nord-du-Québec (Aubertin *et al.*, 2002a; Bussière, 2010).

Alors que les minéraux sulfureux sont stables lorsqu'ils sont contenus dans des environnements secs et anoxiques en profondeur, l'exposition aux conditions climatiques en surface va amener ceux-ci à s'oxyder et à générer du DMA (Johnson, 2002; Clyde, 2008).

Plusieurs stratégies ont été proposées pour le traitement du DMA et bien que la prévention de la génération d'acidité à la source soit préférable, cela n'est pas toujours possible, surtout sur les sites miniers abandonnés. Il devient donc nécessaire de collecter et de traiter les eaux contaminées afin de diminuer les impacts néfastes de cette pollution sur le milieu récepteur (Matagi *et al.*, 1998; Johnson et Hallberg, 2005; Aubertin *et al.*, 2011).

Il est reconnu que les marais filtrants artificiels ont la capacité de traiter les eaux acides chargées en métaux et en sulfates. Le traitement de l'eau serait accompli par une variété de processus physiques (sédimentation, floculation), chimiques (sorption) et biologiques (sulfato-réduction, phytoextraction) fonctionnant de façon indépendante, dans certains cas, ou de manière interactive, dans d'autres (Marchard *et al.*, 2010). Cependant, les mécanismes régissant l'enlèvement des

métaux ne sont pas toujours bien compris, d'où la nécessité d'élucider ces processus afin d'assurer une efficacité de traitement de même que la pérennité du système.

1.2 Objectifs

L'objectif principal de cette étude est de concevoir un marais pouvant être employé à l'étape de polissage dans le cadre d'une filière de traitement passif d'un DMA chargé en Fe, Mn, Ni et Zn. Une évaluation des mécanismes d'enlèvement et de la spéciation opérationnelle des métaux dans le mélange réactif et dans les plantes du marais est également réalisée.

Dans ce but, des essais à petite échelle de laboratoire ont été réalisés. Afin d'évaluer l'importance de la configuration et de la présence ou non de plantes dans l'enlèvement des métaux, deux types d'écoulement de même que des marais plantés et témoins non plantés ont été étudiés. Il est possible de supposer que les marais sous-surfaciques à flux vertical, de par leur grande surface que contact seront plus performants contrairement aux marais surfaciques à flux horizontaux. Aussi, la présence de plantes devrait ralentir le flux d'écoulement et augmenter le temps de résidence hydraulique (TRH) en plus de favoriser la croissance des bactéries qui participe activement à la transformation des métaux. L'espèce de plante sélectionnée, soit *Typha latifolia* est fréquemment retrouvée sur les sites miniers affectés par un DMA et il est possible de croire que ce type de plante est tolérant à ce genre de contamination.

Les résultats obtenus vont permettre la compréhension des processus régissant le traitement, ainsi que l'évaluation des critères de dimensionnement d'un marais épurateur. Ces connaissances permettraient le transfert de cette technologie sur des sites miniers actifs, fermés ou abandonnés, contaminés par le DMA.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Le drainage minier acide (DMA)

On peut définir le drainage minier comme étant le résultat de la circulation des eaux tant de surface que souterraines à travers les composantes d'un site minier (parcs à résidus, haldes à stériles, galeries de mines). Différents phénomènes affectent la qualité du drainage minier, notamment l'oxydation des minéraux acidogènes (p. ex. sulfures métalliques), la neutralisation par les minéraux acidivores (p. ex. carbonates, hydroxydes, silicates), la précipitation de minéraux secondaires, et la solubilisation des éléments les plus mobiles (Bussière *et al.*, 2005).

Le drainage minier peut être classifié en trois catégories, suivant le pH de l'eau : le DMA, si le pH est inférieur à 6; le drainage neutre contaminé (DNC), si le pH est compris entre 6 et 9; et le drainage alcalin si le pH est supérieur à 9 (Aubertin *et al.*, 2002b; Nordstrom *et al.*, 2015).

Dans le cas de rejets sulfureux, lorsque le pouvoir neutralisant ne permet pas de neutraliser tout l'acide qui est produit par l'oxydation des minéraux réactifs, on parle de génération de DMA (Bussière *et al.*, 2005). Le DMA est la résultante d'un ensemble de processus chimiques et biologiques par lesquels les minéraux sulfureux (sulfures comme la pyrite ou la pyrrhotite par exemple) sont oxydés au contact de l'eau et de l'air (Blowes *et al.*, 2003; Neculita, 2008; Genty, 2012; Nordstrom *et al.*, 2015). Ce dernier est caractérisé par un pH faible dû à la présence d'acide sulfurique (H₂SO₄) dans sa composition et à des concentrations en sulfates et métaux dissous élevées pouvant se retrouver dans le milieu récepteur, en absence de mesures de contrôle appropriées (Nordstrom *et al.*, 2000; Potvin, 2004; Neculita, 2008; Macías *et al.*, 2012).

L'exemple de la contamination extrême engendré par le DMA se trouve à la mine Richmond à Iron Mountain en Californie, où un pH de -3,6 a été mesuré, ainsi que des concentrations en métaux aussi élevées que 200 000 mg/L et en sulfates allant jusqu'à 760 000 mg/L (Nordstrom *et al.*, 1999; Nordstrom *et al.*, 2000; Nordstrom *et al.*, 2015). Dans la région d'Abitibi-Témiscamingue, pour les sites Lorraine, Aldermac et Manitou, les concentrations en fer et en sulfates sont très importantes (supérieures à 1 450 mg/L pour le fer et à 3 150 mg/L pour les sulfates), alors que le pH varie entre 2,5 et 3. Ces concentrations sont typiques des sites miniers sulfureux retrouvés dans cette région (Genty, 2012).

2.1.1 Processus de génération du DMA

Il existe plusieurs types de minéraux sulfureux et bien que les sulfures de fer (la pyrite et la pyrrhotite) soient les principaux constituants des rejets miniers, d'autres sulfures comme la chalcopryrite, la galène et la sphalérite peuvent également s'oxyder et relâcher des éléments dans l'eau de drainage (Evangelou et Zhang, 1995; Nordstrom *et al.*, 2015).

Les principaux minéraux sulfureux, autres que la pyrite et la pyrrhotite, rencontrés dans les gisements et rejets miniers sont énumérés au tableau 1.1.

Tableau 2.1: Principaux minéraux sulfureux susceptibles de se retrouver dans les rejets miniers, réactions oxydatives et acidité générée en mole de H⁺ (adapté de Clyde, 2008)

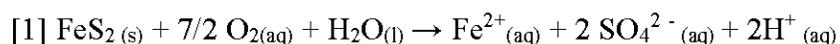
Minéral	Formule chimique	Oxydant	Réaction d'oxydation	Mole H ⁺
Arsénopyrite	FeAsS	O ₂ , Fe ²⁺	$\text{FeAsS} + 13/4 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HASO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
			$\text{FeAsS} + 14/4 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HASO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	1
			$\text{FeAsS} + 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HASO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$	3
Chalcocite	Cu ₂ S	O ₂	$\text{Cu}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{CuS} + \text{H}_2\text{O}$	-2
Chalcopryrite	CuFeS ₂	O ₂ , Fe ²⁺	$\text{CuFeS}_2 + 4 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$	0
			$\text{CuFeS}_2 + 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	4
Covellite	CuS	O ₂ , Fe ³⁺	$\text{CuS} + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	0
			$\text{CuS} + 2 \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
Galène	PbS	O ₂ , Fe ³⁺	$\text{PbS} + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	0
			$\text{PbS} + 2 \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2
Millerite	NiS	O ₂	$\text{NiS} + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	0
Sphalérite	ZnS	O ₂ , Fe ³⁺	$\text{ZnS} + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	0
			$\text{ZnS} + 2 \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	2

Dans le contexte géologique abitibien (typique des gisements en roches dures), la pyrite et la pyrrhotite sont les deux minéraux sulfureux les plus fréquemment rencontrés, mais la chalcopryrite, la sphalérite, l'arsénopyrite et la galène peuvent également être présents (Bussière *et al.*, 2005).

L'oxydation des minéraux sulfureux dans les parcs à résidus miniers et dans les haldes à stériles est catalysée par des réactions abiotiques et biotiques (Baker et Banfield, 2003; Johnson et Younger, 2005; Clyde, 2008).

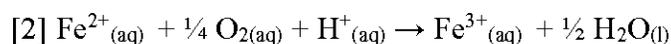
2.1.2 Génération abiotique du DMA

Dans un premier temps [1], lorsque le pH est près de la neutralité, il y a oxydation directe du soufre de la pyrite (FeS_2) par l'oxygène, ce qui provoque le relâchement de sulfates (SO_4^{2-}), de fer ferreux (Fe^{2+}) et de l'acidité (H^+), si les minéraux neutralisants sont présents en faible quantité ou sont absents dans le milieu (Blowes *et al.*, 2003; Akcil et Koldas, 2006; Clyde, 2008; Nordstrom *et al.*, 2015):



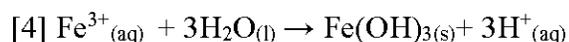
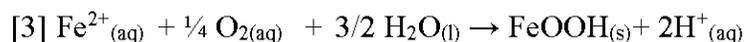
Cette réaction d'oxydation des sulfures métalliques, qui se produit en présence d'oxygène et qui génère deux moles d'acidité, est connue comme réaction d'oxydation directe.

Dans un deuxième temps, si l'environnement est suffisamment oxydant (en fonction de la concentration en O_2 , du pH et de l'activité bactérienne), une proportion importante du Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} , selon la réaction [2] (Akcil et Koldas, 2006; Nordstrom *et al.*, 2015):



À faible pH, cette réaction est catalysée par les bactéries, qui sont principalement mésophiles telles les *Acidithiobacillus ferrooxidans*, anciennement *Thiobacillus ferrooxidans* (Johnson, 2002; Neculita, 2008).

À $\text{pH} > 4$, le Fe^{3+} formé par l'oxydation du Fe^{2+} peut précipiter sous la forme d'une variété d'oxyhydroxydes de fer (ex. goéthite FeOOH) par la réaction [3] ou comme hydroxyde de fer [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] par la réaction [4], libérant encore plus d'acide dans l'environnement (Akcil et Koldas, 2006; Nordstrom *et al.*, 2015).

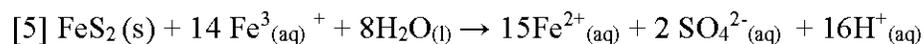


Il est important de noter que ces équations représentent une simplification des réactions qui se déroulent dans l'environnement. Par exemple, le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ représente la forme idéale. Cependant, selon la stœchiométrie, le Fe^{3+} va précipiter sous des formes variables comme la goéthite (α -

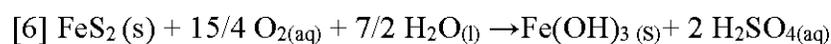
FeOOH), la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la jarosite [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] et autres formes (Clyde, 2008). De plus, l'oxydation du Fe^{+2} en Fe^{3+} [2] à pH près de la neutralité est lente. Donc, il est généralement considéré que la vitesse de génération du DMA est contrôlée par l'équation 2. Enfin, bien que la vitesse de la réaction soit lente à pH neutre, elle augmente rapidement à mesure que le pH diminue, surtout en présence de bactéries (Baker et Banfield, 2003), qui agissent comme de véritables catalyseurs des réactions chimiques augmentant la vitesse de jusqu'à 10^6 fois par rapport à la réaction abiotique (Benner *et al.*, 2000 ; Baker et Banfiel, 2003 ; Heinzl *et al.*, 2008).

Un deuxième oxydant important des minéraux sulfureux, après l'oxygène, est le Fe^{3+} . Ce dernier est formé durant l'oxydation de la pyrite par l'oxygène (oxydation directe) et subséquemment, l'oxydation du Fe^{2+} . En effet, l'oxydation des sulfures métalliques par le Fe^{3+} , connue comme oxydation indirecte [5], peut se produire en absence d'oxygène (Clyde, 2008).

Ainsi, lorsque le pH est < 3 ou suffisamment acide (dépendamment de la concentration totale du fer en solution), la solubilisation du Fe^{3+} , va entraîner l'oxydation indirecte de la pyrite et la libération de 16 moles de H^+ pour 1 mole de pyrite, comparativement à 2 moles lorsque la pyrite est oxydée par l'oxygène. De plus, l'oxydation indirecte est plus rapide que l'oxydation directe. La génération du Fe^{3+} représente un processus critique dû à son haut potentiel de génération d'acidité (Blowes *et al.*, 2003):



La réaction globale de l'oxydation complète de la pyrite peut être décrite comme suit, où l'oxydation d'une mole de FeS_2 génère 2 moles de H_2SO_4 (Bussière *et al.*, 2002):

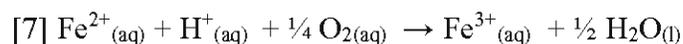


Plusieurs autres facteurs vont donc influencer la génération du DMA. Parmi ceux-ci, notons la surface d'exposition et le type des minéraux sulfureux, la cristallographie, la température et la concentration en oxygène (Baker et Banfiel, 2003).

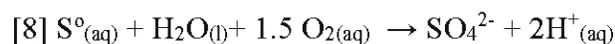
2.1.3 Génération biotique du DMA

Malgré les conditions parfois extrêmes, telles que l'acidité très élevée, les hautes températures et les concentrations en sulfates et en métaux toxiques élevées, une grande variété de microorganismes colonisent les environnements contaminés par le DMA (Baker et Banfield, 2003).

La plus connue est la bactérie acidophile chimiolithoautotrophe Gram négatif *A. ferrooxidans*, qui est impliquée dans la biolixiviation et la génération du DMA (Quatrini *et al.*, 2006; Osorio *et al.*, 2013). Cette espèce se développe à un pH de 1,3 à 4,5 avec une croissance optimale à un pH de 2. Elle est aussi mésophile et sa croissance optimale est à des températures se rapprochant de 26° C. Dans des conditions aérobies, elle obtient son énergie par l'oxydation du Fe²⁺ et/ou des formes réduites du soufre qui sont produites durant l'oxydation des minéraux sulfureux (Johnson, 2002; Baker et Banfield, 2003; Quatrini *et al.*, 2006; Clyde, 2008). L'oxydation du Fe²⁺ se traduit par une augmentation du Fe³⁺, un puissant oxydant des minéraux sulfureux (Sánchez-Andrea *et al.*, 2012).



Il est important de noter aussi que les bactéries intervenant dans l'oxydation des minéraux sulfureux peuvent le faire de façon directe et indirecte. Le mécanisme direct implique l'adhésion de la bactérie à la surface et l'oxydation directe du soufre dans le minéral. À l'opposé, le mécanisme indirect comprend l'oxydation abiotique des minéraux sulfureux par le Fe³⁺, puis le Fe²⁺ est produit et peut être oxydé de nouveau en Fe³⁺ par ces bactéries. Le soufre élémentaire résultant de l'oxydation incomplète des sulfures peut être oxydé en SO₄²⁻ par les microorganismes ou par le Fe³⁺ dissous, selon la réaction [8] (White *et al.*, 1996; Benner *et al.*, 2000; Clyde, 2008) :



Bien que l'*A. ferrooxidans* soit l'espèce la plus commune et la plus étudiée, il est maintenant connu que l'espèce *Leptospirillum ferrooxidans* est la plus prépondérante et la plus active dans plusieurs situations (Johnson, 2002).

Le tableau 1.2 présente les espèces de bactéries et d'archées oxydant le fer et/ou le soufre.

Tableau 2.2 : Bactéries et archées oxydant le fer et/ou le soufre (adapté de Johnson, 2002)

	Bactéries oxydant le Fe	Bactéries oxydant le Fe/Soufre	Bactéries oxydant le Soufre
Mésophiles	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> <i>Ferroplasma</i> spp. <i>Ferrimicrobium acidophilum</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Thiobacillus prosperus</i> <i>Sulfobacillus montserratensis</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Thiomonas cuprina</i>
Thermophiles modérées	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> <i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> <i>Sulfobacillus acidophilus</i>	<i>Acidithiobacillus caldus</i>
Thermophiles extrêmes		<i>Acidianus</i> spp. <i>Sulfolobus metallicus</i> <i>Sulfurococcus yellowstonensis</i>	<i>Metallosphaera</i> spp.

Il est important de noter qu'une variation du pH, de la température et de la force ionique peut modifier la communauté bactérienne présente dans le DMA (Johnson, 2002).

Globalement, la succession des étapes dans la génération du DMA est dépendante du pH. En effet, le pH présente un pouvoir catalyseur sur les réactions chimiques. De plus, les bactéries telles *Thiobacillus ferrooxidans* sont plus actives en conditions de pH acide.

En résumé, l'oxydation de la pyrite et des autres minéraux sulfureux se produit par trois processus : 1) abiotiques, qui prédominent à $\text{pH} > 4$; 2) à catalyse biologique, qui sont prédominantes à $\text{pH} < 4$ et 3) la biolixiviation des minéraux sulfureux, qui amplifie la génération du DMA, étant aussi associée à l'activité microbienne. Ainsi, ces principaux processus produisent de l'acidité, des sulfates et des métaux en solutions (Clyde, 2008).

2.2 Les systèmes de traitement du DMA

Plusieurs stratégies ont été proposées pour le traitement du DMA et bien que la prévention de la génération d'acidité à la source soit préférable, cela n'est pas toujours possible, surtout sur les sites miniers abandonnés. Il devient donc nécessaire de collecter et de traiter les eaux contaminées afin de diminuer les impacts néfastes de cette pollution sur le milieu récepteur (Matagi *et al.*, 1998; Johnson et Hallberg, 2005; Aubertin *et al.*, 2011).

Il existe deux principaux types de traitement des eaux minières contaminées par le DMA : les systèmes actifs et les systèmes passifs. Ces derniers peuvent ensuite être subdivisés en systèmes de traitement biologique et systèmes de traitement abiotique, tels que présentés à la Figure 1-1 (Genty, 2012). La sélection d'un système adéquat, qu'il soit actif ou passif, est primordiale dans le succès du traitement de l'effluent (Higgins et Whitford, 2003).

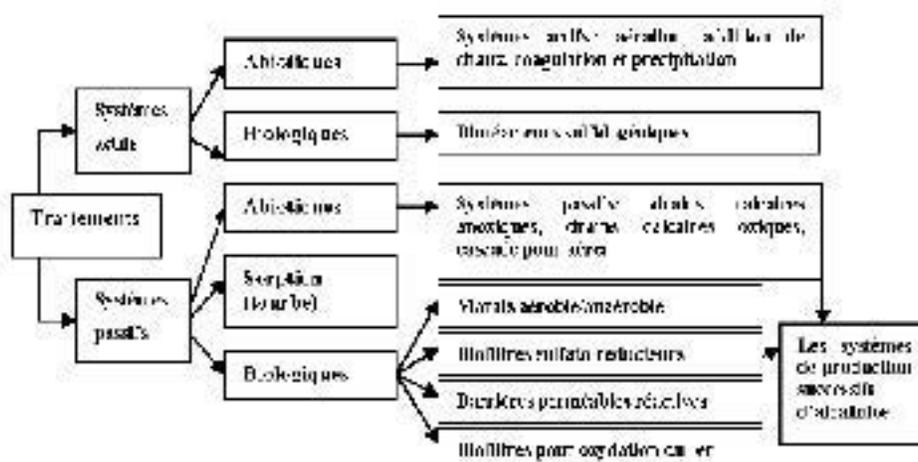


Figure 2-1 : Stratégies biologiques et abiotiques de traitement du DMA (tiré de Genty, 2012)

2.2.1 Systèmes actifs

Le traitement chimique du DMA, en usine, est largement répandu durant la période d'activité de la mine. Ce type de traitement consiste à collecter les eaux de lixiviation provenant du parc à résidus miniers et à les canaliser vers un bassin où elles sont traitées chimiquement, par exemple par l'ajout d'un agent neutralisant comme la chaux (Johnson et Hallberg, 2005; Melanson, 2006). L'addition d'un agent neutralisant et l'aération (ou l'ajout d'un oxydant chimique) de l'effluent peuvent augmenter le pH et accélérer l'oxydation des ions métalliques en solution. L'ajout de flocculants

favorise aussi l'agglomération et la précipitation des hydroxydes, des carbonates et des sulfates engendrés (Johnson et Hallberg, 2005; Melanson, 2006; Aubertin *et al.*, 2011). Bien que le traitement actif soit adapté aux fluctuations de débit et de qualité du DMA durant l'opération d'une entreprise minière, il génère des quantités très importantes de boues qui doivent être gérées de façon responsable. De plus, lors de la fermeture d'une mine, le traitement chimique actif n'est pas considéré par la réglementation comme une option viable pour la restauration à long terme du site (Higgins et Whitford, 2003; Melanson, 2006).

2.2.2 Systèmes passifs

Il devient difficile de justifier le traitement actif à perpétuité (ou aussi longtemps que nécessaire), particulièrement dans le contexte du développement durable. C'est pourquoi les systèmes de traitement passifs, qui utilisent des processus chimiques et biologiques, deviennent de plus en plus une alternative intéressante (Genty, 2012). En plus d'être économiques, ces systèmes, une fois installés, ne demandent pas une addition continue de réactifs, sont peu consommateurs en énergie, utilisent des matériaux naturels ou résiduels et représentent un coût faible d'investissement et de suivi, en comparaison aux systèmes actifs (Rötting *et al.*, 2008; Genty, 2012, Hatch, 2014). Ces technologies passives, qui sont décrites au tableau 1.3, peuvent être subdivisées en deux catégories qui sont les traitements abiotiques (drains calcaires an/aérobies) et biologiques (marécages an/aérobies, murs réactifs perméables et biofiltres passifs sulfato-réducteurs (BPSR; Genty, 2012). Seuls les systèmes de traitements biologiques seront abordés dans ce chapitre et plus particulièrement, les marais épurateurs artificiels ou construits. Cependant, il est important de noter que puisque la plupart des systèmes de traitements biologiques ne sont pas conçus pour traiter un effluent très acide. On utilise souvent un drain anoxique calcaire (DAC), comme prétraitement, pour augmenter le pH et l'alcalinité de l'eau (Melanson, 2006).

Aussi, les systèmes de traitement biologiques tels que les BPSR, les marais épurateurs et les murs réactifs perméables sont complexes, et différents mécanismes sont impliqués dans la réduction de la concentration en sulfates, métaux et la neutralisation de l'acidité provenant du DMA (Neculita *et al.*, 2007; Ji *et al.*, 2008). Ces mécanismes seront discutés davantage dans le sous-chapitre suivant et comprennent, entre autres, la précipitation de sulfures et de carbonates catalysée par les bactéries sulfato-réductrices (BSR), dans la zone anaérobie; la précipitation d'hydroxydes et d'oxydes catalysée parfois par des bactéries, dans la zone aérobie; la filtration des matériaux en

suspension; l'emprisonnement des métaux à l'intérieur des tissus des plantes vivantes et l'adsorption et l'échange avec les matériaux biologiques (Potvin, 2009).

Tableau 2.3 : Fonctionnement des différents traitements passifs du DMA (tiré de Genty, 2012)

Traitement	Mode d'action	Effets
Drain anoxique calcaire	Dissolution du calcaire en conditions anoxiques	Augmentation de l'alcalinité, diminution de l'acidité, formation de précipités métalliques à la sortie du drain
Drain calcaire oxique et chenal calcaire	Dissolution du calcaire en conditions aérobies	Augmentation de l'alcalinité, diminution de l'acidité, formation de précipités métalliques dans le drain
Cascade pour aération	Aération de l'effluent	Oxydation et précipitation des métaux
Marais aérobie	Aération de l'effluent par les plantes, adsorption et bioaccumulation	Diminution de la quantité de métaux en solution par des mécanismes d'oxydation et d'hydrolyse
Marais anaérobie	Milieux réducteurs favorisés par la présence de matière organique dans le marais (idem bioréacteur)	Précipitation des métaux sous la forme de sulfures métalliques par les BSR
Bioréacteur sulfato-réducteur	Dégradation concomitante de la matière organique contenue dans le réacteur et réduction des sulfates de l'effluent en sulfure d'hydrogène	Augmentation de l'alcalinité, diminution de l'acidité, précipitation des métaux sous la forme de sulfures métalliques par les BSR associées à la matière organique, sorption, coprécipitation, échange d'ions
Barrière perméable sulfato-réductrice	Dégradation concomitante de la matière organique contenue dans le réacteur et réduction des sulfates de l'effluent en sulfure d'hydrogène	La différence réside dans la conception, la barrière perméable sera plutôt utilisée dans le cas de contaminations souterraines
Les systèmes de production successive d'alcalinité	Combinaison du drain calcaire anoxique et du bioréacteur sulfato-réducteur. Constitué d'une couche de calcaire et d'une couche de matière organique	Le terme successif est utilisé étant donné que le calcaire va augmenter le pH et l'alcalinité et la matière organique, par l'intermédiaire des BSR, va précipiter les métaux et produire de l'alcalinité
Sorption (tourbe)	Adsorption, chélation, échange d'ions	Diminution des métaux en solution

2.3 Les marais épurateurs artificiels

2.3.1 Description

Les marais filtrants artificiels sont des écosystèmes qui ont été conçus pour recréer les processus naturels mettant à profit les interactions entre le sol, les microorganismes et les plantes (Vymazal, 2010). Tel que mentionné antérieurement, ils constituent des systèmes nécessitant peu d'énergie et offrant une solution durable au traitement des eaux. De plus, comparativement aux procédés traditionnels, les marais filtrants ont généralement un faible coût d'installation et d'exploitation, une facilité d'utilisation, ainsi qu'une bonne intégration dans le paysage et une efficacité comparable aux systèmes actifs (Melanson, 2006; USEPA, 2014).

À titre d'exemple, certaines études rapportent des taux d'enlèvement allant jusqu'à 87,9 et 95 % pour le Pb, le Cr, et le Fe, respectivement dans des eaux contaminées en métaux (Gikas *et al.*, 2013). Les marais ont aussi été testés dans le traitement des eaux de ruissellement provenant des autoroutes. Les résultats ont montré une capacité de rétention de 73,5 % pour la matière en suspension, 55,5 % pour le carbone organique dissous, 81,9 % pour l'azote ammoniacal et 57,1 % pour le phosphore total (Fu *et al.*, 2014).

Dans ces systèmes, le traitement de l'eau s'effectue au moyen d'une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques, incluant la sédimentation, la précipitation, l'adsorption sur les particules de sol, l'assimilation par les plantes et les transformations microbiologiques (Matagi *et al.*, 1998; Stottmeister *et al.*, 2003).

2.3.2 Dimensionnement

Un marais filtrant est constitué d'un bassin, avec un lit de sol ou un autre substrat tel que du gravier ou du sable, d'une source de matière organique, de plantes flottantes ou enracinées et d'un système d'évacuation de l'eau traitée. Le milieu est inondé ou maintenu en condition saturée (niveau d'eau près de la surface), l'environnement étant ainsi propice à l'établissement de plantes adaptées aux conditions de sol saturé et produisant un important réseau de racines (Calheiros *et al.*, 2008).

