

MATHIEU LAPORTE-SAUMURE

**CARACTÉRISATION DE SITES DE TIR À L'ARME  
LÉGÈRE MILITAIRES CANADIENS, ENLÈVEMENT  
DES MÉTAUX ET SUIVI HYDROGÉOLOGIQUE DES  
CONTAMINANTS**

Thèse de doctorat présentée à  
L'Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Eau, Terre et Environnement  
(INRS-ETE)

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

**Membres du jury**

Directeur de recherche: Richard Martel  
Co-directeur de recherche: Guy Mercier  
Examineur interne: Mario Bergeron  
Examineur externe: Catherine Mulligan  
Examineur externe: Bruno Bussière

Décembre 2010



## Résumé

Cette thèse se concentre sur l'étude de sites de tir à l'arme légère militaires canadiens. Il existe un grand nombre de sites de tir à l'arme légère dans les différentes bases militaires à travers le Canada, qui sont utilisés par les militaires pour les exercices de tir au petit calibre (arme légère). Dans ces sites de tir, les balles se concentrent dans des buttes d'arrêt, situées derrière les cibles. Les balles utilisées étant composées d'un cœur en alliage de plomb (Pb) et antimoine (Sb), et d'un revêtement externe en alliage de cuivre (Cu) et zinc (Zn), les sols des buttes contiennent des concentrations très élevées en ces métaux. L'étude se divise en trois principaux aspects: (1) la caractérisation de la contamination des sols des buttes d'arrêt et la disponibilité des métaux; (2) la réalisation d'essais de traitement physico-chimique pour l'enlèvement des métaux; et (3) un suivi hydrogéologique des contaminants par une évaluation de la qualité de l'eau interstitielle dans la zone non-saturée sous une butte de tir en opération, et dans une butte de tir expérimentale.

Les sols des buttes d'arrêt de sites de tir à l'arme légère provenant de quatre Bases des Forces Canadiennes (BFC) soit les BFC Wainwright (Alberta), Shilo (Manitoba), Valcartier (Québec) et Gagetown (Nouveau-Brunswick) ont été caractérisés selon différents aspects: les concentrations des sols en Cu, Pb, Sb et Zn, la distribution granulométrique, leur minéralogie, la distribution verticale en profondeur de la contamination (BFC Valcartier), et une caractérisation au microscope électronique à balayage (SEM-EDS). La disponibilité des métaux dans les sols a également été évaluée à l'aide de trois tests de lixiviation: le *toxicity characteristics leaching procedure* (TCLP), qui représente le lixiviat d'un site d'enfouissement sanitaire; le *synthetic precipitation leaching procedure* (SPLP) qui représente des conditions de terrain; et le test de simulation du suc gastrique (TSSG), qui représente le lixiviat de l'estomac humain au cours du processus de digestion, donc le transfert potentiel de métaux dans l'organisme en cas d'ingestion de sols. Les concentrations en métaux des sols totaux des différentes buttes de tir atteignent 27 100 mg Pb/kg, de 7 720 mg/kg Cu/kg, de 1080 mg Zn/kg et de 570 mg Sb /kg. Les résultats de l'échantillonnage des sols en profondeur (0 à 90 cm) démontrent que la contamination se concentre principalement

dans les 30 premiers cm sous la surface pour le Pb et le Cu, et dans les 15 premiers cm dans le cas du Sb et du Zn. L'étude des sols au SEM-EDS a montré la présence de quantités significatives de carbonates de Pb résultant de l'altération des particules initiales de Pb métallique. L'évaluation de la disponibilité des métaux à l'aide des tests de lixiviation a démontré que les critères du TCLP pour le Pb et le Sb ont été dépassés. Pour le SPLP et le TSSG, les critères de l'eau potable du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) ont été dépassés pour le Pb et le Sb. La caractérisation de la disponibilité des métaux montre que les buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère posent un risque potentiel pour l'environnement, l'eau souterraine et les humains; et a des conséquences sur la gestion de ces sols dans le but de minimiser la dispersion potentielle des métaux dans l'environnement.