Dans le système construit, l'effluent de DMA s'écoule par gravité dans le marais et l'atténuation des teneurs en métaux et la neutralisation sont progressives (Potvin, 2009).

Il existe plusieurs configurations de marais artificiels, qui peuvent être classées selon les plantes qui le colonisent ou encore selon leur hydrologie. Le premier système de classification divise les marais en fonction des plantes dominantes : (1) macrophytes flottantes (*Eichhornia crassipes*, *Lemna minor*); (2) macrophytes ayant des feuilles flottantes (*Nymphaea alba*, *Potamogeton gramineus*); (3) macrophytes submergées (*Littorella uniflora*, *Potamogeton crispus*) et (4) émergentes (*Phragmites australis*, *Typha latifolia*) (Marchand *et al.*, 2010; Vymazal, 2010).

Une autre classification commune divise les marais en fonction de leur hydrologie, selon que l'eau soit libre ou sous la surface du substrat: (1) les systèmes à écoulement horizontal en surface; (2) les systèmes à écoulement sous-surfacique à flux horizontal; (3) les systèmes à écoulement sous-surfacique à flux vertical et (4) les systèmes hybrides. C'est cette dernière classification qui sera retenue dans cette étude (Marchand *et al.*, 2010).

2.4 Type de marais filtrants

2.4.1 Marais à écoulement horizontal en surface

Ce type de marais est caractérisé par un bassin d'eau libre passant principalement au-dessus de la surface du sol et l'écoulement se fait horizontalement de l'entrée vers la sortie pour un TRH minimal recommandé de 10 jours (Reed et Brown, 1995; Verhoeven et Meuloman, 1999; Higgins et Whitford, 2003; USEPA, 2014). Les plantes sont généralement émergentes ou flottantes, alors que le bassin est souvent entre de 0,2 à 0,4 m de profondeur (Verhoeven et Meuloman, 1999; Truu *et al.*, 2009). Ce type de marais est un choix quasi exclusif pour le traitement des eaux pluviales urbaines, agricoles et industrielles, pour les eaux domestiques en milieu tropical ou subtropical, car c'est le type de marais le plus économique. En raison de leur capacité à gérer une variation du débit, du niveau d'eau, et de leur économie, ils sont aussi fréquemment employés dans le traitement des eaux de mines (Vymazal, 2010).

Dans les marais horizontaux surfaciques, les mécanismes de traitement des eaux usées comprennent les suivants: la décantation des solides en suspension; la diffusion des nutriments dissous dans les sédiments; la minéralisation de la matière organique; l'absorption des éléments nutritifs par les microorganismes et par la végétation; l'adsorption sur les sédiments et les organismes vivants et la précipitation dans les sédiments (Verhoeven et Meuloman, 1999).

Cependant, comparativement aux autres types de marais filtrants, ils sont moins efficaces (surface de contact plus faible) et demandent donc une plus grande superficie pour traiter un même débit. Aussi, en climat froid comme au Canada, ce type de marais ne permet pas une efficacité satisfaisante que pendant la période estivale (Goulet, 2001).

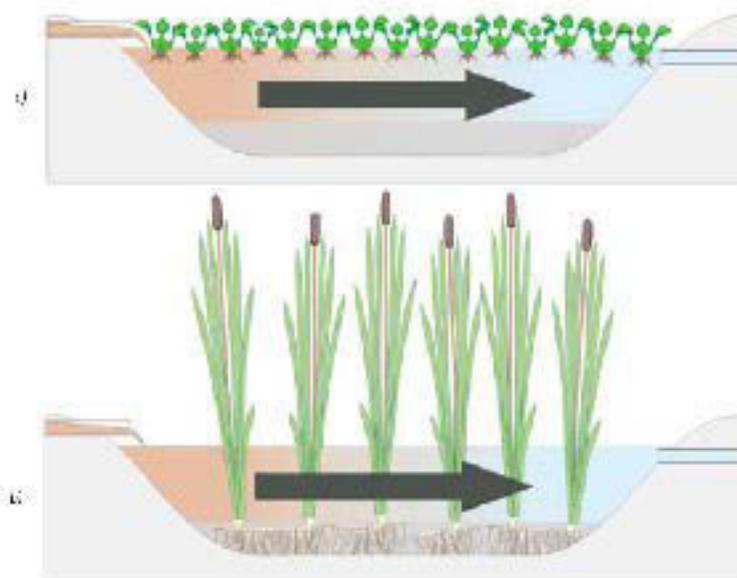


Figure 2-2 : Vue en coupe d'un marais surfacique à flux horizontal a) à plantes flottantes et b) plantes enracinées (tiré de Société québécoise de phytotechnologie, 2013)

2.4.2 Marais sous-surfaciqes à flux horizontal

Ce type de marais est constitué de macrophytes émergentes ensemencées dans un milieu poreux (souvent du gravier ou du sable) et dont l'apport en effluent se fait par écoulement horizontal sous la surface du marais (Higgins et Whitford, 2003; Nivala *et al.*, 2012; Ranieria *et al.*, 2013). Le traitement de la contamination se fait par dégradation microbologique et par des processus chimiques et physiques dans un environnement aérobie (près des racines) ou anaérobie (Vymazal, 2010). Le TRH est très variable, de 12 heures à 8 jours (Akratos et Tsihrintzis, 2007; Gikas *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2014).

Le risque de colmatage est plus élevé dans les marais sous-surfaciqes et un pré traitement des eaux usées (en fosse septique ou bassin de sédimentation) est parfois nécessaire dans ce type de système. Aussi, la rétention des métaux lourds est significativement affectée par le colmatage du milieu

poreux (Gikas *et al.*, 2013). En effet, l'ensemble des processus de traitement biologiques, physiques et chimiques cumulés peuvent produire un colmatage graduel du milieu poreux. Ce colmatage peut entraîner des problèmes au niveau hydraulique, mais aussi réduire la performance du système et une intervention peut parfois être requise (Nivala, *et al.*, 2012; Gikas, *et al.*, 2013). L'impact du colmatage sur le milieu poreux peut être évalué en mesurant la conductivité hydraulique, en utilisant des traceurs et en caractérisant la matière colmatée, afin d'élucider le degré et la nature du problème (Nivala *et al.*, 2012).

Malgré cela, les marais sous-surface à flux horizontal sont très exploités pour traiter les eaux usées domestiques et municipales dans le monde entier. À l'heure actuelle, ces systèmes sont aussi utilisés pour traiter d'autres types d'eaux usées comme les effluents miniers et les eaux de ruissellement (Vymazal, 2010; Gikas *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2014).

De plus, la couche de sol au-dessus de l'effluent permet une meilleure isolation en condition hivernale et c'est d'ailleurs pour cette raison que la vaste majorité des marais filtrants en exploitation au Canada sont de ce type (Wallace *et al.*, 2001).

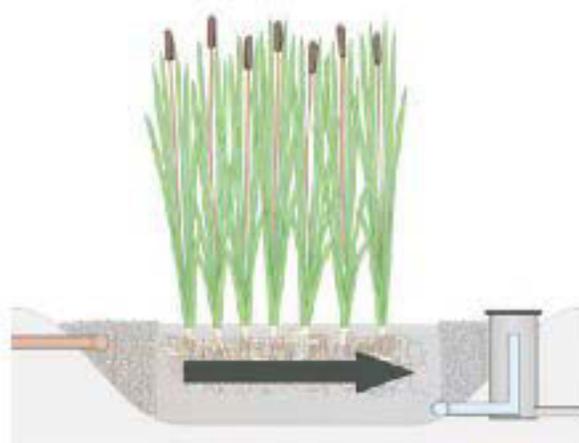


Figure 2-3 : Vue en coupe d'un marais sous-surface à flux horizontal (tiré de Société québécoise de phytotechnologie, 2013)

2.4.3 Les marais filtrants sous-surface à flux vertical

Les marais sous-surface à flux vertical sont construits de telle sorte que l'eau se déplace uniformément vers le bas ou vers le haut, à travers le substrat (Truu *et al.*, 2009). L'alimentation se fait en lot et l'eau usée se déplace verticalement au travers du milieu, qui est très souvent

constitué du sable ou du gravier. Une fois que le système est dépourvu d'eau, il est à nouveau alimenté, ce qui favorise l'oxygénation de l'effluent et la biodégradation de certains polluants. En conséquence, les marais sous-surface à flux vertical offrent des conditions aérobies et fournissent des conditions adéquates pour la nitrification. Aussi, comparativement aux marais horizontaux à écoulement surfaciques, ils exigent une plus petite superficie (généralement 1-3 m²) pour une efficacité de traitement comparable. Ils sont largement utilisés pour traiter les eaux usées domestiques et municipales, mais peuvent aussi être employés pour traiter des effluents de raffineries, par exemple (Vymazal, 2010).

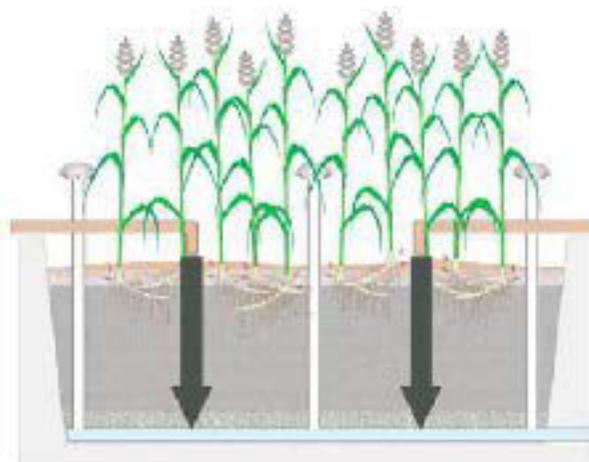


Figure 2-4 : Vue en coupe d'un marais sous-surface à flux vertical (tiré de Société québécoise de phytotechnologie, 2013)

2.4.4 Les marais hybrides

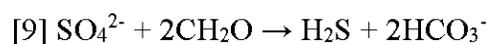
Pour le traitement des eaux usées domestiques et des effluents miniers, il est courant de combiner plusieurs types de marais filtrants. Les marais horizontaux et verticaux sont efficaces dans l'enlèvement de la matière organique et des solides en suspensions. Cependant, l'épuration de l'azote total demeure limitée puisque le marais horizontal se ul présente des conditions anaérobies qui favorisent la dénitrification (la transformation des nitrates en azote gazeux), tandis que le marais vertical est bien aéré et permet la nitrification (l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrite et ensuite en nitrate). Ainsi, dans les systèmes hybrides les avantages des différentes configurations peuvent être utilisés pour se compléter (Vymazal et Kröpfelová, 2011).

2.5 Le milieu poreux

La taille des grains composant le milieu filtrant du marais épurateur artificiel a de l'influence sur sa performance puisque celui-ci doit fournir des conditions optimales pour la croissance microbienne de même que pour l'adsorption des contaminants présents dans les eaux usées (Truu *et al.*, 2009). La granulométrie du substrat varie généralement de 2 à 128 mm, pour une porosité de 28 à 45 %. Un milieu poreux est favorable, puisqu'il fournit une plus grande surface de contact pour le traitement et permet le développement de biofilms (Calheiros *et al.*, 2008; Truu *et al.*, 2009). Les constituants du mélange réactif doivent également arriver à maintenir un écoulement adéquat au sein du système (Neculita *et al.*, 2007).

Dans la majorité des marais artificiels, le milieu filtrant est composé d'éléments naturels comme du gravier, de la pierre concassée ou du sable et de la matière organique (Calheiros *et al.*, 2008; Vymazal et Kröpfelová, 2011; Gikas *et al.*, 2013; Ranieri *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2014). Lorsque l'effluent est chargé en matière organique, comme dans le cas d'effluents municipaux ou agricoles, l'addition d'une source de matière organique n'est pas nécessaire, puisqu'elle se trouve en quantité suffisante dans l'eau usée à traiter, contrairement aux effluents miniers qui sont souvent concentrés en minéraux (Persson et Wittgren, 2003).

Aussi, le substrat dans le marais artificiel joue un rôle primordial dans l'augmentation du pH et l'enlèvement des métaux. La présence d'une source de carbone organique comme du fumier de mouton, de bovin, de poule ou encore des copeaux de bois va permettre aux bactéries BSR d'augmenter grandement le pH et l'alcalinité et de favoriser la précipitation de métaux sous forme de sulfures métalliques par la production de sulfures et de bicarbonates (Sheoran et Sheoran, 2006; Cravotta, 2010).



Par exemple, il est connu que la performance des BPSR est parfois limitée, car elle repose sur l'activité d'une microflore anaérobie qui est dépendante essentiellement de la composition du mélange réactif contenant une source de carbone organique (Neculita *et al.*, 2007). Une caractérisation de la matière organique a indiqué qu'une hausse des ratios C/N, DCO/SO₄²⁻ et COD/SO₄²⁻ a été associée à de meilleures conditions réductrices des sulfates et de l'enlèvement des métaux (Neculita et Zagury, 2008). Les résultats suggèrent que les ratios C/N et DOC/SO₄²⁻, considérés dans leur ensemble, sont des paramètres clés pour évaluer la biodégradabilité de la

matière organique naturelle dans des conditions réductrices de sulfates (Neculita, 2008). Bien que les BPSR soient différents des marais, les mécanismes régissant la diminution du pH et l'enlèvement des métaux sous forme de sulfures demeurent comparables.

2.5.1 Temps de résidence hydraulique

Un écoulement d'eau adéquat dans les systèmes de traitement passifs est souvent associé avec le TRH. La fraction de temps que l'eau passe à l'intérieur d'un système pour ensuite en ressortir va refléter les caractéristiques de déplacement de l'eau à travers celui-ci et ainsi le degré de traitement des eaux polluées. Afin de réaliser un traitement optimal, le TRH doit être supérieur ou égal à la durée de la réaction ou encore à l'atteinte d'une concentration permettant de rejeter l'effluent dans l'environnement. Plus le temps de séjour est long, plus la proportion de polluants retenue sera importante (Kusin, 2013). En effet, l'enlèvement des contaminants dans les marais artificiels est grandement dépendant du TRH, mais aussi, du taux de charge hydraulique. Ces deux variables affectent la durée de contact entre les polluants, la population microbienne, les végétaux et le substrat dans le marais (Faulwetter *et al.*, 2009).

Par contre, un TRH trop long peut réduire la porosité et la perméabilité du mélange réactif, surtout à forte contamination de l'eau, ce qui pourrait conduire à des problèmes au niveau hydraulique et éventuellement, à une diminution de l'efficacité à long terme. Un compromis doit donc être trouvé afin d'assurer la pérennité du système et de respecter les limites de rejet dans l'environnement (Neculita *et al.*, 2008a, 2008b).

Aussi, durant le traitement, les bactéries induisent des changements au niveau du substrat dû à une accumulation de la biomasse et à la génération de sous-produits. Cette activité bactérienne peut provoquer une diminution de la porosité et de la perméabilité, ainsi que le colmatage des pores (Neculita, 2008).

2.5.2 Les bactéries

Rappelons que la performance des marais épurateurs artificiels est contrôlée par l'action combinée du milieu filtrant, des plantes et des microorganismes associés (Truu *et al.*, 2009).

La configuration du marais va influencer grandement le potentiel d'oxydo-réduction, qui varie aussi dans le temps et dans l'espace à l'intérieur du marais. Ces conditions variables permettent la

formation de niches écologiques favorables au développement de biofilms microbiens, qui interviennent dans la transformation des contaminants (Faulwetter *et al.*, 2009). Subséquemment, les marais sont généralement caractérisés par la présence de zones aérobies et anaérobies permettant aux ions (ex. N, P, Fe, Mn) de se retrouver sous la forme oxydée ou réduite. Les processus biogéochimiques se distinguent par différents potentiels redox allant de -400 mV (milieu réducteur) à +700 mV (milieu oxydant) et peuvent être influencés par plusieurs facteurs comme la présence d'accepteurs d'électrons (ex. O₂, NO₃⁻ et SO₄²⁻), mais aussi, le mode d'alimentation (Truu *et al.*, 2009). Un apport d'eau usée en batch va favoriser davantage les processus aérobies tandis qu'une alimentation en continu peut contribuer au développement des processus anaérobies (Faulwetter *et al.*, 2009).

Cependant, il est important de noter que dans le traitement du DMA, l'activité bactérienne est surtout liée à l'oxydation du Fe²⁺ et/ou des formes réduites du soufre qui sont produites durant l'oxydation des minéraux sulfureux dans des conditions aérobies (Johnson, 2002). Ensuite, en zones anaérobies, on s'intéressera davantage à la réduction des sulfates par les BSR (Baskaran et Nemati, 2006).

2.5.3 Température, saisons et activité bactérienne

Plusieurs processus biogéochimiques qui régulent l'enlèvement des polluants dans les marais sont affectés par la température (Kadlec et Reddy, 2001). Il est généralement reconnu que l'activité microbienne est liée à la température, dans le sens où le métabolisme et la croissance bactérienne sont fortement réduits avec un abaissement de cette variante, surtout à l'automne et à l'hiver (Chazarenc *et al.*, 2010). Par exemple, certaines études ont révélé que la nitrification est inhibée autour de 6–10 °C et la dénitrification est détectée au-dessus de 5 °C (Faulwetter *et al.*, 2009; Truu *et al.*, 2009). Cependant, l'effet de la température sur la croissance microbienne et la vitesse de réduction des sulfates a été étudié dans les sédiments de climat froid comme l'Arctique et l'Antarctique. La présence de BSR a été démontrée dans les sédiments de l'Arctique. La même étude a conclu que le taux de réduction des sulfates était plus dépendant de l'apport de substrat que de la température. Une autre étude effectuée cette fois sur le marais Monathan localisé à Falconbridge, en Ontario, a révélé un effectif plus important de BSR en hiver qu'en été. En effet, les BSR auraient la capacité d'augmenter en nombre dans les climats froids afin de compenser la baisse d'activité cellulaire (Goulet, 2001).

Toutefois, ceci demeure une exception puisque la température a un effet significatif, par exemple sur la cinétique d'oxydation du fer par *A. ferrooxidans* dont la température idéale varie entre 25 et 35 °C (Daoud et Karamanev, 2006). Ainsi, la rétention des métaux varie de façon saisonnière et, pendant l'hiver, le marais agirait principalement comme source de métaux. Au printemps, les métaux dissous seraient transformés en métaux particulaires jusqu'à l'automne (Goulet, 2001).

2.5.4 Les plantes

Le choix des plantes dans les marais artificiels doit être judicieusement étudié puisque celles-ci doivent survivent aux effets toxiques des effluents miniers (Maine *et al.*, 2009). Les plantes qui poussent sur certains sols contaminés n'ont pas toutes la même capacité de fixations des métaux et les mécanismes de tolérance peuvent différer (Nishizono *et al.*, 1987; Adam *et al.*, 2012). Certaines plantes possèdent un phénotype leur permettant d'accumuler un ou plusieurs métaux et peuvent ainsi emmagasiner des concentrations 100 000 fois supérieures au milieu environnant (Marchand *et al.*, 2010). Cependant, dans la majorité des études sur ces plantes hyperaccumulatrices, ce sont des herbacées qui sont impliquées et non des macrophytes, les plantes qui se retrouvent dans les marais (Marchand *et al.*, 2010).

Ces plantes qui poussent dans les milieux humides (souvent appelées macrophytes) sont adaptées pour croître dans des milieux saturés en eau (Brix, 1994). Dans les sols saturés, les pores sont occupés par l'eau et non par l'air et la diffusion de l'oxygène est plus lente. La disponibilité de l'oxygène étant faible, on se retrouve dans un environnement anaérobie. Les plantes poussant dans des milieux humides sont morphologiquement adaptées en vertu de grands espaces d'air localisés dans les racines (aérenchymes) qui transportent l'air par diffusion et convection des feuilles vers les racines et les rhizomes (Taiz et Zeiger, 2006). Cet oxygène permet non seulement de combler les besoins de la plante, mais constitue un apport au niveau de la rhizosphère, ce qui favorise la décomposition aérobie de la matière organique et la croissance des bactéries (Brix, 1994; Brisson et Chazarenc, 2009). En effet, les organismes hétérotrophes utilisent l'oxygène et les carbohydrates produits par les autotrophes (plantes) pour répondre à leurs besoins énergétiques. Aussi, l'apport en matière organique est primordial afin de perpétuer les processus biogéochimiques dans le substrat (Marchand *et al.*, 2010).

De plus, par le développement racinaire, les macrophytes fournissent des sites de fixation aux microorganismes et permettent le développement de colonies. La fonction la plus importante en

rapport avec le traitement d'eaux usées est l'effet physique dû à la présence de plantes. Les macrophytes stabilisent la surface, fournissent des conditions physiques idéales pour la filtration, empêchent le colmatage et agissent en tant qu'isolant durant la période hivernale (Brix, 1994).

Plus d'un millier d'espèces de plantes sont retrouvées dans les milieux humides et seulement quelques-unes sont largement utilisées dans les marais épurateurs artificiels, dont le roseau commun (*Phragmites australis*), les quenouilles (*Typha* sp.), les scirpes (*Scirpus* sp.) et le phalaris (*Phalaris* sp.) (Brix, 1994, Maine *et al.*, 2009).

Toutefois, compte tenu du caractère envahissant du roseau commun exotique, le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) n'autorise plus de nouveaux systèmes de marais artificiels utilisant cette plante. Seuls les marais artificiels utilisant des plantes non envahissantes peuvent être implantés au Québec. Les roseaux communs exotiques présents dans les marais artificiels déjà existants n'ont pas à être remplacés, mais tout agrandissement d'un marais artificiel existant doit être effectué avec des plantes non envahissantes (MDDELCC, 2010).

2.6 Mécanismes d'enlèvement des métaux

2.6.1 Rappel

Rappelons que le DMA est généré par un ensemble de processus chimiques et biologiques par lesquels les minéraux sulfureux sont oxydés au contact de l'eau et de l'air (Blowes *et al.*, 2003). Ceci a pour conséquence le relâchement d'acidité, de sulfates et de métaux dissous dans l'environnement (Blowes *et al.*, 2003; Zagury *et al.*, 2005; Marcias, 2012). La cinétique de la réaction d'oxydation est déterminée notamment par le pH, la température, la concentration en oxygène dissous et gazeux, le degré de saturation, l'activité chimique du Fe^{3+} , la surface spécifique et la morphologie exposée des métaux sulfureux et l'activité bactérienne (Akcil et Koldas, 2006; Evangelou, 1995; Nordstrom *et al.*, 2015).

Les marais filtrants ont plusieurs fonctions qui permettent de traiter cette eau de drainage contaminée qui représente une source de pollution non négligeable pour l'environnement.

Des taux d'enlèvement jusqu'à 100 % ont été rapportés dans les marais naturels et artificiels (Sheoran et Sheoran, 2006). La performance du système dépend du débit, de la qualité de l'eau à

l'entrée et de la composition des substrats utilisés, qui vont influencer les mécanismes d'enlèvement des métaux impliqués. La connaissance de ces mécanismes et des processus qui les contrôlent augmente la probabilité de succès du traitement par marais filtrant. Cependant, ces mécanismes et leurs interrelations ne sont pas toujours bien compris (Ye *et al.*, 2001; Sheoran et Sheoran, 2006; Marchand *et al.*, 2010). Le traitement de l'eau serait accompli par une variété de procédés. Ceux-ci impliqueraient des processus physiques (sédimentation, floculation), chimiques (sorption) et biologiques (sulfato-réduction, phytoextraction) fonctionnant de façon indépendante dans certains cas et dans d'autres, de manière interactive (Matagi *et al.* 1998; Ye *et al.*, 2001; Stottmeimeister *et al.*, 2003; Marchand *et al.*, 2010; Adams *et al.*, 2012).

Ainsi, les marais épurateurs ont la capacité, suivant les processus d'atténuation, d'augmenter l'alcalinité et le pH, d'enlever le fer dissous et les autres métaux, ainsi que de réduire la concentration en sulfates. L'efficacité est d'autant plus importante lorsque les marais et/ou d'autres systèmes passifs sont employés en série (Clyde *et al.*, 2008). En effet, dans le cas de fortes contaminations, l'efficacité d'un système seul étant limitée (Neculita, 2008; Potvin, 2009).

Les mécanismes d'enlèvement des métaux changent dans le temps et avec les saisons (Neculita *et al.*, 2007; Chazarenc *et al.*, 2010). Lors du démarrage, l'adsorption des métaux dissous a lieu à la surface des sites de sorption de la matière organique contenue dans le substrat. Il y a aussi précipitation d'oxyhydroxydes et de minéraux carbonatés. Lorsque les sites d'adsorption deviennent saturés et que les conditions permettant la réduction des sulfates sont établies, la précipitation sous la forme de sulfures métalliques est prédominante (Neculita *et al.*, 2007).

Aussi, plusieurs études considèrent seulement la période estivale où la production primaire est à son maximum et où les taux d'enlèvement des polluants sont très élevés. Ceci se traduit généralement par une augmentation de l'absorption en début d'été, suivi par une libération lors de la sénescence des végétaux (Mayes *et al.*, 2008).

Cependant, dans les climats froids comme au Canada, il y a des différences significatives avec les variations de température (Goulet, 2001; Hatch, 2014; USEPA, 2014). Les propriétés hydrauliques, tel le type d'écoulement du marais (surfacique, vertical) ou encore le TRH (développé dans la section 2), vont aussi affecter le rendement du système (Brix, 1993, Hatch, 2014). Ainsi, l'ensemble de ces mécanismes physico-chimiques et biologiques sera discuté plus en détail dans ce chapitre afin de mieux comprendre l'effet qu'ont les conditions environnantes sur la spéciation et la

rétenion des métaux. Un exemple des différentes formes chimiques peut être observé à la figure 1-5.

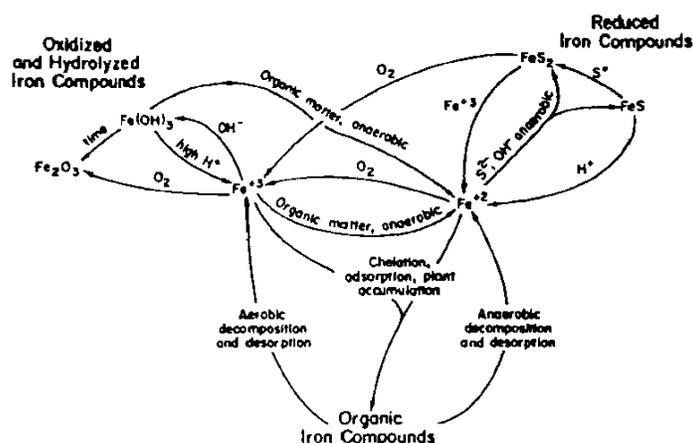


Figure 2-5 : Formes chimiques du fer dans un marais alimenté en DMA et conditions environnementales respectives (tiré de Gazea et al. 1995)

2.6.2 Mécanismes d'enlèvement physique des métaux

La décantation et la sédimentation sont des mécanismes de rétention physique permettant un enlèvement efficace des métaux lourds liés aux particules (Kadlec et Knight, 1996). Le processus de sédimentation est étroitement relié au modèle d'écoulement hydrologique du marais. Ainsi, dans les eaux calmes, les particules plus denses que l'eau vont décanter plus rapidement et les plus légères vont sédimenter par floculation, mais elles peuvent aussi adsorber d'autres particules en suspension comme des métaux lourds. Dans les marais, la floculation est favorisée par un pH basique, de la matière en suspension, une force ionique. Pour que les mécanismes physiques aient lieu, d'autres processus chimiques comme la précipitation et la coprécipitation doivent d'abord se produire (Marchand *et al.*, 2010).

2.6.3 Mécanismes d'enlèvement chimique des métaux

2.6.3.1 La sorption

La sorption est considérée comme un procédé très efficace et économique pour l'enlèvement d'ions métalliques à partir des eaux usées. La sorption est l'action d'absorber, d'adsorber ou de désorber. Sous ces termes, il sera possible de retrouver plusieurs autres terminologies telles que la biosorption, qui est une sorption par des organismes biologiques et les échanges ioniques, qui sont

un type d'adsorption où il y a échange d'un ion de l'effluent par un ion de l'échangeur (Gazea *et al.*, 1995 ; Genty, 2009).

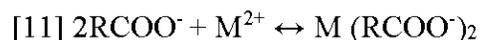
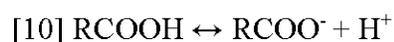
La sorption résulte de l'action des molécules de gaz ou de liquide mises en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorporent dans la totalité de son volume (absorption) (Zhao *et al.*, 2011).

Plus de 50% des métaux lourds peuvent être facilement déposés par sédimentation sur les matières particulaires du marais (Sheoran et Sheoran, 2006).

Différents types d'adsorbants, comprenant des matériaux naturels et certains matériaux artificiels comme les minéraux argileux, les biosorbants, les matériaux carbonatés et les oxydes métalliques peuvent être employés (Wang *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2011). Il existe des relations quantifiables entre les propriétés de sorption et la structure de l'adsorbat ou les propriétés de surface et les groupes de l'adsorbant, en plus de l'effet de surface / porosité.

Aussi, dans le traitement des eaux usées, l'interaction entre les différents ions métalliques en solution va jouer un rôle important dans leur efficacité de sorption (Zhao *et al.*, 2011). Les conditions hydrodynamiques comme le débit et le TRH lors du transfert sont également non négligeables (Genty, 2009).

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules organiques ou inorganiques (appelés adsorbats) se fixent sur la surface solide de certains matériaux (appelés adsorbants) (Deschamps *et al.*, 2006; Genty, 2009). Les acides humiques et fulviques ainsi que la matière organique retrouvée en abondance dans les marais sont des adsorbants efficaces avec leur groupement carboxyle (-COOH)



Dans un milieu basique, il y a dissociation du carboxyle et de l'ion hydrogène [10], puis le carboxyle [11] peut réagir avec les métaux cationiques. Le R représente la portion inerte de la matière organique (Gazea *et al.*, 1998).

Dans les sédiments, les métaux lourds sont adsorbés aux particules du sol via l'adsorption physique -physisorption ou via l'adsorption chimique - chimisorption (Deschamps *et al.*, 2006; Marchand *et al.*, 2010).

La physisorption implique la fixation de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant et les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles et parfaitement réversibles (pas de modifications de la structure moléculaire). Elle se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique (Deschamps *et al.*, 2006; Genty, 2009). La propriété d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée capacité d'échange cationique (CEC) et est mesurée en cmol_c/kg (Deschamps *et al.*, 2006).

Dans le cas de l'adsorption chimique (ou chimisorption), la molécule adhère à la surface par une réaction chimique avec formation de liens (liaison de valence) entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Deschamps *et al.*, 2006; Genty, 2009).

Dépendamment de l'ion métallique, le pH idéal pour l'adsorption peut varier entre 3,5 et 6,5. Le pH de l'affluent minier doit donc être augmenté pour que l'adsorption soit efficace. À pH 4,7 l'efficacité du mécanisme varierait de 10-100 % selon les métaux ($\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Cu} = \text{Al} = \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Ni} = \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn}$) (Gazea *et al.*, 1995). De plus, les métaux tels que le Mn, le Zn et le Cd qui sont souvent retrouvés dans les eaux de drainage minier, ne sont pas facilement extraits par adsorption.

2.6.3.2 Coprécipitation et précipitation

La coprécipitation des métaux lourds avec des minéraux secondaires incluant les hydroxydes de Fe, d'Al et de Mn, est un important mécanisme d'adsorption dans les sédiments du marais (Marchand *et al.*, 2010).

La précipitation est le phénomène par lequel une substance solide insoluble est formée dans une solution liquide. Le solide formé se dépose ensuite au fond, sur les sédiments. Cette précipitation dépend de la constante du produit de solubilité K_{ps} de l'espèce métallique, du pH du marais, de la concentration des ligands (ex. carbonates, sulfures) et des ions métalliques (Matagi *et al.*, 1998;

Sheoran et Sheoran, 2006). À l'équilibre, la vitesse de formation de précipités métalliques est égale à la vitesse de dissolution. Lorsque la solution arrive à saturation, c'est-à-dire que la solution ne peut plus dissoudre le soluté (métal) à une température donnée, il y a formation d'un précipité (Matagi *et al.*, 1998).

2.6.3.2 Oxydation et hydrolyse

Le plus important mécanisme d'enlèvement des métaux dans les marais aérobie est associé aux réactions d'oxydation et d'hydrolyse qui résultent en la précipitation des métaux (Gazea *et al.*, 1995). L'oxydation de la pyrite et d'autres minéraux sulfureux se produit en fonction de trois processus soit abiotiques, biotiques et par biolixiviation. La génération des oxydes métalliques est directement dépendante du potentiel d'oxydo-réduction des métaux en solution. Ce potentiel est lui-même contrôlé par la présence/l'absence d'oxygène, qui varie à l'intérieur même du marais.

À l'interface eau-sédiments, le milieu est aérobie et caractérisé par la présence d'oxydes de Fe et de Mn qui peuvent adsorber les polluants (relation dépendante du pH). L'épaisseur de la couche d'oxyhydroxydes va varier selon la vitesse d'oxydation et/ou d'hydrolyse, la précipitation du Fe^{2+} et du Mn^{2+} et la consommation des oxydes métalliques dans les sédiments se trouvant en profondeur. Cette réaction génère de l'acidité et l'oxydation peut être catalysée par des bactéries telles *A. ferrooxidans* lorsque le pH diminue à 4 environ (Goulet, 2001; Johnson, 2003; Sheoran et Sheoran, 2006; Neculita *et al.*, 2007). Environ 40 à 60% du Fe total du DMA peut se retrouver sous la forme d'hydroxyde ferrique provenant de l'hydrolyse du fer ferrique (Fe^{3+}) ou de l'oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) par les bactéries (Ye *et al.*, 2001).

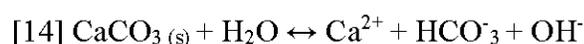
La couche sous-jacente est marquée par une diminution de la concentration en oxygène qui n'est alors plus disponible en tant qu'accepteur d'électrons. Les accepteurs deviennent par exemple les nitrates et les oxydes de Fe et Mn et la réduction de ces éléments entraîne le relâchement de ces ions de même que d'autres éléments dans l'eau de pores. Les couches plus en profondeur représentent des zones anaérobies, où la réduction des sulfates par les BSR est prédominante et les métaux précipitent sous la forme de sulfures métalliques (Goulet, 2001).

2.6.3.3 Ajout d'un agent neutralisant

Comme certaines réactions génèrent de l'acidité, l'ajout de minéraux neutralisants dans les marais s'avère essentiel puisqu'il permet de neutraliser l'acidité, d'augmenter le pH et l'alcalinité ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$), ainsi que la concentration en Ca^{2+} de l'effluent (Cravotta et Trahan, 1999). Au contact de la solution acide, les protons (H^+) réagissent par exemple avec la pierre calcaire pour dissoudre la calcite (CaCO_3) et relâcher du calcium et de l'acide carbonique suivant la réaction suivante:



Le H_2CO_3 peut ensuite réagir avec le CaCO_3 pour produire de l'alcalinité sous la forme de bicarbonate HCO_3^- , en fonction du pH :



où $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2 (\text{aq})^*] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$

Le taux de dissolution de la calcite dépend du pH, de la pression partielle de CO_2 et de l'activité de H_2O , Ca^{2+} , et HCO_3^- à la surface de la calcite. Généralement, le taux de dissolution de la calcite va diminuer avec une augmentation du pH, de la concentration en Ca^{2+} et HCO_3^- et une diminution de la pression partielle de CO_2 (Cravotta et Trahan, 1999). Lorsque la concentration en bicarbonate est élevée, les métaux peuvent précipiter sous la forme de minéraux carbonatés. Ceux-ci sont cependant moins stables que les sulfures métalliques, particulièrement dans des conditions acides (Marchand *et al.*, 2010).

2.6.4 Mécanismes d'enlèvement biologiques des métaux

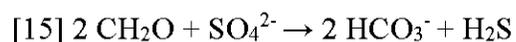
2.6.4.1 Métabolisme bactérien

L'oxydation biologique de minéraux sulfureux peut être catalysée par des bactéries chimio-lithotrophe. Ces bactéries ont besoin de conditions acides (pH de 2 à 4), d'oxygène, de dioxyde de carbone (la source de carbone) et d'humidité pour leur croissance. La température peut aussi être un facteur limitant de la croissance (Sand *et al.*, 1995). Les bactéries chimio-lithotrophes gagnent leur énergie par l'oxydation d'ions inorganiques comme le Fe et le S, lorsque l'ion est l'accepteur final d'électrons. Les microorganismes les plus étudiés et associés à l'oxydation des minéraux

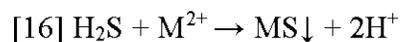
sulfureux sont les bactéries appartenant aux genres *Acidithiobacillus* et *Leptospirillum* (Clyde, 2008).

Ces bactéries peuvent intervenir dans l'oxydation des minéraux sulfureux de plusieurs façons qui font souvent référence aux mécanismes direct et indirect. Le mécanisme direct implique l'adhésion de la bactérie à la surface et l'oxydation directe du soufre dans le minéral. Au contraire, le mécanisme indirect comprend l'oxydation abiotique des minéraux sulfureux par Fe^{3+} puis, le Fe^{2+} est produit et peut être oxydé de nouveau en Fe^{3+} par les bactéries. Le soufre engendré par l'oxydation des sulfures peut être oxydé en SO_4^{2-} par les microorganismes ou par le Fe^{3+} dissous (Benner *et al.*, 2000; White *et al.*, 1996; Stottmeister *et al.*, 2003; Clyde, 2008). De plus amples informations sur l'oxydation et la génération des minéraux sulfureux par les bactéries sont fournies dans la section 1.

L'activité des bactéries aérobies permet la précipitation des métaux, et en consommant l'oxygène dans les couches supérieures et près des racines, elles permettent le développement des bactéries anaérobies dans les couches sous-jacentes. Dans les zones anaérobies, la neutralisation et la précipitation des métaux sont en grande partie contrôlées par les BSR (Johnson *et al.*, 2005). Les BSR sont des microorganismes hétérotrophes ou autotrophes anaérobies capables de réduire les sulfates en sulfures lorsque le substrat contient une source de carbone organique facilement biodégradable et accessible. Les bactéries doivent aussi avoir un support poreux comme le sable et le gravier et possiblement un agent neutralisant comme la roche calcaire (Zagury *et al.*, 2005; Neculita, 2008; Hwang *et al.*, 2012). Les BSR oxydent la source de carbone organique (donneur d'électrons) en bicarbonate et réduisent le sulfate (accepteur d'électrons) en sulfure d'hydrogène.



où le CH_2O représente la source de carbone organique. Le bicarbonate neutralise l'acidité, augmente l'alcalinité du DMA et favorise la précipitation des minéraux carbonatés. Le H_2S produit se combine aux métaux pour former les sulfures métalliques insolubles :



où M correspond à la forme cationique telle que Cd, Fe, Ni, Cu ou Zn (Zagury *et al.*, 2005).

Un autre mécanisme, la biosorption, peut résulter des réactions de défense des bactéries (aussi, champignons, levure, algues) envers les métaux lourds ou métalloïdes potentiellement toxiques. Il

implique une précipitation ou accumulation extracellulaire, une adsorption ou complexation à la surface des parois cellulaires, une accumulation intracellulaire et parfois une volatilisation (Genty, 2009).

2.6.4.2 Plantes

Les plantes peuvent jouer un rôle important dans l'enlèvement ou la stabilisation des métaux. La phytoremédiation est l'utilisation des plantes et des microorganismes associés qui se trouvent dans la rhizosphère, pour extraire les polluants des sols, des sédiments, de l'eau de surface et de l'eau souterraine contaminée. Cette technique comprend plusieurs aspects dont la phytoextraction, la phytostabilisation et la rhizofiltration (voir tableau 4) (Hall, 2002; Lasat, 2002; Singh *et al.*, 2003; Genty, 2009).

Tableau 2.4 : Mécanismes d'enlèvement des contaminants toxiques de l'environnement et techniques de phytoremédiation (traduit de Singh *et al.*, 2003)

Techniques phytoremédiation	Mécanismes	Milieu
Rhizodégradation	Prise de contaminants par les racines	Eau de surface et eau pompée dans les racines
Phytotransformation	Assimilation de contaminants organiques et dégradation.	Eau souterraine et de surface
Phytoextraction	Assimilation direct des contaminants dans les tissus de la plante suivie d'un enlèvement	Sol
Phytostabilisation	Les exsudats racinaires entraînent la précipitation des métaux (métaux moins mobilisables)	Eau souterraine, sol, résidus miniers
Phytovolatilisation	Les plantes évaporent certains ions métalliques	Sol, eau souterraine
Enlèvement de contaminants aériens	Assimilation des SO _x , des NO _x et du CO ₂ qui peuvent être captés par les feuilles	Air

L'utilisation des plantes pour décontaminer l'environnement est un concept qui remonte à près de 300 ans (Hartman, 1975). Déjà en 1885, une accumulation d'une quantité importante de métaux dans les feuilles a pu être mesurée chez deux espèces de plantes, *Thlaspi caerulescens* et *Viola calaminaria* (Baumann, 1885).

Puis, en 1935, Byers a documenté l'accumulation de sélénium chez *Astragalus* sp. Une décennie plus tard, Minguzzi et Vergnano (1948) ont identifié des plantes capables d'accumuler plus de 1% de Ni dans leurs racines.

L'idée d'utiliser des plantes pour extraire les métaux de sols contaminés a été réintroduite et développée par Utsunomyia (1980) et Chaney (1988), alors qu'à notre connaissance, le premier essai terrain sur la phytoextraction du Zn et du Cd a été conduit en 1991 par Baker *et al.* (2003) et par Lasat (2002).

Les plantes ont une tendance naturelle à assimiler des métaux en utilisant l'énergie provenant de la photosynthèse pour extraire les ions du sol et ensuite les intégrer à leur biomasse (Sing *et al.*, 2003). Pour les plantes marécageuses, la fixation de métaux se fait par les racines chez les espèces émergentes ou qui flottent à la surface tandis que chez les essences complètement submergées, l'assimilation peut se faire par les feuilles et les racines (Marchand *et al.*, 2010). Les végétaux ont développé des mécanismes très spécifiques pour prélever, transloquer et fixer ces nutriments. Certains, comme le Cu, Co, Fe, Mo, Ni et le Zn représentent des minéraux essentiels à la croissance et au cycle de vie (Lasat, 2002; Adams *et al.*, 2012). Cependant, les métaux accumulés ne sont pas uniquement que des éléments essentiels, mais aussi des métaux non essentiels tels que le Cd, le Hg ou le Pb.

Chez la majorité des plantes, l'accumulation de ces nutriments n'excède pas les besoins métaboliques (<10 ppm). En revanche, les plantes dites hyperaccumulatrices peuvent accumuler des quantités exceptionnelles de métaux (dans les milliers de ppm) (Lasat, 2002). Une espèce dite hyperaccumulatrice est conventionnellement définie comme ayant la capacité de stocker des métaux à un niveau de 10-500 fois supérieur à ce qui peut être mesuré dans les plantes non accumulatrices. Ainsi, un tel type de plante pourrait accumuler plus de 10 ppm de Hg, 100 ppm de Cd, 1000 ppm de Co Cr, Cu et Pb ou 10 000 ppm de Ni et de Zn (Lasat, 2002).

Les métaux lourds pénètrent dans la plante via le système de transport des nutriments en raison de leurs similarités chimiques avec des ions d'éléments nutritifs. En effet, à cause de leur charge, les ions métalliques ne peuvent traverser librement la membrane cellulaire.

Il est important de noter que seulement une partie des ions totaux liés aux racines sont absorbés (phytoextraction) puisque la majorité demeure liée aux sites négativement chargés (COO^-) de la membrane cellulaire (adsorption). La tolérance aux métaux lourds chez les plantes est facilitée en réduisant l'absorption (utile dans la stabilisation des sites) ou en améliorant la séquestration interne (utile dans la phytoextraction). Cette tolérance peut être définie comme l'habilité de survivre dans un sol qui est toxique pour les autres végétaux et se manifeste par une interaction entre un génotype et son environnement (Hall, 2002).

Les stratégies développées pour éliminer ou isoler les contaminants à l'intérieur de la plante consistent essentiellement en (1) la phytovolatilisation et/ou la transformation chimique et (2) la liaison à des agents de chélation ou des éléments traces et l'isolement du cytoplasme (Salt *et al.*, 1998).

La phytovolatilisation ne s'applique pas à tous les contaminants, mais elle semble possible pour le Hg, le Se et possiblement l'As (Salt *et al.*, 1998). Ces polluants sont absorbés au niveau des racines, puis transloqués vers les parties aériennes de la plante pour y être stockés avant d'être transformés en composés volatils et libérés dans l'atmosphère (Brooks, 1977; Chaney *et al.*, 1997; Salt *et al.*, 1998; Bizily *et al.*, 1999).

La complexation avec des agents de chélation naturels tels les métallothionéines (MTs) et les phytochélatine (PCs) peut atténuer l'effet toxique des métaux lourds dans la plante. Les MTs sont des protéines riches en cystéines et de faible poids moléculaire ayant une grande affinité pour les métaux cationiques comme le Cd, le Cu et le Zn. Les PCs, quant à elles, peuvent lier des métaux ayant une grande affinité pour les groupements sulfhydryle (-S-H) comme l'As ou le Cd (Hall, 2002; Singh *et al.*, 2003).

Lorsqu'il y a absorption d'un ion métallique via membrane cellulaire, celui-ci peut être séquestré dans un organite, telle une vacuole, et précipité sous la forme d'un sel insoluble pour ensuite être lié à un ligand organique de faible poids moléculaire.

Finalement, pour être assimilés, les métaux doivent être biodisponibles. Dans le sol, les métaux se trouvent sous différentes formes chimiques dans un équilibre dynamique régit par les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol (Chaney, 1988). En général, seule une fraction (souvent la fraction soluble) du métal est biodisponible pour l'assimilation par les plantes (Lasat, 2002; Singh *et al.*, 2003).

La biodisponibilité limitée de divers ions métalliques, en raison de leur faible solubilité dans l'eau et d'une forte liaison aux particules de sol limite leur absorption et l'accumulation par les plantes. Cependant, les bactéries colonisant les racines et les mycorhizes peuvent augmenter significativement l'assimilation des métaux par les plantes. De même, les plantes peuvent altérer chimiquement la rhizosphère pour stimuler la désorption des ions.

La fixation des métaux par les plantes demeure toutefois négligeable par rapport à la rétention des métaux dans le substrat (moins de 1% du Fe dans les quenouilles) (Ye *et al.*, 2001). Néanmoins, la fonction la plus importante en rapport avec le traitement d'eaux usées est l'effet physique dû à la présence de plantes. Les macrophytes stabilisent la surface, fournissent des conditions physiques idéales pour la filtration, empêchent le colmatage, agissent en tant qu'isolant durant la période hivernale et permettent aux microorganismes de s'installer à la surface des racines (Brix, 1993).

2.7 Analyses des métaux et de leur spéciation dans les sédiments

Selon leur origine, les métaux lourds ne se trouvent pas sous la même forme dans les sols. Donc, leur devenir dans l'environnement différera. Afin d'évaluer leur impact environnemental, il s'avère primordial d'avoir accès à la répartition des métaux entre les différentes phases constitutives du sol, c'est-à-dire leur spéciation au sens large (Cornu et Clozel, 2000).

De plus, contrairement aux polluants organiques, les métaux lourds ne peuvent pas subir de dégradations biologiques et chimiques et persistent dans l'environnement. Les métaux lourds peuvent être transformés seulement en substances plus solubles/insolubles et/ou en espèces moins toxiques. Ainsi, la toxicité d'un métal donné est largement contrôlée par sa spéciation chimique, d'où l'importance de l'évaluation de sa mobilité potentielle (Akcil *et al.*, 2015).

La procédure d'extraction séquentielle (SEP) est un outil important et largement utilisé pour obtenir de l'information sur la mobilité potentielle d'éléments toxiques dans l'environnement (Bacon et Davidson, 2008; Okoro *et al.*, 2012). Cette méthode chimique consiste à extraire les métaux

contenus dans les phases solides des échantillons de sols étudiés en utilisant des réactifs de force croissante (acide fort et oxydant). Les fractions chimiques ainsi obtenues ne sont pas définies minéralogiquement, mais par le mode opératoire utilisé (extractant et condition d'extraction). Il est cependant possible de rattacher ces fractions à des grandes classes des constituants du sol pour lesquels les réactifs ont été sélectionnés. Ainsi, la SEP utilisée permet, par exemple, 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 dite réductible); 4) associés à la matière organique et aux sulfures (phase oxydable) et 5) présents dans la fraction minérale résiduelle (Potvin, 2009). La fraction 1 est souvent quantitativement faible et inférieure aux limites de détection analytique dans les sols naturels. Elle est cependant importante d'un point de vue environnemental dans la mesure où elle représente la fraction des éléments qui interagissent rapidement avec la solution du sol et sont donc les plus facilement mobilisables (Cornu et Clozel, 2000). Au contraire, les métaux se trouvant dans la fraction dite résiduelle sont considérés comme faisant partie de la structure des minéraux. Il s'agit donc de la fraction la plus stable (Potvin, 2009). Cette stabilité des métaux lourds peut toutefois varier dans le temps avec une modification du potentiel redox, du pH et de la teneur en matière organique dans le milieu (Yeh *et al.*, 2009).

Bien que la SEP représente un outil essentiel à l'évaluation de la mobilité potentielle ou biodisponibilité des métaux, elle a des limites et inconvénients. C'est une technique d'extraction qui est longue à exécuter. Aussi, la multiplicité des protocoles existants pose des problèmes de comparabilité des données. Les plus utilisées sont celles de Tessier *et al.* (1979) et du BCR – Bureau Commun de Référence de l'Union européenne. Le réactif employé pour l'extraction peut varier d'un protocole à l'autre de même que l'ordre d'extraction et le mode opératoire (concentration, temps de contact, rapport solide liquide), ce qui peut influencer significativement les résultats obtenus. Aussi, il semble qu'aucun réactif n'est totalement spécifique d'une phase cible donnée entraînant une dissolution incomplète dans certains cas et plus importante dans d'autres.

2.8 Besoins en recherche

Les résidus miniers représentent une source de contamination potentielle pour l'environnement, en particulier lorsque ces déchets contiennent des minéraux sulfurés qui peuvent s'oxyder, en contact

avec l'eau et l'air, et générer du DMA, qui est caractérisé par un pH faible et des concentrations en sulfates et métaux dissous élevées.

Lorsqu'il n'est pas traité, le DMA peut avoir un impact non négligeable sur l'environnement par l'acidification et la contamination des sols, des lacs et des rivières affectant grandement la faune et la flore.

Les systèmes de traitement passif tel que les marais épurateurs représentent une approche intéressante, d'un point de vue technologique, économique et environnemental, pour le traitement du DMA.

Les marais épurateurs ont la capacité d'augmenter le pH et l'alcalinité, d'enlever le fer dissous et les autres métaux, ainsi que de réduire la concentration en sulfates dans le DMA. Le traitement de l'eau est accompli par une variété de processus physiques, chimiques (sorption) et biologiques.

Toutefois, les connaissances sur la composition optimale des mélanges réactifs à utiliser, l'efficacité et la durée de vie, les mécanismes d'enlèvement et la stabilité des métaux immobilisés dans les marais épurateurs exploités dans les climats froids, telle la région de l'Abitibi-Témiscamingue, sont limitées.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Afin d'évaluer et de développer un système de traitement passif à l'échelle terrain permettant la croissance des plantes et le traitement efficace d'un DMA chargé en Fe, Mn, Ni et Zn, des marais épurateurs ont été reproduits en laboratoire.

Suite à la sélection d'une espèce tolérante, c'est-à-dire, qui a la possibilité de compléter son cycle de vie dans des conditions de pH faible et des concentrations élevées en métaux, les marais ont été aménagés. Une caractérisation des matériaux a d'abord été réalisée et les substrats ont été préparés. Une fois la mise en place des essais terminée, des quenouilles (*Typha latifolia*) ont été plantées et les marais ont été alimentés avec un DMA synthétique, suivant une période d'acclimatation de deux semaines.

Une configuration sous-surfacique à flux vertical et une configuration surfacique à flux horizontal ont été testées de même que deux substrats différents. Suivant la durée de l'essai, le prélèvement d'échantillons de sol a permis, notamment, d'évaluer la spéciation opérationnelle / le fractionnement des métaux dans le substrat. Ces différentes étapes seront décrites plus en détail dans la section suivante et afin de faciliter la compréhension du lecteur, la mise en place des essais précèdera la caractérisation des matériaux. Un calendrier détaillé de l'expérimentation est présenté à la figure suivante (3.1).