Pour les essais de traitement physico-chimiques des sols, deux filières de traitement (FT-1 et FT-2) ont été évaluées. La FT-1 consiste en des essais de jig et de table de Wilfley (TW) respectivement sur les fractions granulométriques (FG) 0,5-3 mm et 53-500  $\mu\text{m}$ , des essais de lixiviation chimique sur la FG <53  $\mu\text{m}$ . La FT-2 a consisté en des essais de jig sur la FG 1-4 mm, de spirale et de TW sur la FG 250  $\mu\text{m}$ -1 mm, et enfin des essais de Kelsey jig sur la FG <250  $\mu\text{m}$ . L'objectif des essais de traitement était l'atteinte du critère commercial C du MDDEP, ou de façon plus réaliste d'atteindre des concentrations inférieures au critère de l'enfouissement D du MDDEP. Pour les deux FT, les FG non-traitées (>3 mm pour la FT-1 et >4 mm pour la FT-2), ainsi que les concentrés de séparation gravimétrique pourraient être recyclés dans des fonderies. Les résultats montrent que les FG fines ont été très difficiles à traiter. Même avec des proportions massiques de métaux enlevées atteignant 78% pour le Pb, les concentrations dans la FG <53  $\mu\text{m}$  étaient encore très élevées suite à la lixiviation chimique. Le Kelsey jig sur la FG <250  $\mu\text{m}$  a montré des résultats des proportions d'enlèvement massiques des métaux décevantes, atteignant 47% pour le Pb. Pour les deux FT, le jig et la TW, les proportions massiques de métaux enlevées ont atteint 98% pour le Pb, alors que jusqu'à 77% de la masse initiale des FG respectives a été traitée. Les calculs de l'efficacité de tout le procédé dans les sols traités ont démontré que la FT-1 a permis de traiter 65% de la masse initiale de sol contaminé et la FT-2, 36%. Les FT 1 et 2 ont démontré

que la TW a été efficace pour traiter des sols de FG variant de 53  $\mu\text{m}$  à 1 mm, et jig pour les sols de FG variant de 1-4 mm. Les essais de traitement ont démontré que les techniques de concentration gravimétrique sont prometteuses pour le traitement des sols des buttes; et que d'avantage de recherches devraient être faites concernant le traitement des FG inférieures à 53  $\mu\text{m}$ .

Pour l'étude de la qualité de l'eau interstitielle dans la zone non-saturée, des instruments d'échantillonnage (lysimètres cylindriques de Teflon®) et de mesure de l'infiltration (lysimètres passifs) ont été installés sur deux sites de la BFC Valcartier: la butte d'arrêt du site de tir en opération Nicosie et une butte de tir expérimentale, construite avec du sable propre dans laquelle 2 000 balles ont été tirées. Dans la zone non-saturée des buttes Nicosie et expérimentale, trois lysimètres cylindriques et deux lysimètres passifs ont été installés. Les concentrations en métaux de l'eau interstitielle étaient sous les critères pour l'eau potable du MDDEP pour le Cu et le Zn, tandis que les concentrations en Pb et Sb étaient supérieures aux critères dans de nombreux cas; ce qui indiquerait une migration verticale de ces métaux dans la zone non-saturée. Les résultats pour la butte expérimentale montraient la présence de concentrations en Pb et en Sb supérieures critères pour l'eau potable du MDDEP après 6 mois, ce qui indique que ces métaux sont rapidement disponibles dans l'eau interstitielle. Les concentrations des métaux observées dans l'eau interstitielle, en ordre croissant, était Zn>Sb>Pb>Cu pour la butte en opération de Nicosie et Pb>Sb>Cu>Zn pour la butte expérimentale, qui indiquerait une augmentation des concentrations en Zn avec le temps. Les taux de dissolution annuels de métaux calculés pour les essais ont démontré que seulement une petite portion des métaux des sols étaient solubilisés dans la zone non-saturée et que les métaux étaient une source potentielle de pollution pour une très longue période de temps; ce qui souligne l'importance de trouver des façons de réhabiliter les sols des butte d'arrêt des sites de tir à l'arme légère, ou de trouver des façons de limiter la mobilité potentielle des métaux. De la modélisation de l'équilibre chimique a été faite sur trois échantillons d'eau interstitielle de la butte Nicosie dans le but d'établir la spéciation aqueuse des métaux, et démontre que ces derniers étaient principalement sous forme de  $\text{Pb}^{2+}$ , de  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{Zn}^{2+}$ , avec de petites quantités de complexes de sulfates et d'hydroxydes solubles de Pb, Cu et Zn.