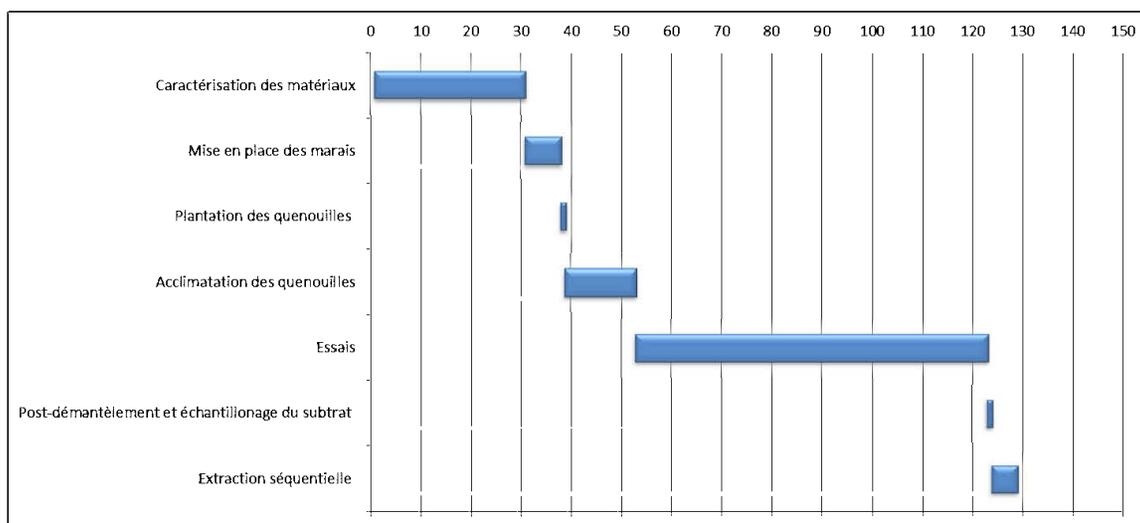


Figure 3-1 : Description des expérimentations dans le temps pour les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal respectivement

3.1 Mise en place des essais

Dans un premier temps, la récolte d'échantillons d'eau et de plantes sur différents sites miniers de l'Abitibi-Témiscamingue a d'abord été réalisée par le CTRI à l'été 2012. Des analyses de la qualité de l'eau de même que l'identification des plantes ont été faites. Ces investigations ont permis de démontrer que *Typha latifolia* est une espèce qui a la capacité de survivre dans un milieu acide et contaminé en métaux. En effet, cette espèce était dominante dans la totalité des sites observés. Les résultats de cette étude ne sont toutefois pas présentés dans le cadre de ce mémoire puisqu'ils appartiennent au CTRI.

Une fois le type de plantes sélectionné, la mise en place des marais verticaux sous-surfaciques a été réalisée. Trois marais plantés de même que deux témoins non plantés ont été aménagés dans des récipients en polypropylène (48 x 38 x 33 cm) pour une surface de 0,22 m² et un volume de 0,06 m³.

Les cellules expérimentales, au nombre de cinq, contenaient à la base, une couche d'agent neutralisant, soit de la pierre calcaire (2-3 cm, Hillview), recouverte d'un mélange de gravier de rivière (environ 12,5 mm de diamètre lavé, sans particules fines), d'une source de carbone organique (de la mousse de tourbe naturelle prélevée à Senneterre, région d'Abitibi, Québec) et d'engrais pour plantes hydrosolubles tout usage (Miracle-Gro N :P :K de 24 :8 :16).

L'alimentation en continu des marais était effectuée par le bas où se trouvait un tuyau qui était perforé et placé en serpentif, puis l'eau remontait ensuite par sortie par le haut du marais. Le milieu poreux était saturé en permanence afin de favoriser la croissance des BSR et la précipitation des métaux sous la forme de carbonates et de sulfures métalliques. Une schématisation de la configuration sous-surfacique à flux vertical est présentée à la figure 3.2.

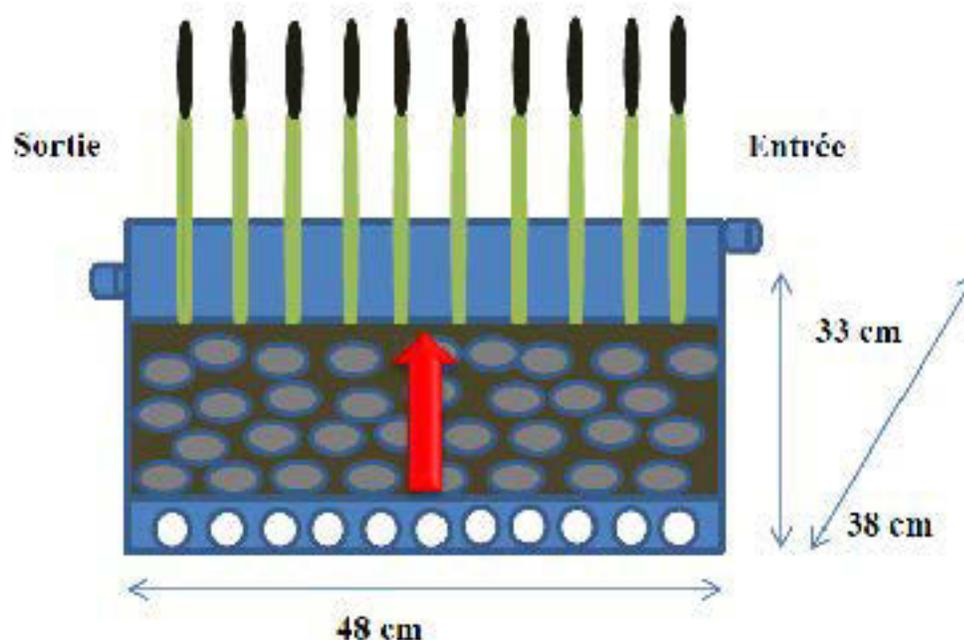


Figure 3-2 : Configuration expérimentale sous-surfacique à écoulement vertical.

Aussi, le choix des constituants du mélange réactif de même que leur quantité devaient permettre un écoulement adéquat de l'eau à l'intérieur du système. L'ajout d'un agent structurant, par exemple, va augmenter la conductivité hydraulique, contrairement à la matière organique, d'où la nécessité d'intégrer une bonne quantité de gravier au milieu poreux. En effet, la perméabilité du substrat doit être suffisamment élevée dans les marais sous-surfaciques à flux vertical pour que l'eau puisse se déplacer du bas vers le haut du système. Une caractérisation physico-chimique des différents matériaux utilisés a été accomplie; elle est présentée à la section 3.3.

Les matériaux ont été pesés à l'aide d'une balance analytique, posés sur une toile pour le quartage et mélangés 10 fois, à l'exception de la calcite, qui a été déposée directement au fond des cellules expérimentales (marais verticaux). Une fois les bacs remplis avec le mélange réactif, les *Typha latifolia* (quenouilles), âgées de quelques mois et provenant du Centre jardin du Lac Pelletier (Rouyn-Noranda, Québec), ont été plantés dans les marais épurateurs artificiels, à raison de 45 plants par marais pour une densité de $205/m^2$, à l'exception des témoins. Afin de favoriser l'acclimatation des plantes avant le début des essais, les cellules ont été alimentées en continu avec de l'eau du robinet pour une période de quatre semaines. Suivant cette période, les plantes se sont subitement affaïssées et asséchées en l'espace d'une semaine. Cet épisode a été précédé d'une

application de goudron à l'extérieur des marais et de silicone afin d'étanchéifier la sortie d'eau, ce qui pourrait expliquer la dégénérescence rapide des plantes. De plus, des températures avoisinant les 34 °C ont aussi été notées à cette même période dans la serre.

En conséquence, les mélanges ont été refaits selon la même procédure que celle décrite précédemment et d'autres quenouilles provenant cette fois-ci de la Pépinière rustique (localisée à Saint-Adolphe-d'Howard, dans les Laurentides, Québec), ont été plantées.

Les marais ont ensuite été alimentés en eau pour une période de deux semaines et non quatre due à une contrainte de temps. Similairement au premier essai, peu de temps suivant l'alimentation en DMA, les plantes sont mortes, peu à peu. Il est important de mentionner que le rhizome des quenouilles n'était pas ou très peu développé.

Ultérieurement, il a été décidé d'évaluer un autre type de sol de même qu'un écoulement de type surfacique à flux horizontal. Trois marais plantés et un témoin non planté ont été construits dans des récipients en polypropylène (48 x 38 x 33 cm) pour une surface de 0,22 m² et un volume de 0,06 m³.

Dans ces marais, l'agent neutralisant utilisé était de la chaux dolomitique (Coop Val-Nord, Ville-Marie, Québec), l'agent structural du sable sec bomix (0-4 mm, Daubois Inc, St-Léonard, Québec), la source de carbone organique était quant à elle formée de fumier (ferme bovine de la région d'Abitibi, Rouyn-Noranda, Québec) et de mousse de tourbe (tourbière de la région d'Abitibi, Senneterre, Québec). Aussi, une dernière tentative a été réalisée avec des quenouilles prélevées sur un terrain non contaminé par l'activité minière. Contrairement aux quenouilles achetées en serre, ces quenouilles ont survécu et même proliféré jusqu'à la fin du mois de novembre. L'écoulement de l'eau avait lieu principalement au-dessus de la surface du substrat, de façon horizontale, soit de l'entrée vers la sortie.

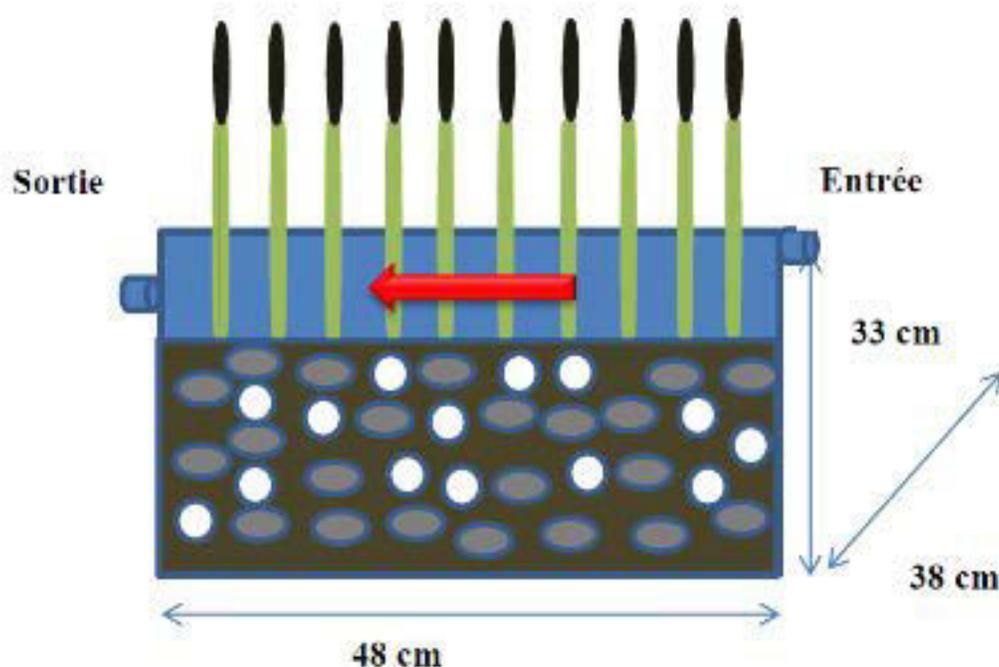


Figure 3-3 : Configuration expérimentale surfacique à écoulement horizontal.

Dans tous les cas, le débit était de 1,5 ml/min (en continu) pour un TRH de 10 jours et une hauteur d'eau d'environ 3-5 cm au-dessus du sol était maintenue afin d'avoir un milieu saturé. La température était maintenue à environ 22,5 °C le jour pour une photopériode de 16 h. La récolte des échantillons d'eau et les analyses physico-chimiques n'incluant pas la période d'acclimatation de deux semaines ont été réalisées sur une période de 98 et 70 jours pour les marais sous-surfaciques et surfaciques respectivement. Un résumé des caractéristiques des marais expérimentaux est présenté au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des marais expérimentaux

Configuration	Sous-surfacique à flux vertical	Surfacique à flux horizontal
Substrat	Gravier, pierre calcaire, tourbe, engrais	Sable, chaux dolomitique, tourbe, fumier bovin
Plantes	<i>Typha latifolia</i>	<i>Typha latifolia</i>
Réplicat	3 + 2 témoins non plantés	3 + 1 témoin non planté
Durée de l'essai	98 jours	70 jours
Superficie (m ²)	0,22	0,22

3.2 Alimentation des marais en DMA

Tous les marais ont été alimentés en continu au moyen d'une pompe péristaltique (Masterflex Peristaltic Pumps Cole/Parmer) préalablement calibrée. Le débit était de 1,5 ml/min pour un TRH de 10 jours. Les essais en colonne réalisés par Neculita *et al.* (2008) avec des TRH de 7,3 et 10 jours ont montré qu'un TRH plus long permet un meilleur traitement du DMA lorsque celui-ci est chargé en métaux, mais qu'il peut réduire de façon considérable la porosité et la perméabilité du mélange et, éventuellement, causé une baisse de l'efficacité du système (Potvin, 2009). Afin de reproduire les conditions de pH et des concentrations en métaux et en sulfates retrouvées dans un DMA, une solution synthétique a été préparée en laboratoire. La qualité moyenne du DMA synthétique à l'entrée des marais sur la durée des essais est présentée au tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Composition moyenne du DMA synthétique (mg/l, à exception du pH) utilisée dans les essais de laboratoire

Paramètres	Concentration mesurée (mg/l)	Produit chimique utilisé
pH	2,9-6,1	n/a
Eh (mV)	417 + 79,3	n/z
Fe	27,7+ 27,4	FeSO ₄ .7H ₂ O
Mn	5,6 + 6,7	MnSO ₄ .H ₂ O
Ni	0,4 + 0,5	NiSO ₄ .6H ₂ O
Zn	7,2 + 11,7	ZnSO ₄ .7H ₂ O
SO ₄ ²⁻	40, 4 + 68,5	Na ₂ SO ₄

3.2.1 Échantillonnage et analyses de l'eau

Au cours de l'étude, les paramètres physico-chimiques de l'eau à l'entrée et à la sortie ont été mesurés sur une base hebdomadaire. Ces analyses impliquaient la mesure du pH et du Eh de chaque marais, directement en laboratoire, en utilisant un pH mètre Hach HQ40d multi, selon la méthode 9040C. Des échantillons d'eau étaient aussi prélevés, avec une seringue de 10 ml, à la sortie de chaque système, de même que dans le bassin d'alimentation en DMA, pour une analyse des métaux. Les échantillons d'eau ont été filtrés (0,45 µm) et ensuite acidifiés avec de l'acide nitrique (HNO₃

70%), 2% v/v. Les échantillons (1 échantillon/marais) filtrés ont été analysés pour les concentrations totales en Fe, Mn, Ni et Zn par ICP-AES (Varian Vista AX CCD, Palo Alto model) à l'Institut national de la recherche scientifique (INRS), Québec.

3.2.2 Analyse ICP

L'analyse des métaux par ICP-AES a été réalisée dans le cadre de cette étude à l'entrée (affluent), à la sortie (effluent) et dans les solides. Les échantillons d'eaux acidifiés ont été analysés pour les éléments suivants : Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe total, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Se, Si et Zn. Cependant, les métaux d'intérêts dans le cadre de ce projet sont le Fe, le Mn, le Ni et le Zn. Des standards sont utilisés pour la calibration de l'appareil et des contrôles de qualité sont fréquemment réalisés. L'erreur est de l'ordre de 6%, les résultats sont donnés en mg/l et tiennent compte de la dilution survenue lors de l'acidification à 2 % v/v HNO₃. La limite de détection était de 390 µg /l pour le Fe, 0,6 µg/l pour le Mn, 4 µg/l pour le Ni et 8 µg/l pour le Zn.

La même méthode a été employée pour l'analyse des extraits liquides obtenus suite à l'extraction séquentielle et à la digestion acide (rapport HNO₃ à HCl de 7:1) des solides et des plantes. La SEP de même que la digestion acide assistée par micro-onde sont décrites à la section suivante. La digestion acide assistée par micro-ondes au moyen de récipients à haute pression est utilisée avant l'analyse des métaux par ICP-AES, pour contribuer à scinder les échantillons en leurs composantes de base.

3.3 Caractérisation des matériaux

À la suite de l'échantillonnage, tous les matériaux ont été réfrigérés à 4 °C avant d'être analysés. 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.

3.3.1 Caractérisation physico-chimique et bactériologique des matériaux constituants des marais

Les matériaux organiques et inorganiques ont été caractérisés dans le but de déterminer les paramètres physiques que sont le pH, le contenu en eau, la densité relative des grains, la CEC (substrats organiques seulement), la perte de feu, la porosité, la granulométrie et la conductivité hydraulique.

Pour le fumier et la tourbe, des analyses élémentaires (C, H, N et S total) de même qu'une analyse du ratio C/N et un décompte des BSR ont également été accomplis sur le solide. Pour l'extrait liquide (rapport solide : liquide de 1 : 10), une analyse du carbone organique dissous (COD) a aussi été réalisée.

Le pH a été mesuré à l'aide d'un multimètre (SevenMulti, Mettler Toledo muni d'une électrode Inlab Routine Pro) dans l'eau déminéralisée en utilisant un rapport solide : liquide de 1:10, selon la méthode D 4972-95a (ASTM, 1995). Pour la teneur en eau, l'échantillon est pesé et séché durant 24 h, dans une étuve (Heratherm de Thermo Scientific), à 105 °C. Le matériau sec est alors pesé et la teneur en eau massique est calculée (méthode ASTM, E 1756-08, 2008). Un pycnomètre à hélium (Micromeritics Accupyc 1330) a été employé pour mesurer la densité relative des grains des échantillons. La méthode utilisée pour évaluer la CEC consiste à saturer les sites d'échanges avec des ions sodium (solution d'acétate de sodium 1 N), puis de rincer avec de l'alcool isopropylique (Oudjehani et Zagury, 1999). L'échantillon est ensuite traité avec une solution d'acétate d'ammonium pour libérer les cations Na^+ et les analyser par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, Agilent Technologies Spectrometer 200 Series AA). Pour la perte de feu, les matériaux ont été calcinés pendant 16h à 375 °C dans un four Thermolyne Furnace type 30400 de Barnstead International (méthode MA. 1010-PAF 1.0. du CEAEQ, 2003). La porosité a été estimée par le volume de liquide permettant de saturer le solide, en considérant la densité unitaire. Une analyse granulométrique des différents matériaux organiques et inorganiques ajoutés au mélange réactif du marais a été réalisée avec une série de tamis à mailles carrées sur un échantillon sec représentatif du matériau conformément à la norme BNQ 2560-040. Le coefficient de perméabilité (aussi appelé conductivité hydraulique saturée, k_{sat}) a été évalué par des essais à l'aide d'un perméamètre à paroi rigide, à charge constante. La charge variable peut être employée lorsque les matériaux sont très peu perméables $< 10^{-4}$ cm/s.

L'essai de perméabilité a été réalisé conformément à la norme ASTM D2434 (ASTM, 2006) sur des échantillons humides de mélange réactif.

Un analyseur Perkin Elmer, 2400 Séries II, CHNS/O a été utilisé pour l'analyse élémentaire (C, H, N et S) et le ratio C/N est calculé à partir de ces données. Une estimation du carbone organique (équation quadratique et linéaire) a aussi été faite. Un dosage du COD, à partir d'un extrait liquide (solide liquide 1 :10) est chauffé à 680 °C (analyseur de carbone Shimadzu, modèle TOC 5050A)

et le dioxyde de carbone issu de la combustion combiné au carbone inorganique présent initialement dans l'échantillon est alors purgé par le gaz vecteur (air ou O₂), puis transféré à l'aide de ce même gaz vecteur vers le détecteur infra rouge.

Le dénombrement des BSR a été réalisé avec un test de BART (Biological Activity Reaction Test) de HACH. Ce test permet à partir d'un échantillon humide de sol de confirmer la présence de BSR et d'en déterminer leur abondance en 2-8 jours d'incubation à température de la pièce.

Aussi, les composants des mélanges réactifs ont subi une digestion dans HNO₃, Br₂, HCl, et HF afin de déterminer leur teneur en métaux. L'extrait liquide résultant de ce traitement a été analysé par ICP-AES et les résultats sont présentés au tableau 4.3.

3.4 Caractérisation des mélanges réactifs

3.4.1 Caractérisation physiques et bactériologiques

Complémentairement à la caractérisation des différents matériaux, une caractérisation physique des mélanges réactifs a aussi été réalisée. La teneur en eau, la porosité, la granulométrie et la conductivité hydraulique saturée ont été déterminés selon les mêmes procédures opérationnelles que celles décrites précédemment pour les matériaux constituant le mélange réactif (tableau 4.4).

3.4.2 Échantillonnage et analyses des sédiments

Des échantillons du mélange réactif ont été prélevés dans chacun des marais à la surface (0-5 cm) et plus en profondeur, au milieu (15 cm, pour les marais sous-surfaciques seulement). Les sédiments récoltés ont été conservés au congélateur à -14 °C.

Une partie des sédiments récoltés a été homogénéisée par quartage (mélange 10 fois) pour les marais verticaux et horizontaux et selon la présence ou non de végétaux (4 échantillons au total) pour l'analyse de la spéciation/fractionnement des métaux par extraction séquentielle.

Pour l'analyse des métaux totaux, les sédiments ont été pesés (Mettler Toledo, XS104), séchés durant 24 h, dans une étuve à 60 °C, et la teneur en eau massique a été ensuite calculée (méthode ASTM D2216-98, 2006). Par la suite, les échantillons ont été conservés dans des sacs de plastique au dessiccateur.

3.4.3 Analyse des métaux totaux

Pour l'analyse de la concentration en métaux totaux (Fe, Mn, Ni, Zn) des échantillons de 0,200 g de sol séché ont subi une digestion acide assistée par micro-onde (Multiwave 3000) avec un mélange de HNO₃:HCl (7:1), et ce, pour chaque configuration plantée et non plantée. L'extrait liquide obtenu a été utilisé pour l'analyse des métaux par ICP-AES.

3.4.4 Procédure d'extraction séquentielle (SEP)

Tel que présenté dans le chapitre de revue de littérature, la SEP est un outil important et largement utilisé pour obtenir de l'information sur la mobilité potentielle d'éléments toxiques dans l'environnement (Bacon et Davidson, 2008; Okoro *et al.*, 2012). Afin de déterminer la stabilité des composés métalliques présents dans le mélange réactif des marais, une SEP a été réalisée. La SEP proposée par Jong et Parry (2004) a été employée dans cette étude qui est essentiellement basée sur la méthode classique développée par Tessier *et al.* (1979).

Pour la SEP, 1 g de solide humide a été pesé dans des tubes à centrifugation de 50 ml en polypropylène et ce pour chaque configuration d'écoulement (les marais plantés et non plantés), en triplicata, pour un total de 12 échantillons.

Les six étapes de la SEP ont été réalisées dans le but d'évaluer la proportion des quatre métaux (Fe, Mn, Ni, Zn) en six fractions définies soit : soluble, échangeable, lié aux carbonates, lié aux oxydes, lié à la matière organique et aux sulfures, et résiduelle. L'extraction a été réalisée à la température ambiante, à l'exception des dernières deux fractions, dans des conditions de plus en plus agressives, sur le même échantillon, dans l'objectif de simuler le devenir des métaux si les conditions environnementales changent dans le temps. Les conditions opératoires de l'extraction pour la séparation des fractions étaient les suivantes :

1. Fraction 1 (F1) - soluble : 1 g de solide humide est extrait avec 15 ml d'eau déionisée;
2. Fraction 2 (F2) - échangeable : le résidu de l'étape précédente est extrait avec 8 ml de MgCl₂ (1 M, pH 7,0) pendant une heure;
3. Fraction 3 (F3) - liée aux carbonates ou soluble dans l'acide : le résidu est extrait avec 8 ml de NaOAc (1 M, pH 5) sous agitation pendant 5 heures;

4. Fraction 4 (F4) - réductible ou liée aux oxydes Fe-Mn : le résidu est extrait avec 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,04 M) dans 25 % (v/v) d'acide acétique (96 \pm 3 %) en agitant occasionnellement pendant 6 heures;
5. Fraction 5 (F5) - oxydable ou liée à la matière organique et aux sulfures : le résidu est extrait avec 3 ml de HNO_3 (0,02 M) et 5 ml de H_2O_2 (30 %) ajusté à un pH de 2,0 avec du HNO_3 . Le mélange est ensuite chauffé 85 \pm 2 °C pendant 3 heures en agitant quelquefois. Après refroidissement, 5 ml de NH_4OAc (3,2 M) dans 20 % (v/v) de HNO_3 (70 %) est ajouté. Le mélange est dilué à 20 ml avec de l'eau déionisée et agité continuellement pendant 0,5 h.
6. Fraction 6 (F6) - résiduelle : le résidu est extrait de la même façon que pour l'analyse des métaux totaux (digestion acide avec HNO_3 et HCl assistée par micro-onde).

Entre chaque extraction, le surnageant est séparé de la phase résiduelle solide par centrifugation (Thermo Scientific Sorvall ST-16) à 1000 rpm pour 30 minutes. Le surnageant est ensuite récupéré et filtré avec un filtre de 0,45 μm puis déposé dans un tube de 50 ml à 4 °C. Le résidu restant est rincé avec 8 ml d'eau déionisée et agité pendant 10 minutes puis centrifugé de nouveau, et ce, à deux reprises. Chaque fois, l'extrait obtenu est mélangé à l'extrait principal et conservé à 4 °C avant d'être analysé pour la concentration en métaux par ICP-AES selon la méthode décrite précédemment.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Évaluation du pH à la sortie des marais

L'évolution du pH dans le temps est présentée à la figure 4-1. Le pH à l'entrée des marais variait de 2,9-6,1, alors qu'à la sortie il était de 7,3-8,5, dans les marais ayant un écoulement vertical sous-surfacique plantés, et de 7,8-8,9, dans les témoins sans plantes. Dans les systèmes à écoulement horizontal, le pH se situait entre 6,8-7,5, à la sortie pour les marais avec quenouilles, et de 7,0-7,9, pour celui sans quenouilles.

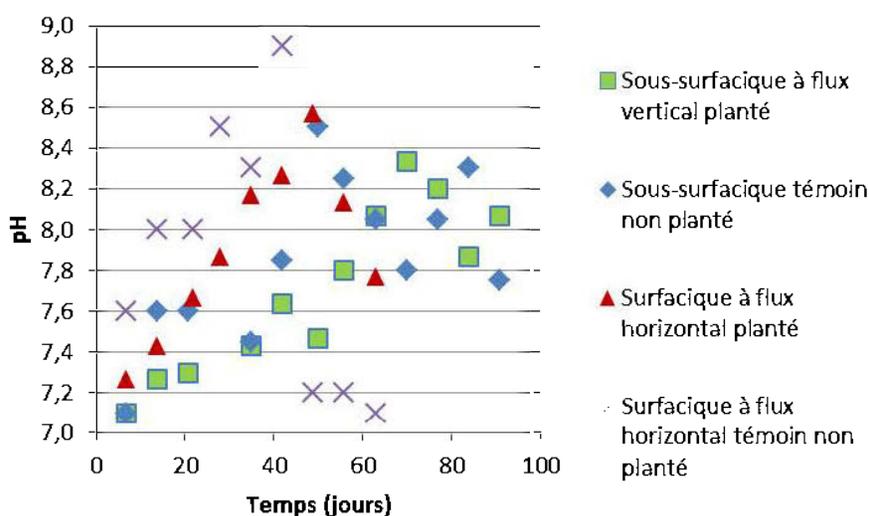


Figure 4-1 : Évolution du pH dans le temps pour les marais dans les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal

Les valeurs de pH obtenues au cours de cet essai montrent que les marais ont la capacité de traiter une eau acide chargée en métaux, et ce, indépendamment de la présence et/ou de l'absence de végétaux, du substrat et du sens de l'écoulement. Des résultats similaires ont été observés dans une étude basée sur le traitement en laboratoire d'un DMA chargé en métaux lourds (Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Ni et Mn) par marais filtrant (Sheoran, 2007). Pour des valeurs de pH à l'entrée variant entre 2,9 à 3,3, les valeurs mesurées à la sortie varient de 7,1 à 7,7. Un des processus pouvant être à l'origine de l'augmentation du pH des eaux acides traitées, surtout au début du traitement, est la dissolution des carbonates contenus dans le substrat (Mayes *et al.*, 2008). En effet, l'ajout de minéraux neutralisants dans les marais s'avère essentiel puisqu'il permet de neutraliser l'acidité,

d'augmenter le pH et l'alcalinité ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$), ainsi que la concentration en Ca^{2+} de l'effluent (Cravotta et Trahan, 1999).

Une fois les conditions appropriées pour les BSR installées (ex. $\text{pH} > 5$, $\text{Eh} < -100$ mV etc.), l'augmentation du pH peut aussi être le résultat de la réduction des hydroxydes de Fe (réaction qui consomme H^+) ou encore de la sulfato-réduction, en présence des bactéries (Neculita, 2008; Mayes *et al.*, 2008).

Dans le cadre de la présente étude, les valeurs acquises pour le potentiel redox ne sont pas représentatives d'un milieu réducteur, avec des mesures positives variant entre 44 à 125 mV pour l'ensemble des marais. Par contre, il faut considérer le fait que ces mesures ont été prises à la surface des marais, où l'oxygénation est à son maximum. Il est donc raisonnable de supposer que les conditions peuvent être plus réductrices dans les couches profondes du marais, bien que les racines des plantes puissent contribuer à un apport d'oxygène au niveau de la rhizosphère réduisant ainsi la réduction des sulfates.

De plus, la spéciation des métaux est aussi significativement influencée par le pH et le potentiel redox (Marchand *et al.*, 2010; Péres-Esteban *et al.*, 2014). Les métaux tels que le Fe, l'Al, et le Mn retrouvés dans les eaux acides ont tendance à précipiter rapidement lorsque le DMA est neutralisé (Lee et Scholz, 2006). La précipitation de ces métaux sous la forme d'hydroxydes permet, en même temps, l'enlèvement par coprécipitation d'autres métaux lourds et leur immobilisation dans les sédiments du marais (Marchand *et al.*, 2010). Enfin, il est important de noter que la solubilité minimale varie en fonction du pH affectant ainsi l'efficacité à laquelle les métaux précipitent (Lee *et al.*, 2006; Péres-Esteban *et al.*, 2014).

À noter que la spéciation et le fractionnement des métaux seront abordés à la section suivante.

Les métaux sont faiblement solubles en conditions alcalines ($\text{pH} = 8,0$), mais cette solubilité est plus importante en milieu légèrement acide ($\text{pH} = 5,0$) et augmente drastiquement lorsque le pH atteint des valeurs inférieures à 3,3 (Morgan et Lahav, 2007). Sous les mêmes conditions de pH, il a aussi été observé que la solubilité des métaux augmente lorsque le potentiel redox diminue. De manière générale, des conditions acides et réductrices permettraient une solubilisation des métaux et l'effet du pH serait plus marqué (Chuan *et al.*, 1995).

Dans le cas des marais filtrants, le maintien d'un pH se rapprochant de la neutralité va favoriser la précipitation des métaux, réduisant ainsi leur biodisponibilité et par le fait même leur toxicité et le transfert vers d'autres écosystèmes (Marchand *et al.*, 2010; Pères-Esteban *et al.*, 2014).

Par exemple, une production insuffisante d'alcalinité pour tamponner l'acidité produite par l'hydrolyse du fer ferrique peut amener à une baisse du pH et, subséquemment, peut entraîner la solubilisation des métaux. Aussi, à $\text{pH} < 3$, l'hydrolyse de l'ion fer ferrique en oxyhydroxyde est plus lente, et ce processus à médiation biologique devient particulièrement difficile à des $\text{pH} < 5$ où l'activité bactérienne et la performance des plantes sont limitées (Mayes *et al.*, 2009).

De plus, le pH est un facteur important régissant l'adsorption des métaux sur les surfaces solides et la formation de complexes stables avec la matière organique (acide humique), laquelle fournit un grand nombre de groupements fonctionnels (p. ex. carboxyles, hydroxyles, phénoliques) qui ont une forte affinité pour les métaux. Il est vrai que ces processus dépendent aussi de la force ionique, du potentiel d'oxydo-réduction, des cations dominants et du type et le degré de maturité de la matière organique du sol, mais le pH demeure le facteur déterminant (Park *et al.*, 2011).

Finalement, l'activité des BSR est influencée par le pH et ces bactéries colonisent généralement des milieux ayant un pH neutre bien qu'elles aient été observées dans des conditions acides ($\text{pH} 3-4$) où leur activité devient alors beaucoup plus lente. De plus, les BSR ont la capacité de contrôler le pH de leur milieu environnant en générant de l'alcalinité (Lizama *et al.*, 2011).

4.2 Évaluation des sulfates à la sortie des marais

En plus du pH, la concentration en SO_4^{2-} a également été suivie au cours de l'essai et les valeurs mesurées sont présentées à la figure 4-2. Dans l'ensemble des marais, la concentration en SO_4^{2-} est demeurée plus élevée à l'effluent qu'à l'affluent. Dans les marais sous-surfaciques plantés, les valeurs minimales et maximales (67-393 mg/l) sont moins élevées que dans les systèmes non plantés (119-551 mg/l). Pour la configuration surfacique à écoulement horizontal, les marais plantés montrent également des valeurs plus faibles (114-612 mg/l) par rapport au marais témoin non planté (266-612 mg/l).

Les concentrations plus élevées à l'effluent sont dues à un relargage de SO_4^{2-} par les matériaux utilisés (Neculita, 2008; Potvin, 2009, Genty, 2012) dus au fait qu'il y a une diminution dans le temps couplés à une consommation par les BSR, qui ont proliféré. En effet, au tableau 4-3, il est

possible de constater que le fumier et la chaux dolomitique contiennent du SO_4^{2-} . Cette diminution n'est toutefois pas observée pour la configuration surfacique non plantée (figure 4-2).

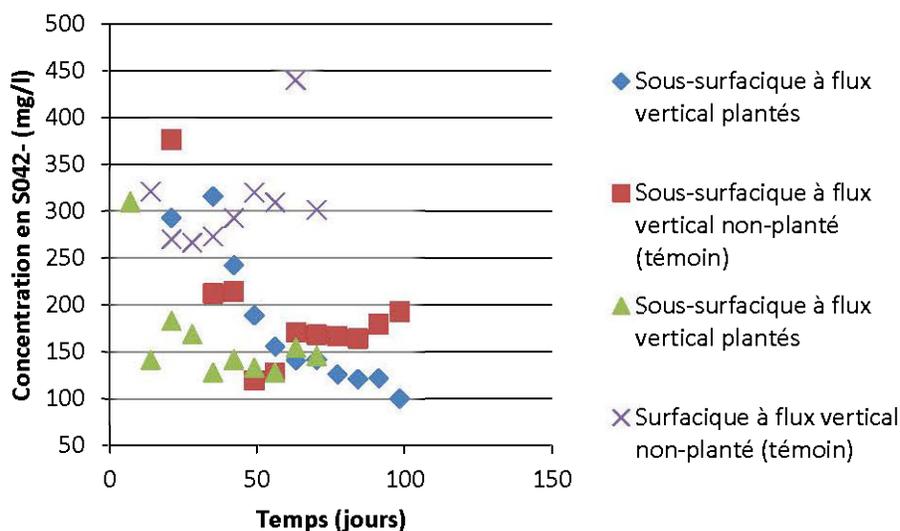


Figure 4-2 : Évolution moyenne du SO_4^{2-} dans le temps pour les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal plantés et non plantés

4.3 Caractérisation des matériaux composant les marais

4.3.1 Caractérisation physico-chimique et bactériologique des matériaux constituants les marais

Au niveau des paramètres physiques, le fumier présente un pH basique (8,2), tandis que la tourbe est nettement acide (pH 4,1). De par ses groupements polaires, la CEC de la tourbe est deux fois plus élevée que celle du fumier. Une grande CEC va favoriser le phénomène de sorption à la surface de la matière organique (MO) et des sédiments par échange ionique (Genty, 2012). La tourbe contient également plus de MO (perte au feu 97,62%) puisqu'elle est composée majoritairement de lignine et de cellulose. Selon Giroux et Audesse (2004), il est possible d'évaluer la teneur en carbone des amendements organiques seulement à partir de la teneur en MO obtenue avec la perte au feu en appliquant un facteur de 2,0 (rapport MO/C). La valeur évaluée serait de $97,2/2,0$ soit de 48,6 %.

Les deux matériaux sont similaires quant au taux d'humidité et à la porosité. L'analyse de la granulométrie du fumier démontre une grosseur de grain D_{10} de 5 mm pour le fumier et de 0,15

pour la tourbe, ainsi qu'un coefficient d'uniformité ($C_u = D_{60}/D_{10}$) de 0,60 et 6,0, respectivement (voir annexe E). Cette valeur varie de 1 à plus de 200 et plus le C_u est près de 1, plus la granulométrie est serrée. Inversement, lorsque le C_u est grand, la granulométrie est qualifiée d'étalée. En général, les grains grossiers ont une capacité d'adsorption plus faible que les grains fins. Les sols ayant des particules plus petites auront une plus grande surface de contact et seront plus réactives et efficaces dans l'adsorption des métaux (Bradl, 2004). Les valeurs de k_{sat} étaient légèrement plus faibles pour la tourbe ($3,10 \times 10^{-2}$ cm/s) que pour le fumier ($7,4 \times 10^{-1}$ cm/s), pour une porosité comparable (0,50-0,58). En effet, une faible granulométrie amènera de plus petits pores, ce qui réduira la conductivité hydraulique du mélange. Aussi, en fonction des sources de carbones utilisées, la perméabilité du mélange va varier grandement. La k_{sat} du système de traitement peut être augmentée par l'ajout de sable grossier et de gravier (Potvin, 2009). Du point de vue de la composition chimique élémentaire (C, N, H, S), les valeurs mesurées sont semblables (près de 5%) à l'exception du C qui est de 50,4% pour la tourbe et 40% pour le fumier. Le ratio C/N est ainsi plus faible pour le fumier qui détient une concentration en COD (78 mg/l) supérieure à la tourbe (55 mg/l). Une population plus nombreuse des BSR a été dénombrée dans le fumier ($1,07 \times 10^8$ cell/100 ml) par rapport à la tourbe (<13 cell/100ml). Ces premiers peuvent constituer une source de BSR dans les futurs marais expérimentaux. L'ensemble de ces données est présenté au tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des matériaux organiques constituant le mélange réactif des marais

Caractérisation	Fumier			Tourbe		
Paramètres physiques						
pH	8,2			4,1		
Humidité (%)	72			67		
CEC (méq/100mg)	125			259		
Perte au feu (%)	74,7			97,6		
Densité apparence (g/ml)	0,51			0,24		
Porosité	0,50			0,58		
Granulométrie D_{10} D_{50} D_{90}	5	3	15	0,1 5	0,9 0	5

Tableau 4.1 Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des matériaux organiques constituant le mélange réactif des marais (suite)

Caractérisation	Fumier	Tourbe
Éléments (% massique)		
C	40,0	50,4
N	4,8	4,2
H	4,8	5,3
S	<LD	<LD
Paramètres de biodégradation (% massique)		
Rapport C/N	8,3	11,9
Analyses de l'extrait liquide (ratio solide liquide (1 :10))		
Carbone organique dissous - COD (mg/l)	78	55
Décompte microbien dans le solide (cellules/100 ml)		
Bactéries sulfato-réductrices (BSR)	1,1 x 10 ⁸	<13

Les matériaux inorganiques constituant le mélange réactif ont aussi fait l'objet d'une caractérisation physique (tableau 4.2). Une analyse des métaux a également été faite (tableau 4.3). Le pH pour l'ensemble des matériaux se situe entre 6,9 et 9,4 pour le sable, la pierre calcaire et la chaux dolomitique. Les taux d'humidité sont relativement faibles (< 8%). Le diamètre effectif, la porosité et la conductivité hydraulique ont également été mesurés en plus de la perte au feu. La porosité varie entre 0,43 à 0,45 pour le sable, le gravier, la pierre calcaire et la chaux dolomitique. La k_{sat} a seulement été mesurée pour le sable ($6,10 \times 10^{-1}$ cm/s) et la pierre calcaire ($1,83 \times 10^{-1}$ cm/s), la chaux dolomitique étant imperméable. En effet, l'ajout d'eau à la chaux dolomitique a entraîné la formation d'une pâte imperméable. Le diamètre effectif (D_{10}) se situe entre 0,5 et 0,35 pour les différents matériaux inorganiques. Toutefois pour le gravier, la granulométrie est supérieure à 12,5 mm de diamètre, ce qui correspond à la plus grande grosseur de mailles disponibles en laboratoire.

Tableau 4.2 : Caractéristiques physicochimiques des matériaux inorganiques constituant le mélange réactif des marais

Paramètres physiques	Matière inorganique									
	Sable			Gravier	Pierre calcaire			Chaux dolomitique		
pH	6,9			n/a	8,2			9,4		
Humidité (%)	<0,1			<0,1	<0,1			8		
Perte au feu (%)	0,1			n/a	0,0			4,8		
Porosité	0,43			0,45	0,45			0,45		
Granulométrie D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀ mm	0,5	0,84	1,70	>12,5	0,35	15	20	0,35	2,00	3,50
Conductivité hydraulique (cm/s)	6,10 x 10 ⁻¹			n/a	1,83 x 10 ¹			imperméable		

Tableau 4.3 : Analyse des métaux (% p/p) dans les matériaux composants le mélange réactif

Métal	Matériaux organiques		Matériaux inorganiques			
	Fumier	Tourbe	Sable	Gravier	Pierre	Chaux
Al	0,240	0,136	0,079	7,8 x 10 ³	0,010	0,197
As	<LD	<LD	<LD	2,2	<LD	<LD
Ba	0,005	0,003	0,002	35,0	0,002	0,002
Ca	0,701	0,176	0,007	1,18 x 10 ⁵	38,42	27,03
Cl	<LD	<LD	<LD	n/a	0,042	0,049
Cr	0,001	<LD	<LD	7,3	<LD	<LD
Cu	0,003	<LD	<LD	8	<LD	<LD
Fe	0,140	0,067	0,089	1,67 x 10 ⁴	0,128	0,230
K	<LD	<LD	0,266	2,13 x 10 ³	<LD	0,212
Mg	0,457	0,032	0,002	3,57 x 10 ⁴	1,224	5,847
Mn	0,037	0,002	<LD	669	0,017	0,013
Na	<LD	<LD	<LD	737	<LD	0,662
Ni	<LD	<LD	<LD	4,3	<LD	0,023
Si	0,000	0,000	0,676	721	0,676	0,86
Stot	0,402	0,154	<LD	n/a	<LD	0,817
So ₄ ⁻²	1,205	0,463	0,012	n/a	0,0894	2,451
Sn	4,922	0,297	0,233	n/a	0,233	0,15
Ti	0,014	0,008	0,003	741	0,003	0,012
Zn	0,010	0,001	0,002	23,9	0,002	0,012

Tableau 4.4 : Caractéristiques physiques des mélanges contenus dans les marais

Paramètres physiques	Marais sous surfacique à écoulement vertical	Marais surfacique à écoulement horizontal
Humidité (%)	16	58
Porosité	0,40	0,40
Granulométrie D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀ mm	Granulométrie très variable, de l'ordre de 0,30 à 12,5 mm	27% des grains sont plus petits que 0,074 mm
Conductivité hydraulique (cm/s)	$4,0 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-4}$

Un aspect important se déroulant dans la rhizosphère est l'interaction entre les racines/rhizomes et la matrice du sol, qui représente le support principal des plantes et les biofilms. De plus, la matrice du sol a un rôle décisif dans le déroulement des processus hydrauliques. La composition chimique et physique du sol tel que la granulométrie, l'espace interstitiel, la grosseur effective des grains, le degré d'irrégularité et le coefficient de perméabilité sont des facteurs primordiaux qui influencent l'efficacité de traitement du système (Stottmeister *et al.*, 2003). Cependant, il semble que le principal paramètre influençant l'hydraulique du système soit la granulométrie. Les propriétés du substrat, D₁₀, D₆₀ et le coefficient d'uniformité sont très importants dans la sélection du substrat. La grosseur effective des grains devrait être $0,2 < D_{10} < 1,2$ mm avec un coefficient d'uniformité $3 < D_{60}/D_{10} < 6$ pour une k_{sat} de 10^{-3} à 10^{-4} cm/s (United Nations Human Settlements Programme, 2008; MDDEP, 2010). En ce qui concerne la granulométrie du substrat composant les marais verticaux, le diamètre des grains en millimètre est très variable (0,30-12,5 mm) et 50% du substrat à une grosseur de grain supérieure à 12,5 mm. Pour les marais horizontaux, 27% du substrat est plus petit que 0,074 mm. Pour la k_{sat} , elle est de $4,0 \times 10^{-2}$ cm/s et $8,8 \times 10^{-4}$ cm/s, respectivement pour les marais verticaux et horizontaux. Les valeurs semblent indiquer que les mélanges réactifs ont une conductivité hydraulique suffisante pour permettre l'écoulement des eaux contaminées sous la surface, sans qu'il n'y ait de problèmes d'accumulation d'eau, d'écoulement préférentiel et de ravinement en surface, susceptibles d'entraîner une baisse de rendement. De même, une compaction moindre dans les marais expérimentaux par rapport au perméamètre va causer une

augmentation de la perméabilité hydraulique. La porosité quant à elle, qui doit se situer entre 0,30 et 0,45, était de 0,4 pour les deux mélanges (MDDEP, 2010).

4.4 Efficacité d'enlèvement des métaux

Globalement, les résultats obtenus en laboratoire démontrent que pour cette étude, les marais filtrants se sont avérés efficaces pour traiter adéquatement un DMA chargé en métaux, tels que le Fe et le Zn (tableaux 4.5 et 4.6). Les marais à écoulement vertical sous-surfacique démontraient une capacité de rétention des métaux légèrement plus élevée que ceux à écoulement horizontal surfacique. Il en va de même pour les cellules expérimentales ayant des quenouilles. Aussi, l'enlèvement du Ni était très variable suivant les différents systèmes, alors que le traitement du Mn s'avérait faible, exception faite de la configuration verticale plantée. Les résultats de la rétention des métaux et du taux de traitement sont présentés au tableau 4.5 et 4.6 de même que les concentrations en métaux à l'affluent au tableau 4.7. Plus spécifiquement, la concentration en Fe après traitement du DMA synthétique (27,7 mg/l) par les marais verticaux était en moyenne de 0,58 mg/l, à l'effluent avec plantes, et de 3,05 mg/l, sans plantes. Le tableau 4.5 montre que les concentrations en Fe à la sortie varient de 0,00 à 1,95 mg/l pour les marais avec quenouilles et de 0,00 à 6,11 pour ceux sans quenouilles et qu'ils ont une moyenne de rétention du Fe de 97,9 % et 89,0% et un taux de traitement de 265,8 et 241,5 mg/m²/j, respectivement.

L'efficacité de traitement du Fe par les marais horizontaux est légèrement inférieure, avec une concentration moyenne en Fe à la sortie de 4,39 mg/l, pour les marais plantés, et 4,98 mg/l, pour le témoin non planté.

Tableau 4.5 : Concentration moyenne, minimale et maximale (mg/l) de Fe, de Mn, de Ni et de Zn de l'eau traitée des marais verticaux plantés et témoins non plantés

Métal	Fe	Mn	Ni	Zn
Concentration moyenne, marais vertical planté	0,58 ± 0,71	1,20 ± 0,75	0,05 ± 0,04	0,26 ± 0,15
Min	0,00	0,36	0,00	0,02
Max	1,95	2,75	0,13	0,67
% rétention	97,9	78,4	88,7	96,3
Taux de traitement mg/m ² /j	265,8	42,8	3,7	67,9
Concentration moyenne, marais vertical non planté	3,05 ± 1,80	3,67 ± 2,76	0,24 ± 0,17	0,34 ± 0,13
Min	0,00	0,35	0,04	0,15
Max	6,11	8,15	0,53	0,60
% rétention	89,0	34,0	43,8	95,1
Taux de traitement mg/m ² /j	241,5	18,6	1,8	67,1

Tableau 4.6 : Concentration moyenne, minimale et maximale en mg/l de Fe, Mn, Ni et de Zn de l'eau traitée des marais horizontaux plantés et un témoin non planté

Métal	Fe	Mn	Ni	Zn
Concentration moyenne, marais horizontal planté	4,39 ± 3,13	5,08 ± 2,22	0,27 ± 0,10	0,31 ± 0,13
Min	1,34	0,11	0,00	0,12
Max	13,5	8,94	0,40	0,66
% rétention	84,1	8,60	38,0	95,8
Taux de traitement mg/m ² /j	228	4,70	1,60	67,5
Concentration moyenne, marais horizontal non planté	4,98 ± 2,05	8,18 ± 2,39	0,61 ± 0,19	0,72 ± 0,30
Min	4,16	2,52	0,19	0,20
Max	7,88	10,5	0,83	1,39
% rétention	82,0	-47,1	-42,1	90,0
Taux de traitement mg/m ² /j	222,0	-25,7	-1,8	63,5

Tableau 4.7 : Concentrations moyenne, minimale et maximale (mg/l) de Fe, de Mn, de Ni et de Zn du DMA à l’affluent

Métal	Affluent	Min	Max	Écart-type
Fe	27,7	0,0	71,0	27,4
Mn	5,6	0,0	15,0	6,7
Ni	0,4	0,0	1,1	0,5
Zn	7,2	0,2	32,5	11,8

Le tableau 4.6 indique que les valeurs à l’effluent sont variables (1,34- 13,5 et 4,16-7,88 mg/l) et que le pourcentage de rétention moyen est tout de même de 84,1 %, pour les marais plantés, et 82,0 %, pour le témoin. De plus, le taux de traitement s’élève à 228 et 223 mg/m²/j pour les marais horizontaux avec et sans végétation, respectivement. Cela étant dit, les résultats soutirés pour les deux substrats et les deux configurations avec et sans plantes ont démontré une efficacité de traitement du Fe de jusqu’à près de 99 %, ce qui concorde avec les résultats rapportés dans la littérature qui témoignent de la capacité de rétention de ce métal par les marais (Ye *et al.*, 2001; Sheoran, 2007; Maine *et al.*, 2006; Maine *et al.*, 2009; USEPA, 2014). D’ailleurs, dans une étude sur la rétention de plusieurs métaux et métalloïdes (Al, As, Cd, Cr, Cu, Ti et V) présents dans le DMA traité au moyen des biofiltres passifs, c’est le Fe qui a été le mieux retenu (Caraballo *et al.*, 2011).

Similairement, les résultats acquis pour le Zn montrent que les marais expérimentaux avaient la capacité de retenir ce métal. La concentration moyenne en Zn mesurée après traitement par les marais verticaux était de 0,26 et 0,34 mg/l pour les cellules expérimentales avec et sans *T. latifolia*, pour une valeur moyenne de 7,2 mg/l à l’affluent. Des concentrations minimales (0,22 et 0,15 mg/l) et maximales (0,67 et 0,60 mg/l) ont été mesurées à la sortie des marais, avec et sans plantes.

Toujours pour les marais verticaux, la rétention du Zn était de 96,3 et 95,1 %, et un taux de traitement de 67,5 mg/m²/j et 67,1 mg/m²/j ont été calculés, pour les marais plantés et le témoin non planté, respectivement.

Les valeurs mesurées à la sortie des marais horizontaux plantés sont similaires, avec une concentration moyenne de 0,31 mg/l, pour une concentration minimale de 0,12 mg/l et maximale

de 0,66 mg/l. Le pourcentage de rétention pour ce métal est de 95,8 % et le taux de traitement est de 67,5 mg/m²/j.

Par contre, les concentrations provenant du marais horizontal non planté sont légèrement supérieures, avec une valeur moyenne à 0,72 mg/l, minimale à 0,20 mg/l et maximale à 1,39 mg/l. Cependant, la majeure partie du Zn (90 %) est retenue par le système de traitement et le taux de traitement est de 63,5 mg/m²/j. Dans la littérature, la rétention du Zn varie entre 75% (Pérez-Estéban *et al.*, 2014) et 86 % (Sheoran, 2007).

Dans la présente étude, la présence de plantes semble favoriser la rétention du Fe et du Zn et ce, tant pour les marais verticaux que horizontaux. Cependant, les taux de traitement révèlent que cette disparité est infime. L'enlèvement des métaux par les végétaux sera discuté ultérieurement.

De même, la différence entre les deux configurations pourrait être causée par la surface de contact, qui est plus faible dans les marais à écoulement horizontal surfacique par rapport aux marais filtrants sous-surfaciques à flux vertical, bien que cette différence soit négligeable (Goulet, 2001). Aussi, comme des substrats différents ont été utilisés, il devient difficile de comparer l'efficacité de traitement des deux configurations.

La forte rétention du Fe et du Zn dans les marais est possiblement favorisée par une augmentation du pH (> 7) puisque la spéciation des métaux est grandement affectée par ce facteur, de même que le potentiel redox du milieu environnant (Caraballo *et al.*, 2011). Selon Reddy et Delaune (2008), le potentiel redox varie grandement d'un système à l'autre et à l'intérieur même d'un marais. Par exemple, la couche aérobie qui se trouve à l'interface sol-eau est créée par une faible diffusion de l'oxygène, ce qui favorise l'oxydation des métaux. Les couches sous-jacentes, moins riches en oxygène, peuvent donc permettre la réduction des métaux, tels que le Fe³⁺.

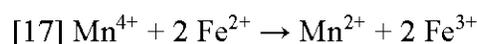
Contrairement au Fe et au Zn, la rétention du Mn dans les marais est très variable, voire négligeable dans certains cas. Il convient de noter que le Mn est parmi les métaux les plus difficiles à enlever en raison de la complexité des interactions qui régissent sa solubilité (Karathanasis *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2012). Ainsi, les concentrations moyennes du Mn à l'effluent sont de 1,20 mg/l et 3,67 mg/l pour des valeurs minimales et maximales de 0,36-2,75 mg/l et de 2,52-10,46 mg/l, dans les marais sous-surfaciques plantés et témoins non plantés, respectivement. Aussi, seuls les marais à écoulement vertical plantés ont montré une réduction notable, avec 78,4 % contre 34 % dans les

cellules expérimentales sans végétaux, pour un taux de traitement de 42,8 et 18,6 mg/m²/j (tableau 4.5).