Le Sb était sous forme de  $\text{SbO}_3^-$ . Le pH de l'eau interstitielle s'est montré un paramètre qui a influencé de façon très importante la spéciation aqueuse du Pb, Cu et du Zn.

## Avant-propos

Cette thèse présente trois articles publiés par des, ou soumis à des revues scientifiques internationales. Depuis le début, le projet a été réalisé dans l'objectif de présenter la thèse sous forme d'articles. Les différents objectifs du projet ont donc été regroupés dans le cadre des trois articles de la présente thèse de façon à ce que l'ensemble de la thèse, même si elle est constituée de différents articles, puisse former un tout et qu'il y ait un fil conducteur d'un article à l'autre.

Le premier article, *Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arm firing range* constitue le chapitre 2 de la thèse. Il présente les résultats de la caractérisation de la contamination en métaux, de la granulochimie des sols et de leurs caractéristiques physico-chimiques, de même que les résultats d'une étude portant sur la disponibilité potentielle des métaux dans les sols selon différents environnements et leur dangerosité potentielle pour le personnel militaire fréquentant les sites de tir à l'arme légère qui a été réalisée à l'aide de tests de lixiviation en laboratoire. Cet article a été soumis à la revue *Environmental Technology* en mars 2010, et accepté pour publication en juillet 2010.

Le deuxième article, *Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb and Zn in Canadian small arm firing ranges backstop soils* constitue le chapitre 3 de cette thèse. Cet article présente l'évaluation de méthodes de concentration gravimétrique et d'une méthode chimique pour traiter les sols de buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère. Deux filières de traitements ont été évaluées, une sur des sols provenant de sites de tir de quatre Bases des Forces Canadiennes situées en Alberta, au Manitoba, au Québec et au Nouveau-Brunswick; et l'autre sur les sols d'une base située au Québec. Cet article a été publié dans la revue *Water, Air, and Soil Pollution*, volume 213 (2010), p.171-189.

Le troisième article, *Pore water quality in the upper part of the vadose zone under an operating Canadian small arm firing range backstop berm, and metals aqueous speciation*

*modelling*, constitue le chapitre 4 de la thèse. Cet article a été soumis à la revue *Soil and Sediment Contamination An International Journal* en novembre 2010. Il présente les résultats de l'échantillonnage de l'eau interstitielle à l'aide de lysimètres qui ont été installés au sein de la zone non-saturée (zone vadose) de la butte d'arrêt d'un site de tir, de même que les résultats de la modélisation de la spéciation aqueuse des métaux dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée des sols de la butte d'arrêt du site de tir.

Ces articles ont dû être approuvés par le DLE (*Director Land and Environment*) du Ministère de la Défense Nationale du Canada avant d'être soumis aux revues.