Pour la configuration horizontale plantée et non plantée, les valeurs moyennes à la sortie sont de 5,08 mg/l (0,11-8,94) et de 8,18 (2,52-10,4) pour un pourcentage de rétention de 8,6 et -47,1 % et un taux de traitement de 4,70 et -25,7 mg/m²/j (tableau 4.6).

Selon la littérature, la rétention des métaux tels que le Mn est souvent problématique et un pH > 8 est exigé pour l'oxydation abiotique du Mn (II) en Mn (IV), insoluble, et la formation des hydroxydes et des carbonates, également moins solubles. En effet, des tests en lot réalisés par Zagury *et al.* (2006) ont reporté un enlèvement rapide de Mn sous la forme MnCO₃ (concentration initiale de 14 mg/l Mn, pH ≈ 8).

La cinétique d'oxydation du Mn est lente, et des réactions parallèles comme l'oxydation du Fe (II) en Fe (III) ou de la matière organique peuvent consommer l'O₂ disponible. Par conséquent, un enlèvement du fer au préalable est nécessaire à l'optimisation du traitement (Sylva *et al.*, 2010). Aussi, en présence du Mn (IV), le Fe (II) peut s'oxyder en Fe (III), et la dissolution réductrice du Mn, qui agit ainsi comme accepteur d'électrons, selon l'équation suivante :



Donc, tous les complexes de Mn en contact avec cet ion ferreux peuvent se remobiliser et être réintroduits dans l'eau (Edwards, 2008).

Bien qu'il y ait eu une rétention du Ni pour tous les marais, hormis les horizontaux non plantés, l'accumulation de ce métal dans les systèmes était très variable. Ainsi, pour les systèmes verticaux plantés et non plantés, des valeurs de 0,05 et 0,24 mg/l ont été obtenues à la sortie. Pour l'autre configuration, les marais avec quenouilles ont démontré un enlèvement nettement supérieur (0,27 mg/l) comparativement à ceux sans quenouille (0,61 mg/l). La concentration moyenne à l'entrée était de 0,4 mg/l et la rétention du Ni est ainsi de 89, 44, 38 et -42 % dans les marais verticaux et horizontaux plantés et non plantés, respectivement. Dans l'étude citée précédemment pour le Zn, la rétention du Ni s'est également avérée plus faible par rapport au Fe (95 %) et au Zn (86 %) avec 58 % comme taux de rétention (Sheoran, 2007). Similairement, dans un autre essai, une rétention du Ni de 61% a été trouvée (Maine *et al.*, 2006). Les taux d'enlèvement et l'efficacité du traitement (tableaux 4.5 et 4.6) sont très faibles puisque la concentration à traiter est faible.

Rappelons que le pH est un paramètre important puisqu'il influence à la fois la solubilité des hydroxydes et des carbonates, ainsi que la cinétique d'hydrolyse et de précipitation des métaux. Par exemple, une augmentation du pH des eaux acides améliore l'efficacité des systèmes de traitement passifs en permettant la précipitation des métaux sous la forme d'hydroxydes (Neculita, 2008). Aussi, la production de H₂S par les bactéries lors de la réduction des sulfates en conditions anaérobie résulte en la précipitation des métaux tels que le Cu²⁺, le Zn²⁺, le Cd²⁺, le Pb²⁺, l'Ag²⁺, et le Fe²⁺ sous la forme de sulfures métalliques (Neculita, 2008). A noter que les mécanismes d'enlèvement des métaux seront abordés à la section suivante. Un traitement supplémentaire, en amont du marais, permettrait de diminuer la charge en métaux et augmenterait les chances d'obtenir un effluent respectant les normes en vigueur. En effet, l'efficacité est d'autant plus importante lorsque les marais ou d'autres systèmes passifs sont employés en série, particulièrement dans le cas de fortes contaminations, où le rendement d'un système seul risque d'être limité (Clyde, 2008; Neculita, 2008; Potvin, 2009; Genty, 2012).

Finalement, l'enlèvement des métaux dépend significativement du type d'éléments présents (Hg > Mn > Fe = Cd > Pb = Cr > Zn = Cu > Al > Ni > As), de leur forme ionique, du substrat et des plantes colonisant le marais (Marchand *et al.*, 2010). Aussi, l'enlèvement des contaminants est affecté d'une manière importante par le changement de saisons et les variations de température qui en découlent, de même que par la charge en polluants qui fluctue dans le temps influençant inévitablement la performance du marais à court terme. À long terme, il peut y avoir une modification du TRH, par l'accumulation de substrat et le développement de chemins préférentiels affectant la capacité de rétention des contaminants par le système de traitement (Mayes *et al.* 2008).

4.5 Mécanisme de rétention des métaux dans les sédiments des marais

L'extraction séquentielle est largement utilisée pour évaluer l'impact des activités humaines telle l'exploitation minière sur l'environnement (Bacon et Davidson, 2008). Elle permet ainsi d'estimer le fractionnement géochimique des métaux dans les sols et représente une méthode pour l'indication du potentiel de biodisponibilité de ces polluants (Claff *et al.*, 2010; Akcil *et al.*, 2015). En effet, bien que cette technique ne permette pas d'identifier la forme réelle d'un métal donné dans un sol, elle demeure utile pour le fractionnement des métaux en plusieurs fractions géochimiques définies que sont : la fraction soluble (F1), échangeable (F2), associée aux carbonates (F3), aux oxydes de fer et de manganèse (F4), à la matière la organique et aux sulfates (F5) et à la fraction résiduelle (F6) (Nogueirol et Alleoni, 2013). Le fractionnement des métaux dans les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal alimentés avec un DMA est présenté au tableau 3.8, en termes absolus, de concentration.

Dans les marais sous-surfaciques plantés et non plantés, la fraction F4 (liée aux oxydes de Fe-Mn) contenait le plus de Fe (5,0 mg/g) et de Zn (1,0-1,4 mg/g). Toutefois, une faible concentration de Fe (0,4-0,5 mg/g) et de Zn (0,04 mg/g) était également liée aux sulfures et à la matière organique (F5) dans les cellules expérimentales avec et sans végétaux.

Bien que le Mn était majoritairement lié aux carbonates (0,5-0,8 mg/g), ce métal se trouvait aussi lié aux oxydes de Fe-Mn (0,3-0,4 mg/g), dans les systèmes avec et sans plantes. Tout comme le Mn, le Ni se trouvait principalement sous la forme de carbonates (0,3 mg/g), mais aussi une très faible proportion était liée à la matière organique et aux sulfures (0,04 mg/g). En observant le tableau 3.8, il est possible de noter que la fraction résiduelle, ou F6, n'est pas représentée et ceci est dû à la quantité insuffisante de matériel résiduel pour la réalisation de cette dernière étape d'extraction (moins de 0,200 g).

Les résultats obtenus pour le substrat des marais à écoulement surfacique dans les cellules plantées et non plantées montrent que le Fe était concentré encore une fois dans les oxydes de Fe-Mn (4,0-4,4 mg/g), mais aussi dans la fraction résiduelle (6,4-6,6 mg/g) et quelque peu lié à la matière organique et aux sulfures (0,4 mg/g). Le Zn a été trouvé en très faible proportion lié à la MO et aux sulfures (0,01 mg/g). Le Mn a été quantifié dans les quatre dernières phases, mais était surtout concentré dans la fraction liée aux carbonates (0,5-1,2 mg/g) et résiduelle (0,4 mg/g), dans les

marais horizontaux plantés et non plantés. Le Ni, principalement mesuré dans la fraction résiduelle (1,0-1,3 mg/g), était aussi lié aux carbonates (0,3 mg/g).

Tableau 4.8 : Fractionnement des Fe, Mn, Ni et Zn dans les mélanges réactifs provenant des marais artificiels sous-surfaciques à flux vertical.

Configuration marais	Fraction	Fe	Mn	Ni	Zn
		(mg/g)			
Sous surfacique à flux vertical planté	F1	<LD ^a	<LD	<LD	<LD
	F2	<LD	0,05 ± 0,00	<LD	<LD
	F3	<LD	0,8 ± 0,08	0,2 ± 0,02	<LD
	F4	5,0 ± 4,2	0,4 ± 0,07	<LD	1,0 ± 0,08
	F5	0,5 ± 0,07	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00
	Somme	5,5	1,3	0,3	1,0
	MT	6,0	0,8	0,0	0,3
Sous-surfacique à flux vertical non planté	F1	<LD	<LD	<LD	<LD
	F2	<LD	0,03 ± 0,00	<LD	<LD
	F3	<LD	0,5 ± 0,19	0,3	<LD
	F4	5,0 ± 0,13	0,3 ± 0,06	<LD	1,43
	F5	0,4 ± 0,03	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04
	Somme	5,4	0,8	0,3	1,5
	MT	2,9	0,6	<LD	0,3

F1 : Fraction soluble; F2 : métaux liés aux carbonates; F3 : métaux liés aux oxydes Fe-Mn; F4 : métaux liés à la matière organique et aux sulfures; F5 : métaux liés à la fraction résiduelle; MT : métaux totaux

La spéciation n'affecte pas seulement la mobilité, mais aussi la biodisponibilité et la toxicité des métaux. La biodisponibilité potentielle des métaux lourds diminue à chaque étape successive de l'extraction séquentielle et il y a une diminution de la solubilité qui peut être représentée comme suit : soluble dans l'eau > échangeable > lié aux carbonates > lié aux oxydes de Fe-Mn > lié à la matière organique/sulfures > lié à la fraction résiduelle (Jong et Parry, 2004; Neculita *et al.*, 2008b).

Tableau 4.9 : Fractionnement des Fe, Mn, Ni et Zn dans les mélanges réactifs provenant des marais artificiels surfaciques à flux horizontal.

Configuration des marais	Fraction	Fe	Mn	Ni	Zn
		(mg/g)			
Surfacique à flux horizontal planté	F1	<LD	<LD	<LD	<LD
	F2	<LD	<0LD	<LD	<LD
	F3	0,02 ± 0,86	1,2 ± 0,86	0,3 ± 0,02	<LD
	F4	4,4 ± 0,22	0,3 ± 0,22	<LD	<LD
	F5	0,4 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
	F6	6,6 ± 0,01	0,4 ± 0,01	1,0 ± 0,65	<LD
	Somme	11,5	1,8	1,3	0,01
	MT	10,1	0,22	<LD	<LD
Surfacique à flux horizontal non planté	F1	<LD	<LD	<LD	<LD
	F2	<LD	<LD	<LD	<LD
	F3	<LD	0,5 ± 0,18	0,3	<LD
	F4	4,0 ± 0,00	0,1 ± 0,00	<LD	<LD
	F5	0,4 ± 0,23	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
	F6	6,4 ± 2,41	0,4 ± 0,05	1,3 ± 1,25	<LD
	Somme	10,76	1,0	1,6	0,01
	MT ^b	8,4	0,1	<LD	<LD

F1 : Fraction soluble; F2 : métaux liés aux carbonates; F3 : métaux liés aux oxydes Fe-Mn; F4 : métaux liés à la matière organique et aux sulfures; F5 : métaux liés à la fraction résiduelle; MT : métaux totaux

Dans les faits, la biodisponibilité est un concept complexe et en constante évolution, mais a récemment été définie comme la mesure dans laquelle les polluants présents dans le sol peuvent

être absorbés ou métabolisés par un récepteur humain ou écologique ou sont disponibles pour l'interaction avec les systèmes biologiques (Bacon et Davidson, 2008).

Dans le cas ci-présent, les données suggèrent que la proportion des métaux présents sous la forme soluble-échangeable est négligeable, voire nulle dans les marais verticaux et horizontaux plantés et non plantés, et se trouvent sous une forme relativement stable et peu mobile dans les conditions environnantes trouvées dans les marais à l'étude.

Les métaux associés aux carbonates étaient essentiellement le Mn et le Ni. Ces derniers étaient subséquemment plus propices à une remobilisation chimique et potentiellement biodisponibles, en cas d'acidification du milieu environnant. Ceci est vrai pour la configuration verticale, puisque dans les marais à écoulement horizontal, le Mn et le Ni (principalement) ont aussi été mesurés dans la fraction résiduelle suggérant une plus grande stabilité. La biogéochimie du Mn dans les sols est très complexe puisque l'état d'oxydation de ce métal peut varier grandement et un $\text{pH} > 8$ est requis pour l'oxydation abiotique du Mn (II) en Mn (IV) et pour la formation d'hydroxydes et de carbonates insolubles (Song *et al.*, 2012). Chimiquement parlant, le Mn est très similaire au Fe et son degré d'oxydation varie de +1 à +7, mais il se trouve le plus souvent sous la forme +2, +3 et +4 (Edwards, 2008).

Le Mn peut se complexer avec la matière organique ou réagir avec les carbonates en solution pour former du MnCO_3 qui étant peu soluble, s'adsorbe généralement sur la matière en suspension ou le sédiment (Edwards, 2008; Bisson, 2012). Une fois les ligands disponibles sont épuisés, la précipitation du Mn sous la forme de sulfures peut avoir lieu, mais nécessite des conditions très spécifiques. Les conditions doivent être très réductrices (-400 mV) et le pH doit se situer entre 9 et 12 (Edwards, 2008).

En ce qui concerne le Ni, l'état d'oxydation le plus souvent rencontré est +2, mais dans les sols, il est la plupart du temps adsorbé sur des argiles, des oxydes de Fe-Mn et sur la matière organique, mais peut aussi être lié à la fraction résiduelle (McLean et Bleadsoe, 1992; Nogueirol et Alleoni, 2013).

La concentration en Fe contenu dans la fraction liée aux oxydes de Fe-Mn était sensiblement la même pour les deux types d'écoulement. Ceci n'est pas surprenant sachant que le comportement du Fe (précipitation à la surface des sédiments ou solubilisation) est largement dépendant du pH et

du potentiel redox et que ces paramètres sont similaires pour les deux types de marais. Rappelons que le pH moyen à la sortie était de 8,0 et 8,3 dans les marais ayant un écoulement vertical sous-surfacique avec et sans quenouille respectivement et de 7,2 et 7,4 dans les marais surfaciques plantés et le témoin non planté. La présence d'oxydes de Fe à l'intérieur des marais joue un rôle primordial puisqu'elle contrôle la capacité de rétention des métaux (Chagué-Goff, 2005). Il semble que la concentration en oxydes de Fe et Mn constitue un des principaux facteurs de contrôle de la mobilité des métaux dans les sols et dans l'eau naturelle (Chagué-Goff, 2005).

Le potentiel redox, lui, variait entre 44 à 125 mv pour l'ensemble des cellules expérimentales. Selon Patrick et Mahapatra (1968), à pH 7, un sol peut être décrit comme étant oxydé $> +400\text{mV}$; modérément réduit de $+400$ à $+100\text{ mV}$; réduit de $+100$ à -100 mV et très réduit -100 à -300 mV . Dans le cas ci-présent, il est possible de qualifier les sols des marais de modérément réduits à réduits (McLean et Bledsoe, 1992).

Les réactions d'oxydo-réduction peuvent grandement affecter le transport des contaminants et dans un environnement très près de la neutralité ou faiblement acide, le Fe (III) précipite sous la forme d'une phase solide hautement absorbante (hydroxyde ferrique) tandis que le Fe (II) est soluble. Une diminution du potentiel redox (milieu plus réducteur) va entraîner la solubilisation du Fe (III) en Fe (II) de même que la libération d'autres métaux qui étaient adsorbés à la surface d'hydroxyde ferrique.

Aussi, le Fe a été retrouvé surtout sous une forme chimique plus stable (fraction résiduelle) dans les marais surfaciques horizontaux, en plus de la fraction liée aux oxydes de Fe-Mn.

En plus du Fe, le Zn était aussi associé aux oxydes de Fe-Mn, dans les marais sous-surfaciques à flux vertical. Sa quantification dans les systèmes surfaciques n'est toutefois pas concluante avec des concentrations mesurées aussi faibles que $0,01\text{ mg/l}$. D'une façon générale, le Zn dans les sédiments est facilement adsorbé par les minéraux argileux, les carbonates et les oxydes. Hickey et Kittrick (1984), Kuo *et al.* (1983) et Tessier *et al.* (1979) ont trouvé que la majeure partie du Zn total dans les sols pollués et les sédiments était associée aux oxydes de Fe-Mn. Aussi, comme avec tous les métaux cationiques, l'adsorption du Zn augmente avec le pH (McLean et Bledsoe, 1992). Donc, la disponibilité des métaux lourds à l'intérieur des sédiments peut varier dans le temps à la suite d'un changement du potentiel redox, du pH et de la teneur en MO, le type et la forme chimique

des ions métalliques de même que la compétition entre ces ions et la composition du sol (Bradl, 2004; Yeh *et al.*, 2009).

En effet, un pH faible pourrait augmenter la solubilité des métaux tandis qu'un potentiel redox moins élevé (condition plus réductrice) entraînerait une dissolution des oxydes de Fe et de Mn ce qui aurait pour conséquence une mobilisation des oxydes de métaux sorbés. Au contraire, l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction (condition oxydante) causerait une oxydation des sulfures métalliques et une mise en solution de ceux-ci (Hodda et Alloway, 1998).

La majorité du temps, les métaux adsorbés ne sont pas facilement disponibles pour les organismes aquatiques, mais une variation des propriétés physiques et chimiques ou encore une remise en suspension naturelle des particules peut conduire à une libération des métaux lourds dans le milieu aqueux, de sorte que les sédiments peuvent devenir une source importante de pollution (Jain *et al.*, 2011; Akcil *et al.*, 2015). Les sédiments et les sols ont une capacité importante de rétention des contaminants et moins de 0,1 % des métaux lourds (et autres polluants) sont dissous dans l'eau tandis que plus de 99 % sont stockés dans les sédiments. Rappelons que la fraction dissoute est la plus mobile et la plus biodisponible (Salomon et Stigliani, 1995).

Les indices de saturation des minéraux (Fe, Mn, Ni, Zn) obtenus par modélisation à l'aide du logiciel Vminteq indiquent notamment que les oxyhydroxydes de Fe ont possiblement précipité sous la forme de ferrosferric oxyde [$\text{Fe}_3(\text{OH})_8$] ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), goethite [$\text{FeO}(\text{OH})$], lépidocrocite [$\text{FeO}(\text{OH})$], maghémite (Fe_2O_3), et magnétite (Fe_3O_4) dans les marais verticaux et horizontaux plantés et non plantés. Les indices de saturation montrent également une augmentation dans le temps, d'où une précipitation plus importante.

Rappelons que lors du démarrage, l'adsorption des métaux dissous a lieu à la surface des sites de sorption de la matière organique contenue dans le substrat. Il y a aussi précipitation d'oxyhydroxydes et de minéraux carbonatés. Lorsque les sites d'adsorption deviennent saturés et que les conditions permettant la réduction des sulfates sont établies, la précipitation sous la forme de sulfures métalliques est prédominante (Neculita *et al.*, 2008). Selon Waybrant *et al.* (1998) de même que Willow et Cohen (2003), cette saturation peut débuter, entre les semaines 3 à 8. Il est donc possible de supposer que les sites de sorption à la fin des essais étaient saturés et que la formation de sulfures métalliques était entamée.

En résumé, les résultats obtenus par extraction séquentielle révèlent que les métaux (Fe, Mn, Ni et Zn) se trouvent sous une forme relativement stable et peu mobile à l'intérieur des marais sous-surface à flux vertical et surface à flux horizontal. L'interprétation des résultats doit toutefois être faite avec précaution due au manque de spécificité de la méthode. Les réactifs employés pour extraire les métaux ne sont pas toujours caractéristiques d'une fraction géochimique du sol et peuvent entraîner les métaux associés à d'autres fractions du sol. Par exemple, l'hydroxylamine hydrochloride, réactive utilisée lors de la réduction des oxydes de Fe-Mn pourrait causer la solubilisation des sulfures métalliques résultant en une sous-estimation de cette phase dans l'extraction subséquente (Peltier *et al.*, 2005). Donc, aucune SEP n'est appropriée pour tous les métaux et tous les types de sol et actuellement, l'extraction chimique représente probablement la meilleure option pour la prévision à long terme de la biodisponibilité des métaux (Hodson *et al.*, 2011).

4.6 Rôle des plantes dans l'enlèvement des métaux

La spéciation des métaux dans les sédiments représente un des principaux facteurs influençant la concentration des métaux dans les plantes (Yeh *et al.*, 2009). De nombreuses études ont démontré que les plantes telles que *Typha latifolia* peuvent être utilisées pour accumuler des métaux en provenance d'un sol contaminé par un DMA. Toutefois, la majorité des macrophytes colonisant les marais ne sont pas des plantes hyperaccumulatrices et préfèrent emmagasiner les métaux dans leurs racines avec une faible translocation dans les tissus aériens afin de limiter un potentiel effet toxique des métaux (Guo *et al.*, 2014).

Les résultats obtenus pour l'efficacité d'enlèvement des métaux démontrent que les marais plantés versus non plantés ont une rétention des métaux plus élevée, particulièrement pour le Ni (88,7 % vs. 43,8 %) et le Mn (78,4 % vs. 34,0 %), dans les marais verticaux. Ceci est également vrai pour le Fe (97,9 % vs. 89,0 %) et le Zn (96,3 % vs. 95,1%), bien que cette différence soit moins importante. Dans les marais à écoulement horizontal, ce phénomène est notable pour le Ni (38,0 vs 0,0 %) et le Mn (8,6 vs 0,0 %) où il y a relargage dans les systèmes non plantés, mais moins pour le Fe (84,1 vs 82,0 %) et le Zn (95,8 vs 90,0 %).

De manière générale, la présence de plantes semble favoriser la rétention des métaux tant pour les marais verticaux que horizontaux. Cette tendance a été observée dans d'autres études portant sur l'enlèvement des métaux par les marais notamment par Rahman *et al.* (2008).

Dans le cas de cette étude, il s'avère intéressant de constater que malgré la présence de plantes immatures, il semble y avoir une bonification à l'ajout de végétaux dans les marais. L'utilisation de plantes matures (1-2 ans) aurait probablement évité une sous-estimation des bénéfices réels apportés par la présence de quenouilles.

Toutefois, d'un point de vue technologique, l'accumulation des métaux lourds par les plantes représente une infime partie de la concentration retrouvée dans le DMA à traiter.

En effet, la fixation des métaux par les plantes demeure négligeable par rapport à la rétention des métaux dans le substrat puisqu'elle représente moins de 1 % de la concentration totale des métaux retenus par les marais (Stottmeister *et al.*, 2003; Marchand *et al.*, 2010). Aussi, les métaux doivent se trouver sous une forme assimilable et, pour la plupart, l'absorption par les racines a lieu dans la phase aqueuse. Une forte liaison des métaux aux particules du sol et/ou la précipitation rendent une fraction significative des sols insoluble et largement non assimilable par les plantes. Cette faible solubilité représente d'ailleurs une limitation pour la phytoextraction des métaux (Lasat, 2002).

Pour le Mn par exemple, les formes réduites sont disponibles tandis que les formes oxydées ne le sont pas. Le Fe est disponible sous la forme libre et il en va de même pour le Ni et le Zn. La biodisponibilité des métaux varie aussi en fonction du pH et dans un milieu acide par exemple, le P, le K, le Ca, le Mg, le S et le Mo sont moins facilement assimilables par la plante, tandis que le Fe, le Mn, le B, le Cu et le Zn le sont moins dans un milieu basique. Aussi, les extractions séquentielles ont révélé que la fraction soluble et échangeable contenait peu ou pas de métaux. Il ne faut toutefois pas oublier que bien que la spéciation des métaux, et conséquemment leur biodisponibilité, soit dépendante du pH et du Eh, elle dérive aussi de l'activité microbienne. La communauté microbienne dispose de stratégies énergétiques et nutritionnelles leur permettant d'intervenir directement dans les phénomènes de dissolution et/ou immobilisation par exemple, du fer par oxydation, réduction, formation et dégradation de complexes organométalliques dans diverses conditions de milieu (Ehrlich, 2001).

Bien que l'augmentation du pourcentage d'enlèvement des métaux ne puisse être attribuée presque entièrement à l'absorption de ces éléments par les plantes, il n'en demeure pas moins que les végétaux ont un rôle à jouer dans l'efficacité du traitement. Dans les marais, il est connu que les macrophytes stabilisent les substrats, augmentent la conductivité hydraulique, réduisent la vitesse du courant, ce qui permet la sédimentation et l'augmentation du temps de contact entre le sol et

l'effluent, ce qui a un effet non négligeable sur l'efficacité du traitement. De plus, les plantes jouent un rôle essentiel en fournissant des surfaces de fixations pour les bactéries et en apportant de l'oxygène des parties aériennes aux racines (dans la rhizosphère) ce qui contribue à la transformation des polluants par les microorganismes (Vymazal, 2010).

La présence de plantes dans les marais semble donc contribuer à l'enlèvement des métaux et au bon fonctionnement du système de traitement.

4.7 Synthèse

Dans le cadre de cette étude, des marais épurateurs utilisant deux types de substrats, ainsi que deux configurations de l'écoulement (sous-surfacique à flux vertical et surfacique à flux horizontal) ont été reproduits à l'échelle de laboratoire. Ces marais ont été alimentés pendant quatre mois avec un DMA ayant des concentrations moyennes de 27,7 mg/l Fe, 5,6 mg/l Mn, 0,4 mg/l Ni et 7,2 mg/l Zn, à pH acide (2,9-6,1).

La capacité des marais épurateurs à augmenter le pH et l'alcalinité, à enlever les métaux dissous (Fe, Mn, Ni, Zn), ainsi qu'à réduire la concentration en sulfate dans le DMA a été évaluée. La spéciation des métaux dans les sédiments a aussi été déterminée.

L'évolution du pH et de la concentration en SO_4^{2-} à l'effluent, l'efficacité (le pourcentage d'enlèvement), le taux de traitement du Fe, Mn, Ni et du Zn dans les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal plantés et témoins (non plantés) sont présentés au tableau 4.10.

Précisément, le pH à la sortie de tous les marais était neutre, voir basique, et varie de 7,0 à 8,9 pour un pH à l'entrée se situant entre 2,9 et 6,1. La concentration en SO_4^{2-} était très variable (67-393 mg/l) pour les systèmes à écoulement vertical avec plantes et pour les témoins sans plantes (119-551 mg/l). Dans les systèmes horizontaux, la concentration était plus faible en présence de quenouilles (114-612 mg/l) que dans le marais sans quenouille (266-440 mg/l). Pour les deux configurations, la concentration de SO_4^{2-} à l'entrée se chiffrait entre 0,34-165 mg/l.

De plus, les marais ayant un écoulement vertical semblent plus performants pour l'enlèvement des métaux que les marais à écoulement horizontal (voir tableau 4.10). Ceci est également vrai pour les systèmes plantés avec des quenouilles, qui démontrent une efficacité légèrement plus élevée par rapport aux systèmes non plantés.

L'enlèvement des métaux varie également en fonction du métal et avec une efficacité de rétention nettement plus importante pour le Fe et le Zn par rapport au Ni et au Mn. En effet, une efficacité de traitement de près de 99% a été mesurée pour le Fe et le Zn à la sortie des systèmes. Pour le Ni, l'enlèvement est très important pour les marais verticaux plantés (88,7 %) par opposition à ceux horizontaux non plantés (-42,1 %). Pour les verticaux sans quenouilles (43,2 %) et l'horizontal avec quenouilles (38,0 %) l'efficacité d'enlèvement du Ni est similaire. Ceci rend le traitement du Ni très variable selon la configuration et la présence de végétaux ou non. Pour le Mn, seule la configuration sous-surfacique démontre un potentiel de traitement pour ce métal (78,4 %) les autres n'étant pas efficaces.

Les taux de traitement ont été estimés à partir des concentrations moyennes en métaux, mesurées à l'entrée et à la sortie des marais. Ces données sont primordiales lors de la conception des marais à l'échelle terrain et permettent de respecter la capacité de traitement. De plus, bien qu'il y ait une différence lorsque les pourcentages d'enlèvement des métaux sont comparés entre eux, les taux de traitement indiquent que cette divergence est souvent minime. Pour la rétention du Fe par exemple, le taux de traitement varie entre 265,8 et 222,6 mg/m²/jour et pour le Zn, de 67,9 à 63,5 mg/m²/jour. Pour le Ni le taux de traitement est très faible < 4 mg/m²/jour. Pour le Mn, il varie entre 42,8 mg/m²/jour et -1,8 mg/m²/jour.

La stabilité des métaux retenus dans les sédiments a également été déterminée afin d'évaluer la biodisponibilité et par le fait même la toxicité de ceux-ci. Les résultats provenant de la SEP ont révélé que dans les marais sous-surfaciques plantés et non plantés, le Fe (5,0 mg/g) et le Zn (1,0-1,4 mg/g) étaient surtout liés aux oxydes de Fe-Mn, tandis que le Mn était majoritairement dans la fraction liée aux carbonates (0,5-0,8 mg/g). Tout comme le Mn, le Ni se trouvait principalement sous la forme de carbonates (0,3 mg/g). Dans les marais à écoulement surfacique avec et sans quenouille, le Fe était principalement sous la forme résiduelle (6,4-6,6 mg/g), mais aussi liée aux oxydes de Fe-Mn (4,0-4,4 mg/g). Le Zn a été trouvé lié à la MO et aux sulfures (0,01 mg/g), mais en proportion négligeable. Pour ce qui est du Mn il était spécialement lié aux carbonates (0,5-1,2 mg/g) et le Ni a été mesuré principalement dans la fraction résiduelle (1,0-1,3 mg/g). Ces résultats indiquent une certaine stabilité des métaux dans la mesure où les conditions de pH et de potentiel redox demeurent semblables.

D'une manière générale, les marais verticaux démontrent un pourcentage d'enlèvement et un taux de traitement plus efficace du Fe, Mn, Ni, et du Zn et ceci est d'autant plus vrai pour les cellules expérimentales avec plantes. Cette configuration est particulièrement efficace pour l'enlèvement du Mn comparativement aux autres systèmes à l'étude. De même, le traitement du Ni est considérable si on examine les autres cellules expérimentales. Il devient toutefois difficile de comparer les deux configurations en termes d'efficacité, puisque la composition du substrat est différente suivant le sens de l'écoulement.

Tableau 4.10 : Le pH et la concentration en SO_4^{2-} (mg/l), l'enlèvement des métaux (%) et le taux de traitement des métaux ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{jour}$) dans les marais sous-surfaciques à flux vertical et surfaciques à flux horizontal plantés et témoin non plantés.

Marais	Sous-surfacique planté	Sous-surfacique témoin non planté	Surfacique planté	Surfacique témoin non planté
pH et concentration en SO_4^{2-} (mg/l)				
pH	7,3-8,5	7,8-8,9	6,8-7,5	7,0-7,9
SO_4^{2-}	67-393	119-551	114-612	266-440
% d'enlèvement des métaux				
Fe	97,9	89,0	84,1	82,0
Mn	78,4	34,0	8,6	-47,1
Ni	88,7	49,8	38,0	-42,1
Zn	96,3	95,1	95,8	90,0
Taux de traitement des métaux ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{jour}$)				
Fe	265,8	241,5	228,4	226,6
Mn	42,8	18,6	4,7	-25,7
Ni	3,7	-1,8	1,6	-1,8
Zn	67,9	67,1	67,5	63,5
Fractionnement dans les sédiments				
Fe	F4>F5	F4>F5	F6>F4>F5>F3	F6>F4>F5
Mn	F3>F4>F2>F5	F3>F4>F2=F5	F3>F6>F4>F5	F3>F6>F4>F5
Ni	F3>F5	F3>F5	F6>F3>F5	F6>F3>F5
Zn	F4>F5	F4>F5	F5	F5

4.8 Évaluation des coûts

Les coûts associés avec le traitement du DMA par marais filtrants sont relativement faibles comparativement aux techniques de traitement conventionnels (Hatch, 2014). Le prix des matériaux pour la construction d'un tel système est basé sur les tarifs des commerçants locaux et peut donc varier d'une région à l'autre selon la disponibilité. Ils sont aussi basés sur les coûts pour la construction de la filière de traitement multi-étape d'un DMA fortement contaminé au fer sur le site minier abandonné Lorraine au Témiscamingue, Québec (Genty, 2012).

Les marais étant composés à plus de 60 % de sable ou de gravier, la présence d'une sablière ou d'une gravière à proximité est souhaitable. Heureusement, la région de l'Abitibi-Témiscamingue possède une formation géomorphologique particulière et l'exploitation de sablières et de gravières est courante. Il y a ainsi plusieurs sources d'approvisionnement au niveau local. Pour le sable, le prix est d'environ 12 \$/tonne et de 22 \$/tonne pour le gravier. Ce prix n'inclut toutefois pas le transport, qui lui peut être considérable. Pour les matériaux organiques, le fumier de vache se vend à environ 29 \$/tonne et il est possible de se procurer de la tourbe gratuitement localement. Pour l'ajout d'un agent neutralisant, en raison du coût élevé du carbonate de calcium, il est possible d'ajouter de la chaux dolomitique en vrac qui se chiffre à 27 \$/tonne alors que la calcite coûte 200 \$/tonne (Genty, 2012). En résumé, il est primordial de privilégier des matériaux régionaux afin de diminuer les coûts de transport et l'empreinte écologique reliée au projet. L'utilisation de matériaux récupérés peut aussi être considérée.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

5.1 Conclusion et limitations

Plusieurs recherches ont démontré l'efficacité des marais filtrants à traiter les effluents miniers par leur capacité à retenir une multitude de métaux, à augmenter le pH et l'alcalinité, et contrôler la concentration en sulfates. L'efficacité de traitement est toutefois variable selon la qualité de l'effluent et les mécanismes d'enlèvement impliqués se doivent d'être clarifiés.

Afin de favoriser la compréhension des processus régissant le traitement passif par marais filtrant d'un DMA chargé en métaux et d'effectuer une l'évaluation des critères de dimensionnement d'un tel système à grande échelle, des essais en laboratoire ont été réalisés.

Rappelons que l'objectif principal de ces travaux était de mettre en application un marais pouvant être employé à l'étape de polissage dans le cadre d'une filière de traitement passif d'un DMA chargé en Fe, Mn, Ni et Zn, dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue (QC), caractérisée par un climat froid. Aussi, une évaluation des mécanismes d'enlèvement et de la spéciation des métaux dans le mélange réactif devait être réalisée afin d'assurer la stabilité des métaux dans les sédiments et ainsi diminuer leur biodisponibilité et leur toxicité potentielle.

Pour ce faire, des marais épurateurs ont été reproduits à l'échelle de laboratoire et deux mélanges réactifs, de même que deux configurations, ont été utilisés. Ces systèmes ont été plantés ou non (témoin) avec des *Typha latifolia* et alimentés à un débit de 1,5 ml/min avec un DMA synthétique, ayant la composition suivante : 27,7 mg/L Fe, 5,6 mg/L Mn, 0,4 mg/L Ni et 7,2 mg/L Zn, à pH acide (2,9-6,1). Le TRH était de 10 jours et l'efficacité de traitement des marais artificiels a été évaluée pour une période 70 et 98 jours à une température moyenne de 22,5 °C, pour une photopériode de 16h.

Les paramètres physico-chimiques de l'eau à l'entrée et à la sortie ont été mesurés sur une base hebdomadaire. Ces analyses impliquaient la mesure du pH et du Eh de chaque marais, de même qu'une analyse des métaux. À la fin de l'essai, des échantillons du mélange réactif ont été prélevés dans chacun des marais afin d'évaluer la spéciation des métaux dans le sol/substrat par SEP.

Les mesures de pH à la sortie des systèmes ont permis de conclure que les marais artificiels peuvent réduire de manière significative l'acidité d'un DMA en augmentant le pH et l'alcalinité, et ce,

indépendamment de la présence et/ou de l'absence de végétaux, du substrat et du sens de l'écoulement. L'ajout d'un agent neutralisant s'avère toutefois essentiel, particulièrement en début de traitement, puisque la mise en place des conditions permettant la croissance des BSR demande un certain temps. Aussi, un pH acide n'est pas souhaitable puisque la solubilité minimale varie en fonction du pH et affecte l'efficacité à laquelle les métaux précipitent, d'où l'importance de maintenir un pH se rapprochant de la neutralité.

Les analyses de la concentration en SO_4^{2-} à l'affluent et à l'effluent ont révélé un relargage de ce composé à la sortie des marais. Une concentration importante de SO_4^{2-} dans le substrat des marais pourrait en être la cause puisque les quantités mesurées ont diminué dans le temps après lixiviation et consommation par les BSR, qui ont proliféré.

Concernant l'enlèvement des métaux, les résultats indiquent que les marais filtrants sont efficaces pour traiter adéquatement un DMA chargé en métaux, tels que le Fe et le Zn. Toutefois, le traitement du Ni est variable selon les marais et seul le marais sous-surfacique à flux vertical s'est avéré efficace dans le traitement du Mn. De plus, les pourcentages d'enlèvement démontrent que les marais à écoulement vertical sous-surfacique ont une capacité de rétention des métaux légèrement plus élevée que ceux à écoulement horizontal surfacique. Il en va de même pour les cellules expérimentales ayant des quenouilles. Malgré cela, les taux de traitement montrent que cette différence est minime d'un système à l'autre.

À la vue de ces résultats, la nécessité d'ajouter un système permettant le traitement du Mn à la sortie des marais devra être considérée. Par exemple, la présence d'un lit calcaire à la suite du marais pourrait favoriser la précipitation du Mn et un respect de la réglementation à la sortie. Un enlèvement du Fe pourrait également être effectué par oxydation dans un marais vertical alimenté par bâchée, suivi d'un marais épurateur surfacique à flux horizontal pour enlever le Mn.

De plus, l'étude du fractionnement des métaux contenus dans les sédiments des marais révèle que les métaux (Fe, Mn, Ni, Zn) se trouvent sous une forme relativement stable, puisque que la proportion des métaux présents sous la forme soluble-échangeable est négligeable. Ceci est vrai pour les conditions de pH et Eh trouvées dans les marais à l'étude.

Cela étant dit, une mesure du débit à la sortie aurait permis notamment de vérifier la présence de colmatage à l'intérieur des systèmes de traitement. Rappelons que la rétention des métaux lourds est significativement affectée par le colmatage et la formation de chemins préférentiels du milieu

poreux et que ceci peut causer des problèmes au niveau hydraulique, mais aussi réduire la performance du système. Le colmatage du milieu poreux peut être vérifié par une mesure de la pression, en mesurant la conductivité hydraulique, en utilisant des traceurs et en caractérisant la matière colmatée afin d'élucider le degré et la nature du problème.

Par exemple, le colmatage d'un système à écoulement horizontal sous la surface va amener un écoulement en surface non uniforme qui affecte l'efficacité du système et ses rendements en enlèvement de contaminants. Dans un système à écoulement vertical, le colmatage ne permet plus l'exploitation du système et s'en suit des débordements. Les problèmes de colmatage sont moins fréquents dans un système à écoulement horizontal en surface.

La mesure du débit à la sortie aurait aussi permis de réaliser un bilan de masse et le rôle véritable des plantes dans l'enlèvement des métaux aurait été plus représentatif. Par transpiration, la présence de plantes peut augmenter le temps de séjour en causant une perte d'eau. Aussi, comme l'essai s'est déroulé sur une période de quatre mois, les résultats sous-estiment le rôle des végétaux et il est possible de supposer qu'une population mature (1-2 ans) aurait eu un impact plus significatif dans l'enlèvement des métaux.

Également, l'utilisation d'un DMA réel est souhaitable à l'emploi d'un DMA synthétique puisqu'il est chimiquement plus stable et à l'équilibre de qui diminue la variation de la qualité de l'eau à traiter et par le fait même des résultats obtenus.

Finalement, contrairement aux eaux usées, aucun modèle mathématique n'est présentement disponible pour le dimensionnement des marais traitant des eaux minières d'où l'utilisation d'un modèle empirique. Aussi, le nombre faible de réplicats (trois) utilisé dans cette étude ne permettait pas de faire des statistiques limitant par le fait même les interprétations des résultats.

5.2 Perspectives

L'interprétation des résultats provenant des microcosmes doit être faite avec précaution et une validation des données obtenues dans des conditions plus représentatives de la réalité est essentielle. Les expérimentations en laboratoire permettent toutefois d'observer les grandes tendances et favorisent la compréhension des processus régissant le traitement, ainsi que l'évaluation des critères de dimensionnement d'un marais épurateur.

Ce projet de recherche a permis l'acquisition de connaissances optimisant le transfert de cette technologie sur des sites miniers actifs, fermés ou abandonnés et contaminés par le DMA. Depuis quelques années, il y a au Québec un souci de restaurer les sites miniers abandonnés, très souvent affectés par le DMA. Le traitement passif représente une alternative intéressante, cependant, en raison des charges importantes en métaux et des débits de crue significatifs à l'automne et au printemps, il devient difficile de respecter les critères environnementaux en vigueur au niveau provincial et fédéral. Il devient donc nécessaire d'étudier comment de tels systèmes peuvent être intégrés par exemple dans le cadre d'une filière de traitement d'un DMA. Il est important de noter que les coûts de restauration des sites miniers sont souvent très élevés, d'où la nécessité de développer des technologies qui représentent un coût faible d'investissement et de suivi et qui s'intègrent dans le cadre d'un développement durable.

Aussi, l'aménagement de marais filtrants sur les sites miniers bénéficie d'une grande acceptabilité sociale de par son aspect esthétique. Aussi, les marais fournissent d'autres services écosystémiques importants à l'environnement puisqu'ils représentent des habitats de préférence pour certains mammifères, amphibiens, reptiles, oiseaux et les plantes de milieux humides.

Cela étant dit, les systèmes de traitement utilisant des marais filtrants sont majoritairement localisés en zones tempérées, ce qui assure une certaine constance dans l'efficacité du traitement. Dans des régions comme l'Abitibi-Témiscamingue, les extrêmes de température sont fréquents et marqués par des hivers glaciaux et des températures estivales pouvant dépasser les 30 °C. Ceci constitue une limite dans le sens où l'efficacité des marais varie en fonction des conditions météorologiques. Par exemple, le traitement est plus efficace durant l'été que l'hiver, car le biote y est plus actif, c'est-à-dire, que le métabolisme des microorganismes de même que des plantes (production primaire) est plus important. Conséquemment, la viabilité des marais en saison hivernale doit être validée par un suivi continu dans la mesure du possible et des solutions doivent être trouvées pour pallier une diminution de l'efficacité de traitement durant certaines périodes critiques de l'année. Il est possible par exemple d'utiliser les débris de quenouilles ou d'autres végétaux qui vont agir en tant que couche isolante et aider à maintenir des températures légèrement supérieures. La création d'une couche d'air, de glace et de neige assure aussi une couche d'isolation et prévient le gel total des marais de moins de 1 m de profondeur.

À l'heure actuelle, deux marais artificiels ont été mis en place en Abitibi, sur des sites miniers en activité, pour traiter un DMA et un DNC, à l'automne 2014. Ceci démontre l'intérêt de tel système non seulement pour les sites abandonnés, mais aussi pour les sites miniers en activités ou en phase de fermeture.

BIBLIOGRAPHIE

- Adams, A., Raman, A.H. et Hodgkins, D. 2012. How do the plants used in phytoremediation in constructed wetlands, a sustainable remediation strategy, perform in heavy-metal-contaminated mine sites? *Water and Environment Journal*, 27:373–386.
- Akcil, A. et Koldas, S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14:1139-1145.
- Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V. et Beolchini, F. 2015. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Producer*, 86:24-36.
- Akratos, C.S. et Tsihrintzis V.A. 2007. Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 29:173–191.
- ASTM International. 2006. Standard Test Method for Permeability of Granular Soils (Constant Head). D2434-68, 1-6 p.
- Aubertin M., Bussière, B. et Zagury, J.G. 2011. La gestion des rejets miniers au Québec. Dans : *L'État du Québec 2011*. Institut du Nouveau Monde, Boréal (Éditeur), pp. 225-232.
- Aubertin, M., Bussière, B. et Bernier, L. 2002a. Environnement et gestion des résidus miniers. CD-Rom, Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Chapuis, R., Julien, M., Belem, T., Simon, R., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M. et Li, L. 2002b. La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. Congrès annuel de la Société canadienne de génie civil, 5-8 juin, 2002, Montréal, pp. 1-10.
- Bacon, J.R. et Davidson, C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133:25-46.
- Baker, B.J. et Banfield, J.F. 2003. Microbial communities in acid mine drainage, *FEMS Microbiology Ecology*, 44:139-152.

- Baskaran, V. et Nemati, M. 2006. Anaerobic reduction of sulfate in immobilized cell bioreactors, using a microbial culture originated from an oil reservoir. *Biochemical Engineering Journal*, 31:148–159.
- Baumann, A. 1885. Das Verhalten von Zinksätzen gegen Pflanzen und im Boden. *Landwirtsch. Vers.-Statn.* 31:1-53.
- Benner, S.G., Gould, W.D. et Blowes D.W. 2000. Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage. *Chemical Geology*, 169:435-438.
- Bisson, M. 2012. Manganèse et ses dérivés. I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. <http://www.ineris.com/rapports-d%C3%A9tude/toxicologie-et-environnement/fiches-de-donn%C3%A9es-toxicologiques-et-environnementales-d> (Consulté le 02 mars 2015).
- Bizily, S.P., Clayton, L.R., Summers, A.O. et Meagher, R.B. 1999. Phytoremediation of methylmercury pollution: merB expression in *Arabidopsis thaliana* confers resistance to organomercurials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 96:6808-6813.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. et Weisener, C.G. 2003. The geochemistry of acid mine drainage, in: B. Sherwood Lollar (Ed.) *Treatise on geochemistry*, Vol. 9, Environmental geochemistry, Elsevier Inc., Toronto, 56 p.
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277:1–18.
- Brisson, J. et Chazarenc, F. 2009. Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: Should we pay more attention to macrophyte species selection? *Science of the Total Environment*, 407:3923-3930.
- Brix, H., 1994. Functions of macrophytes in constructed wetlands. *Water Science Technology*, 29 (4):71-78.
- Brix, H., 1993. Macrophytes-mediated oxygen transfer in wetlands: Transport mechanism and rate. In: Moshiri, T.A. (Ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Lewis Publishers Boca Rattan, Ann Arbor, London, pp. 391–398.

- Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D. et Jaffré, T. 1977. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration*, 7:49-57.
- Bussière, B. 2010. Restauration des sites miniers. Forum sur le développement minier en Abitibi-Témiscamingue, 20 mars 2010, Canada, 25 p.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G.J., Potvin, R. et Benzaazoua, M. 2005. Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Symposium sur l'Environnement et les Mines, 15-18 mai, 2005, Rouyn-Noranda, Québec, Canada, 29 pp.
- Calheiros, C.S.C., Rangel, A.O.S.S. et Castro, P.M.L. 2008. Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis*. *Bioresource Technology*, 100:3205-3213.
- Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M. et Ayora, C. 2011. Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution*, 159:3613-3619.
- Chagué-Goff, C. 2005. Assessing the removal efficiency of Zn, Cu, Fe and Pb in a treatment wetland using selective sequential extraction: A case study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 160:161-179.
- Champagne, P., Van Geel, P. et Parker, W. 2005. A bench-scale assessment of a combined passive system to reduce concentrations of metals and sulphate in acid mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 24:124-133.
- Chaney, R.L., 1988. Metal speciation and interactions among elements affecting trace-element transfer in agricultural and environmental food chains. In *Metal Speciation: Theory, Analysis and Applications* (ED), Lewis Publishers Inc., J.R. Kramer, Chelsea, MI., pp 218-260.
- Chaney, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Brewer, E.P., Angle, J.S. et Baker, A.J.M. 1997. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 8:279-284.
- Chazarenc, F., Brisson, J. et Merlin, G. 2010. Seasonal and spatial changes of microorganism communities in constructed wetlands: A community level physiological profiling analysis. *International Journal of Chemical Engineering*, 1:1-6.

- Chuan, M.C., Shu, G.Y., et Liu, J.C. 1995. Solubility of heavy metals in contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90:543-556.
- Claff, S.R., Sullivan, L.A., Burton, E.D. et Bush, R.T. 2010. A sequential extraction procedure for acid sulfate soils: Partitioning of iron. *Geoderma*, 155:224–230.
- Clyde, E.J. 2008. The application of passive treatment systems for the mitigation of acid mine drainage at the Williams Brothers Mine, Mariposa County California bench and pilot-scale studies. Thèse de doctorat, Département des sciences géologiques et de génie géologique, Université Queen's, Kingston, Ontario, Canada 221p.
- Comu, S. et B.I. Clozel. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. *Étude et Gestion des Sols*, 7 (3):179-189.
- Cravotta, C.A. 2010. Abandoned mine drainage in the Swatara Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: 2. Performance of treatment systems. *Mine Water Environment*, 29:200–216.
- Cravotta, C.A. et Trahan, M.K., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry* 14:581–606.
- Daoud, J. et Karamanev, D. 2006. Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, 19:960–967.
- Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T. et Mbonimpa M. 2006. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO-La Revue en Sciences de l'Environnement*, 7 (2):1-6.
- Ehrlich, H.L. 2001. Bacterial oxidation of As(III) compounds. In: Frankenberger WT Jr, ed. *Environmental Chemistry of Arsenic*. New York: Marcel Dekker, pp. 313-327.
- Evangelou, V.P. et Zhang, Y.L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Environmental Science*, 25:141-199.
- Edward, J.D. 2008. Removal of manganese from an alkaline mine drainage using a bioreactor with different organic carbon sources. Master's Theses, University of Kentucky, Lexington, United States, 522 p.

- Faulwetter, J.L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, M.D., Brisson, J., Camper, A.K. et Stein, O.R. 2009. Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: a review. *Ecological Engineering*, 35:987–1004.
- Fu, D.F., Singha, R.P., Juana, H., Ojhab, C.S.P., Surapallid, R.Y. et Zhangda, T.C. 2014. Highway runoff treatment by lab-scale horizontal sub-surface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* 64:193–201.
- Gazea, B., Adam, K. et Kontopoulos, A. 1995. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9(1):23-42.
- Genty, T. 2012. Comportement hydro-bio-géo-chimique de système passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer. Thèse de doctorat, Sciences Appliquées, UQAT, QC, Canada, 270 p.
- Genty, T. 2009. Peut-on traiter efficacement le drainage neutre contaminé à l'aide de techniques utilisant la sorption comme principal mécanisme de traitement? Rapport de synthèse environnementale présenté comme exigence partielle du doctorat en sciences de l'environnement, Sciences Appliquées, UQAT, QC, Canada, 56p.
- Gikas, P., Ranierib, E. et Tchobanoglous G. 2013. Removal of iron, chromium and lead from waste water by horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88:1906–1912.
- Giroux, M. et Audesse, P. 2004. Comparaison de deux méthodes de détermination des teneurs en carbone organique, en azote total et du rapport C/N de divers amendements organiques et engrais de ferme. *Agrosol*, 15 (2):107-110.
- Goulet, R. 2001. Les mécanismes responsables de la rétention des métaux par les marais à écoulement au-dessus de la surface en climat tempéré. Thèse de doctorat, École des Études Supérieures et de la Recherche, Université d'Ottawa, QC, Canada, 245 p.
- Guo, L. Ott, D.W. et Cutright, T.J. 2014. Accumulation and histological location of heavy metals in *Phragmites australis* grown in acid mine drainage contaminated soil with or without citric acid. *Environmental and Experimental Botany*, 105: 46-54.
- Hall, J.L. (2002). Cellular mechanisms for heavy metal detoxication and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, 53: 1-11.

- Hartman, W.J., Jr. (1975). An evaluation of land treatment of municipal wastewater and physical siting of facility installations. Washington, DC; US Department of Army.
- Hatch. 2014. Study to identify BATEA for the Management and Control of Effluent Quality from Mines. MEND. Report 3.50.1, 614 p.
- Heinzel E., Hedrich, S., Janneck, E., Glombitza, F., Seifert, J. et Schlömann, M. 2008. Bacterial diversity in a mine water treatment plant. *Applied and Environmental Microbiology*, 75:858-861.
- Hickey, M.G. et Kittrick, J.A. 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 13:372-376.
- Higgins, J. et Whitford J. 2003. The use of engineered wetlands to treat mine drainage. German-North American Environmental Conference. The rehabilitation of industrial wasteland and post-mining landscapes, Görlitz Germany, 12 April.
- Hodson, M. E. Vijver, M. G. et Peijnenburg, W.J.G.M. 2010. Bioavailability in soils. In: Swartjes F.A. (ed.) *Dealing with contaminated sites: from theory towards practical application*. Springer, p.721-746.
- Hooda, P.S. et Alloway, B.J. 1998. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma*, 84:121–134.
- Hwang, T., Neculita, C.M. et Han, J.-I. 2012. Biosulfides precipitation in weathered tailings amended with food waste-based compost and zeolite. *Journal of Environmental Quality*, 41:1–8.
- Jain, M.K., Dadhich, L.K. et Kalpana, S. 2011. Heavy metals contamination in sediments of the River Parbati, Baran, Rajasthan. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 2:54-60.
- Ji, S., Kim, S. et Ko, J. 2008. The status of the passive treatment systems for acid mine drainage in South Korea. *Environmental Geology*, 55:1181–1194.

- Jong, T. et Parry, D.L. 2004. Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, 6:278-285.
- Johnson, K.L., et Younger, P.L. 2005. Rapid manganese removal from mine waters using an aerated packed-bed bioreactor. *Journal of Environmental Quality*, 34:987-993.
- Johnson, D.B. et Hallberg, K.B. 2005. Biogeochemistry of the compost bioreactor components of a composite acid mine drainage passive remediation system. *Science of the Total Environment*, 338:81-93.
- Johnson, D.B. 2002. Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3: 47–66
- Kadlec, R.H. et Reddy, K.R. 2001. Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environment Research*, 73 (5):543-557.
- Kadlec, R.H. et Knight, R.L. 1996. *Treatment Wetlands*. CRC Press/Lewis Publishers Inc., Boca Raton, FL, 893 p.
- Karathanasis, A.D., Edwards, J.D. et Barton, C.D. 2010. Manganese and sulfate removal from a synthetic mine drainage through pilot scale bioreactor batch experiments, *Mine Water and the Environment*, 29:144–153.
- Kuo, J.F., Schatzman, R.C., Turner, R. S. et Mazzei, G. J. 1984. Phospholipid-sensitive Ca²⁺ dependent protein kinase: a major protein phosphorylation system. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 35(2):65-73.
- Kusin, F.M. 2013. A review of the Importance of hydraulic residence time on improved dimensionnement of mine water treatment systems. *World Applied Sciences Journal*, 26 (10):1316-1322.
- Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality*, 31:109–120.
- Lee, B.-H. et Scholz, M. 2006. Application of the self-organizing map (SOM) to assess the heavy metal removal performance in experimental constructed wetlands. *Water Research*, 40: 3367-3374.

- Lizama, K. A., Fletcher, T. D. et Sun, G. 2011. Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* 84:1032–1043.
- Maine, M.A., Sune, N., Hadad, H., Sanchez, G. et Bonetto, C. 2006. Nutrient and metal removal in a constructed wetland for waste-water treatment from a metallurgic industry. *Ecological Engineering*, 26:341-347.
- Maine, M., Sune, N., Hadad, H., Sanchez, G. et Bonetto, C. 2009. Influence of vegetation on the removal of heavy metals and nutrients in a constructed wetland. *Journal of Environmental Management*, 90:355-363.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D.L. et Otte, M.L. 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158:3447-3461.
- Marcias, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S. et Ayora, C. 2012. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 104:93-100.
- Matagi, S.V., Swai, D. et Mugabe, R. 1998. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *African Journal for Tropical Hydrobiology and Fisheries*, 8:23–35.
- Mayes, W.M., Potterb, H. et Jarvis, A.P. 2008. Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 162:512–520.
- McLean, J. E. et Bledsoe, B.E. 1992. Behavior of Metals in Soils. *USEPA Ground Water*, 1-25 p.
- Melanson, M. 2006. Analyse d'un système de traitement passif pour le site de la mine Eustis. Mémoire de maîtrise, Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke, QC, Canada, 69 p.
- Minguzzi C, Vergnano O. 1948. Il contenuto di nichel nelle ceneri di *Alyssum bertolonii* Desv. *Memorie dagli Societa' Toscana di Scienze Naturali Serie A55*: 49±74.
- Ministère du développement durable, de l'environnement et la lutte contre les changements climatiques, 2015. Les marais artificiels, <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eauxusees/domestique/chap5.pdf>.

- Morgan, B. et Lahav, O. 2007. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O₂ in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68(11) : 2080-2084.
- Neculita, C.M., 2008. Traitement biologique passif du drainage minier acide: sources de carbone, mécanismes d'enlèvement et écotoxicité. Thèse de doctorat, Département des génies civil, géologique et des mines, Polytechnique Montréal, QC, Canada, 244 p.
- Neculita, C.M. and Zagury, G.J. 2008. Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term treatment and reactive mixture characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 157:358–366.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J. et Bussière, B. 2008a. Effectiveness of sulfate-reducing 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 sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Applied Geochemistry*, 23:3545–3560.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J. et Bussiere, B. 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36: 1–16.
- Nishizono, H., Ichikawa, S. et Suzuki, F. 1987. The role of the root cell wall in the heavy metal tolerance of *Athyrium yokoscence*. *Plant and Soil*, 101:15-20.
- Nivala, J., Knowles, P., Dotro, G., Garcia, J. et Wallace, S. 2012. Clogging in subsurface flow treatment wetlands. Measurement, modeling and management. *Water Research*, 46:1625–1640.
- Nogueirol, R.C. et Alleoni, L.R.F. 2013. Sequential extraction and speciation of Ba, Cu, Ni, Pb and Zn in soil contaminated with automotive industry waste. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 25(1):34-42.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. et Blowes, D.W. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California, *Environmental Science and Technology*, 34:254-258.

- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W. et Ptacek, C.J. 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57:3-16.
- Okoro, H.K., Fatoki, O.S., Adekola, F.A., Ximba, B.J. et Snyman, R.G. 2012. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Open Access Scientific Reports*, 1 (3):1-9.
- Osorio, H., Mangold, S., Denis, Y., Ñancucheo, I., Esparza, M., Johnson, D.B., Bonnefoy, V., Dopson, M. et Holmesa, D.S. 2013. Anaerobic sulfur metabolism coupled to dissimilatory iron reduction in the extremophile *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 79:2172-2181.
- Park, J. H., Lamba, D., Paneerselvama, P., Choppalaa, G., Bolana, N. et Chung, J.-W. 2011. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 185:549–574.
- Patrick, W.H. et Mahapatra, I.C. 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils. *Advances in Agronomy*, 20:323-359.
- Peltier, E. Dahl, A.L. et Gaillard, J.-F. 2005. Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. *Environmental Science and Technology*: 39:311-316.
- Persson, J. et Wittgren, H.B. 2003. How hydrological and hydraulic conditions affect performance of ponds. *Ecological Engineering*, 21 (4-5):259-269.
- Pérez-López, R., Quispe, D., Castillo, J. et Nieto, M. 2011. Hydrochemical performance and mineralogical evolution of a dispersed alkaline substrate (DAS) remediating the highly polluted acid mine drainage in the full scale passive treatment of Mina Esperanza (SW Spain). *American Mineralogist*, 96:781–791.
- Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Masaguer, A., Vargas, C. et Moliner, A. 2014. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. *Chemosphere*, 103:164–171.
- Potvin, R. 2004. Réduction de la toxicité des effluents des mines de métaux de base et précieux à l'aide de méthodes de traitement biologiques. Rapport de synthèse environnementale, Sciences Appliquées, UQAT, QC, Canada, 50 p.

- Potvin, R. 2009. Évaluation à différentes échelles de la performance de systèmes de traitement passif pour des effluents fortement contaminés par le drainage minier acide. Thèse de doctorat, Sciences Appliquées, UQAT, QC, Canada, 335 p.
- Quatrini, R., Appia-Ayme, C., Denis, Y., Ratouchniak, J., Veloso, F., Valdes, J., Lefimil, C., Silver, S., Roberto, F., Orellana, O., Denizot, F., Jedlicki, E., Holmes D. et Bonnefoy, V. 2006. Insights into the iron and sulfur energetic metabolism of *Acidithiobacillus ferrooxidans* by microarray transcriptome profiling, *Hydrometallurgy*, 83:263–272.
- Rahman, K.Z., Wiessner, A., Kusch, P., Mattusch, J., Kastner, M. et Muller, R.A. 2008. Dynamics of arsenic species in laboratory-scale horizontal subsurface-flow constructed wetlands treating an artificial wastewater, *Engineering Life Science* 8:603–611.
- Ranieria, E., Gorgoglionea, A. et Solimeno A. 2013. A comparison between model and experimental hydraulic performances in a pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, 60:45–49.
- Reed, S.C. et Brown D. 1995. Subsurface flow wetlands – A performance evaluation. *Water Environment Research*, 67 (2):244-248.
- Reddy, K.R. et Delaune, R.D. 2008. Biogeochemistry of wetlands: science and applications. CRC press. 781 p.
- Rötting, T.S, Ayora, C. et J. Carrera. 2008. Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): particle size effects. *Environmental Science and Technology*, 24:9370–9377.
- Salomons, W. et Stigliani, W.M. 1995. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-linear Responses. In: *Environmental Science*. Springer-Verlag, New York, pp. 331-343.
- Salt, D.E., Smith, R.D. et Raskin, I. 1998. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Molecular Biology*, 49:643-668.
- Sánchez-Andrea, I., Knittel, K., Amann, R., Amils, R. et Sanz, J.L. 2012. Quantification of Tinto River sediment microbial communities: importance of sulfate-reducing bacteria and their role in attenuating acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 78 (13):4638–4645.

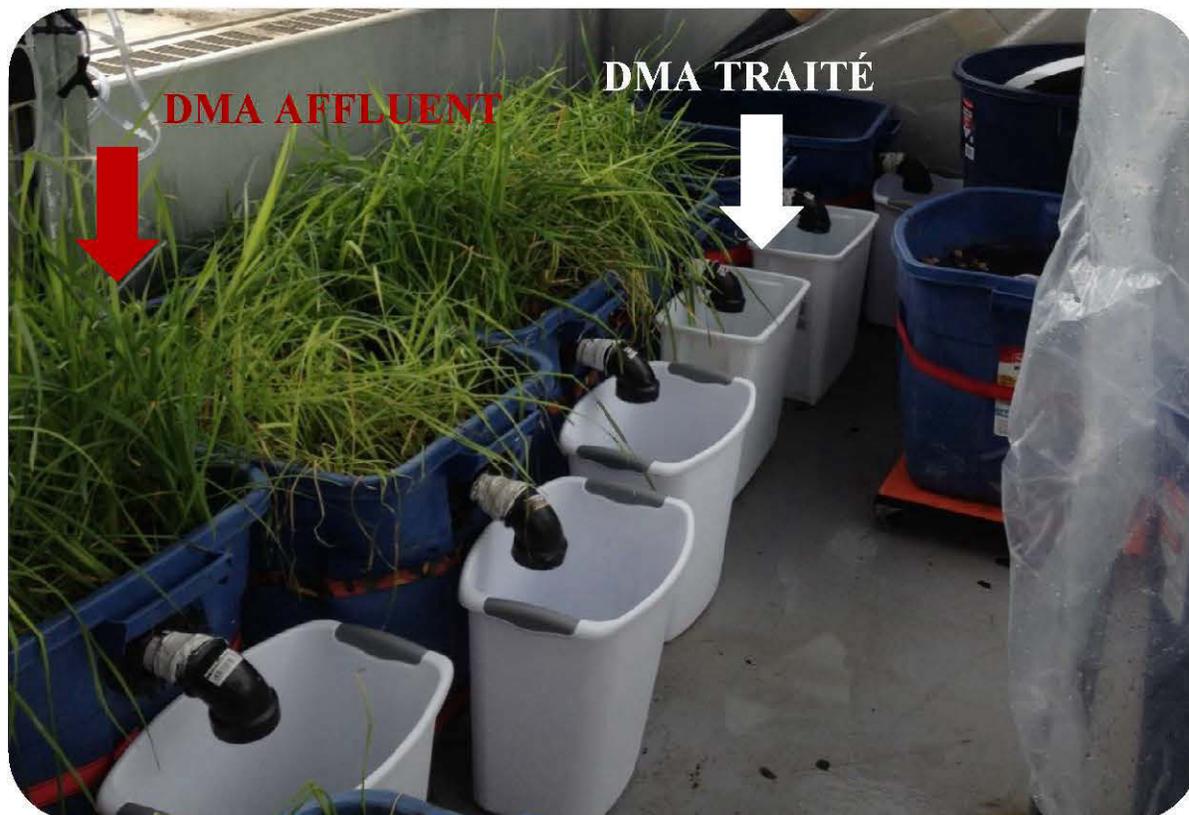
- Sand, W., Gerke, T., Hallmann, R. et Schippers, A. 1995. Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism – a critical evaluation of bacterial leaching. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43:961-966.
- Sheoran, A.S. et Sheoran, V. 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19:105-116.
- Sheoran, A.S. 2007. Acid mine drainage treatment on bench scale wetland with *saccharum bengalense*. *Mineral. Processing and Extractive Metallurgy*, 116:48–53.
- Silva, A.M., Cruz, F.L.S., Lima, R.M.F., Teixeira, M.C. et Leão, V.A. 2010 Manganese and limestone interactions during mine water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 181:514–520.
- Singh, O. V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R. et Jain, K. 2003. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61:405–412.
- Société québécoise de phytotechnologie, 2015. Fiches techniques de la SQP. 1. Les marais filtrants, www.phytotechno.com.
- Song, H., Yim, G.J., Ji, S.W., Neculita, C.M. et Hwang, T.W. 2012. Pilot-scale passive bioreactors for treatment of natural acid mine drainage: efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal. *Journal of Environmental Management*, 111:150-158
- Stottmeister, U., Wiessner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kastner, M., Bederski, O., Muller, R.A. et Moormann, H. 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22 (1-2):93-117.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844-851.
- Truu, M., Juhanson, J. et Truu J. 2009. Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 407:3958-3971.
- UN-HABITAT, 2008. *Constructed Wetlands Manual*. UN-HABITAT Water for Asian Cities Program Nepal, Kathmandu, 102 p.

- USEPA. 2014. Reference Guide to Treatment Technologies for Mining-Influenced Water. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. EPA 542-R-14-001, 94 p.
- Utsunomyia, T. 1980. Japanese Patent Application, No. 55: 72959. pp.12.
- Verhoeven, J.T.A. et Meuleman, A.F.M. 1999. Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations. *Ecological Engineering* 12:5–12.
- Vymazal, J. 2010. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: A review. *Water*, 2:530-549.
- Vymazal, J. et Lenka Kröpfelová, L. 2011. A three-stage experimental constructed wetland for treatment of domestic sewage: First 2 years of operation, *Ecological Engineering*, 37:90–98.
- Wang, Y.-H., Lin, S.-H, et Juang, R.-S. 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 102:291–302.
- Wallace, S., Parkin, G. et Cross, C. 2001. Cold climate wetlands: dimensionnement and performance. *Water Science and Technology*, 44(11-12):259-265.
- Waybrant, K.R., Blowes, D.W. et Ptacek, C.J. 1998. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of acid mine drainage. *Environmental Science and Technology*, 32:1972-1979.
- White, K.N., Bellinger, E. et Cardenas, A. 1996. The use constructed wetland to mitigate metal pollution from mining effluents, *Proceedings of the Clean Technologies for the Mining Industry Conference*, Santiago, Chile, May 15-17, pp 129-140.
- Willow, M.A. et Cohen, R.R.H. 2003. pH, dissolved oxygen, and adsorption effects on metal removal in anaerobic bioreactors. *Journal of Environmental Quality*, 32:1212-1221.
- Ye, Z.H., Whiting, S.N., Qian, J.H., Lytle, C.M., Lin, Z.Q. et Terry, N. 2001. Wetlands and aquatic processes, trace elements removal from coal ash leachate by a 10 year old constructed wetland. *Journal of Environmental Quality*, 30:1710–1719.
- Yeh, T.Y., Chou, C.C. et Pan, C.T. 2009. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations, *Desalination*, Vol. 249, pp. 368-373.

Zagury, G.J., Neculita, C.M. et Bussière, B. 2005. Passive biological treatment of acid mine drainage: challenges of the 21st century. 2e Symposium sur l'environnement et les mines, l'ICM-Rouyn-Noranda, QC, Canada, May 15-18.

Zhao, G., Wu, X., Tan X. et Wang, X. 2011. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *The Open Colloid Science Journal*, 4:19-31.

ANNEXE A – Montage des essais



**ANNEXE B - Matériaux (kg) ajoutés dans les marais sous-surfaciques
à flux verticale**

Quantité de matériau (kg) Type d'écoulement	Calcaire	Gravier	Mousse de tourbe	Engrais granulaire
Marais sous-surfacique à flux vertical planté	17,05	55,85	5,69	0,62
	17,05	56,45	5,61	0,62
	17,05	56,20	5,62	0,62
Marais sous-surfacique à flux vertical non planté	17,05	57,00	5,70	0,63
	17,05	56,40	5,64	0,63

**ANNEXE C- Matériaux (kg) ajoutés dans les marais surfaciques
à flux horizontal**

Quantité de matériau (kg) Type d'écoulement	Sable	Mousse de tourbe	Fumier	Chaux dolomitique
Marais surfacique à flux horizontal planté	15,34	2,45	5,10	3,20
	15,25	2,30	5,10	3,41
	15,12	2,40	5,15	3,11
Marais surfacique à flux horizontal non planté	17,05	57,00	5,70	0,63
	15,48	2,43	5,15	3,13

ANNEXE D – Protocole de la procédure d'extraction séquentielle et digestion acide assistée au four à micro-ondes

1.0 Mise en contexte

Le protocole suivant est basé sur la méthode proposée par Jong et Parry, 2004 (méthode modifiée de Tessier *et al.*, 1979).

L'extraction séquentielle consiste en la mise en solution des espèces chimiques présentes dans un échantillon de sol sous l'action de plusieurs réactifs qui sont ajoutés successivement au même aliquote de sol. L'extraction séquentielle permet de séparer les métaux lourds en différentes fractions selon 6 procédures opérationnelles (Jong et Parry, 2004).

La première étape consiste à extraire la fraction soluble en ajoutant de l'eau à l'échantillon. Ensuite, la fraction acido-soluble, qui correspond à la fraction échangeable et liée aux carbonates, peut être extraite.

Les métaux extraits dans ces fractions peuvent être divisés en deux familles; celle où les ions sont fixés par une liaison non spécifique et échangeable ioniquement sur la surface du solide (échange cationique); celle où les cations des métaux sont précipités ou coprecipités en carbonates (Clevenger, 1990; Jong et Parry, 2004; Fernández *et al.*, 2004).

Puis, il y a une fraction dite réductible, qui représente les métaux liés aux oxydes Fe, de Mn et d'Al ou encore faiblement cristallisé ou amorphe. La réduction des oxydes va donc permettre la libération de ces métaux.

Il y a aussi une fraction qui est dite oxydable et liée à la matière organique ou aux sulfures. La liaison principale est la complexation. L'oxydation et la destruction de la matière organique vont permettre de relâchement des métaux liés à la matière organique et aux sulfures.

Finalement, les métaux qui demeurent fixes après ces étapes d'extraction constituent la fraction résiduelle, formée essentiellement par des minéraux silicatés qui eux peuvent contenir des métaux traces (Clevenger, 1990; Fernández *et al.*, 2004).

2.0 Objectif

Le protocole propose de faire l'extraction en 6 étapes pour distinguer l'élément sous les formes dites solubles et échangeables, liées aux carbonates, liées aux oxydes, liées à la matière organique et aux sulfures et liées à la fraction résiduelle.

3.0 Matériel

3.1 Appareillage et matériel utilisé

- Centrifugeuse
- Tubes de 50 ml en polypropylène pour la centrifugeuse (tube Falcon)
- pH-mètre
- Balance analytique précision 0,1 mg
- Bain-marie
- Agitateur magnétique
- 1 g de sol humide par échantillon (triplicata)
- 1 g de sol humide par échantillon (triplicata)
- Eau distillée

3.2 Produits chimiques

- Chlorure de magnésium $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS-7791-18-6)
- Acétate de sodium CH_3COONa (CAS-127-09-3)
- Acide acétique glacial (CAS-64-19-7)
- Hydroxylamine hydrochloride $NH_2OH \cdot HCl$ (CAS-7899-15-1)
- Peroxyde d'hydrogène 30 %.
- Acétate d'ammonium $C_2H_7NO_2$ (CAS-631-61-8)
- Acide nitrique 69-70 % (CAS-7697-37-2)
- Acide chlorhydrique 36.8-38% (CAS- 7647-01-0)

3.3 Préparation des solutions

Chlorure de magnésium (1 M, pH 7.0)

Pour préparer 500 ml de chlorure de magnésium $MgCl_2$, 101,65 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ de poids moléculaire 203,30 g/mol seront pesés et dissous dans 350 ml d'eau distillée. Le volume pourra être complété à 500 ml dans un ballon jaugé lorsque la poudre sera dissoute et que le pH sera ajusté à 7.

Acétate de sodium (1 M, pH 5.0)

Pour préparer 500 ml d'acétate de sodium $NaOAc$, 41,02 g de CH_3COONa de poids moléculaire 82,03 g/mol ont été pesés et dissous dans 350 ml d'eau distillée. Le volume pourra être complété à 500 ml dans un ballon jaugé et le pH ajusté à 5,0 avec de l'acide acétique ($HOAc$).

Hydroxylamine hydrochloride (0,04 M) dans 25 % v/v d'acide acétique.

1,39 g d'hydroxylamine hydrochloride $NH_2OH \cdot HCl$ de poids moléculaire 69,49 g/mol sera pesé et ajouté à 350 ml d'eau distillée et transféré dans un ballon jaugé de 500 ml. Le volume sera complété avec l'eau distillée jusqu'à 500 ml. 270 ml de cette solution seront transvidés dans un contenant et 90 ml d'acide acétique seront additionnés.

Solution d'acétate d'ammonium (3,2 M)

Pour obtenir une solution d'acétate d'ammonium NH_4OAc ayant une concentration de 3,2 M, 123,33 g de $C_2H_3O_2NH_4$ (77,08 g/mol) ont été pesés et mélangés à 350 ml d'eau déionisée. Après dissolution complète, le volume sera ajusté à 500 ml dans un ballon jaugé.

3.4 Extraction

1 g de solide humide sera pesé et déposé dans un tube de 50 ml en polypropylène pour la centrifugeuse (tube Falcon).

1. Fraction soluble

Le solide humique est extrait avec 15 ml d'eau ultra pure.

2. Fraction échangeable

Le résidu de l'étape 1 sera extrait en ajoutant 8 ml de $MgCl_2$ (1 M, pH 7,0) agitant pendant 1 heure à la température de la pièce.

3. Fraction liée aux carbonates (acido-solubles)

Le résidu de l'étape 2 sera extrait en ajoutant 8 ml de NaOAc (1 M, pH 5.0) et laisser agir 5 h sous agitation. Le pH de la solution doit être ajusté avec de l'acide acétique. La solution acide permet de dissoudre les carbonates et le pouvoir complexant de l'acétate la réadsorption ou la reprecipitation des ions libérés.

4. Fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse (fraction réductible)

Le résidu extrait précédemment sera mélangé à 20 ml hydroxylamine hydrochloride (0,04M) NH₂OH-HCl dans 25 % (v/v) d'acide acétique à 96 ±3 °C en agitant occasionnellement pendant 6 heures.

5. Fraction liée à la matière organique et aux sulfures

Les métaux liés à la matière organique et aux sulfures seront extraits en ajoutant 3 ml de HNO₃ et 5 ml de H₂O₂ à 30 % et en ajustant le pH avec du HNO₃. Le mélange est ensuite chauffé à 85 ±2 °C pendant 2 heures en agitant occasionnellement. Après refroidissement, 5 ml de NH₄OAc (3,2 M) est ajouté dans 20 % (v/v) de HNO₃. Complétez jusqu'à 20 ml avec de l'eau déionisée et agiter en continu pendant 0,5 h.

L'extraction sera réalisée en triplicata dans des tubes à centrifugeuse de 50 ml en PPCO. Entre chaque extraction, l'échantillon doit être centrifugé à 1000 rmp pour 30 minutes. Le surnageant est ensuite récupéré et filtré avec un filtre de 0,45 µm puis déposé dans un de de 50 ml à 4 °C. Le résidu restant est lavé avec 8 ml d'eau ultrapure et agité pendant 10 minutes puis centrifugé de nouveau. Refaire 2 fois et récupérer le surnageant pour l'analyse ICP. Les échantillons doivent être conservés à 4 °C entre les extractions.

6. Fraction résiduelle (digestion acide assistée par un four à micro-ondes)

Le Multiwave 3000, qui est une plate-forme modulaire de préparation d'échantillon par micro-ondes, sera utilisé pour extraire les métaux résiduels.

0,200 g de matière sèche par échantillon seront pesés dans le tube à micro-onde propre et déposés dans les blindages pour les métaux totaux. Pour la fraction résiduelle, 0,200 g de l'échantillon provenant de l'étape 5 seront pesés et subira une digestion acide par micro-onde.

Au moins un duplicata par échantillon sera effectué et un échantillon de composition connu (compost) sera analysé à titre de référence de même qu'un témoin (sans sol).

7 ml de HNO₃ 69-70% et 1 ml de HCL 36,5-38 % seront additionnés à tous les tubes, de même que dans le témoin sans sol. Un barreau magnétique est déposé dans chaque tube.

Les joints du capuchon seront élargis à l'aide du mandrin d'évasement (chiffres pairs), ou retirés du dispositif dévasement (chiffres impairs). Les tubes seront ensuite fermés en prenant soin de serrer la petite vis noire sur le côté au préalable.

Le capuchon ayant le chiffre 1 est muni d'une sonde ou unité de mesure p/T. Ce récipient sera fermé comme les autres puis ouvert de nouveau à environ 45 °C.

Les récipients pourront ensuite être insérés dans le rotor (16 positions) en respectant la numérotation. Le rotor sera fermé à l'aide du couvercle et inséré dans la chambre du four micro-onde.

Une fois en mode de fonctionnement, le protocole pourra être sélectionné sous l'onglet "library" en appuyant sur F1. Les boutons F4 et F5 permettent de se déplacer dans le menu déroulant et de sélectionner digestion des végétaux 16. Une fois le protocole sélectionné, démarrez en appuyant sur F1 et Start.

Une fois l'extraction terminée, la porte de l'appareil peut être ouverte pour retirer le rotor et l'installer sous la hotte.

Le couvercle du rotor sera enlevé et la vis de dégazage de l'unité de mesure p/T de même que les autres récipients ouverts à l'aide de la clé livrée (1 rotation maximum) pour faire ventiler les récipients. Il faut attendre quelques minutes afin que les gaz de la réaction s'échappent complètement.

Les capuchons seront ensuite enlevés et rincés, puis le liquide récupéré dans un ballon jaugé de 100 ml. Les tubes et barreaux magnétiques seront rincés 3 fois à l'eau déionisée et le liquide récupéré dans les ballons. Le volume pourra être complété à 100 ml avec de l'eau ultra pure. Un 10 ml par échantillon devra être conservé pour l'analyse des métaux par ICP-AES et conservé à température pièce.

Les tubes seront nettoyés avec 10 ml de HNO₃ 69-70% pour une utilisation future en sélectionnant le protocole 16, nettoyage.

3.5 Documents de références

- Clevenger, T.E. 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. University of Missouri-Columbia, Department of Civil Engineering, Columbia, MO 65201, U.S.A. 13 p.
- Fernández, E., Jiménez, R., Lallenab, A.M. et Aguilara, J. 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*. 131: 355-364.
- Jong, T. et Parry, D.L. 2004. Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis, *Journal of Environmental Monitoring*. 6: 278-285.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M. 1979. Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.

ANNEXE E – Granulométrie des matériaux