En plus des trois articles qui ont été rédigés et qui sont présentés dans la cette thèse, cinq rapports scientifiques ont été rédigés pour le Ministère de la Défense Nationale du Canada au cours de la réalisation du projet:

- Laporte-Saumure, M., Martel, R. et Mercier, G. (2006) L'évaluation de la composition et des propriétés chimiques et physiques des sédiments des buttes de tir – Étape I. Rapport de recherche R-850 pour le Ministère de la Défense Nationale du Canada. INRS-ETE, Université du Québec. 74 pages.
- Laporte-Saumure, M., Martel, R. et Mercier, G. (2007) L'évaluation de la composition et des propriétés chimiques et physiques des sédiments des buttes de tir – Étape II. Rapport de recherche R-850-e2 pour le Ministère de la Défense Nationale du Canada. INRS-ETE, Université du Québec. 76 pages.
- Laporte-Saumure, M., Martel, R. et Mercier, G. (2008) Instrumentation d'une butte de tir expérimentale et évaluation de la qualité de l'eau sous une butte de tir en opération et essais de traitabilité des sols – Phase III. Rapport de recherche R-850-e3 pour le Ministère de la Défense Nationale du Canada. INRS-ETE, Université du Québec. 33 pages.
- Laporte-Saumure, M., Martel, R., Mercier, G. et Brochu, S. (2009). Instrumentation d'une butte de tir expérimentale, évaluation de la qualité de l'eau sous une butte de tir

en opération et essais de traitement des sols - Phase IV. Rapport de recherche R-1117. INRS-ETE, Québec, Canada, 97 pages.

- Laporte-Saumure, M., Martel, R., Mercier, G., Deschênes-Rancourt, C. et Trépanier, L. (2010). Suivi de la qualité de l'eau interstitielle dans la zone non-saturée d'une butte de tir expérimentale et de la butte de tir en opération Nicosie à la BFC de Valcartier (Phase V) – Rapport final. Rapport de recherche R-1160 pour le Ministère de la Défense Nationale du Canada. INRS-ETE, Université du Québec. 58 pages.

Les articles ont tous été rédigés par Mathieu Laporte-Saumure, qui en est donc le premier auteur. Les co-auteurs des articles, Richard Martel et Guy Mercier, respectivement directeur et co-directeur du projet de recherche ont participé à la rédaction des articles par de nombreuses corrections et revues critiques qui ont apporté beaucoup à ces derniers, en plus d'avoir supervisé les activités de laboratoire, d'échantillonnage ou autre qui ont été réalisées pour obtenir les données nécessaires à la rédaction des différents articles.



## Remerciements

Je remercie tout d'abord ma femme Mélanie pour son soutien indéfectible dans les bons comme les moins bons moments vécus tout au long de la réalisation de mon projet de doctorat. Je remercie également mon fils Thomas pour sa présence dans notre vie et pour l'inspiration et la motivation qu'il m'a apporté depuis son arrivée.

Je remercie également Richard Martel (directeur du projet) et Guy Mercier (co-directeur du projet) pour leurs conseils et leur aide apporté tout au long de la réalisation du projet. Leur soutien, autant financier, moral, logistique que pédagogique a été fort apprécié. Leur vision du projet, l'aide qu'ils m'ont apporté pour la réalisation des essais et des travaux de laboratoire, de même que leurs revues critiques des articles, des rapports, des présentations et de la thèse m'ont été indispensables à la réalisation du projet.

Je remercie aussi tout spécialement les évaluateurs externes Catherine Mulligan, Bruno Bussière de même que l'évaluateur interne Mario Bergeron qui ont accepté de prendre le temps d'évaluer ma thèse et d'assister à ma soutenance. Leurs commentaires ainsi que les critiques constructives formulées dans les évaluations et lors de la soutenance ont été fort appréciés.

Je remercie également tous les gens qui de près ou de loin ont été impliqués dans le projet: le *Director Land and Environment* (DLE) de Défense Nationale Canada et les Forces Canadiennes pour le financement du projet; Sylvie Brochu de Recherche et Développement pour la Défense Canada (RDDC-Valcartier), pour l'accès aux sites de la CFB Valcartier, et pour ses revues critiques des articles; les Officiers d'Environnement des Bases des Forces Canadiennes (BFC) Kelly Sturgess (BFC Wainwright), Garnet Shearer (BFC Shilo), and Sheldon Down (BFC Gagetown); les employés du *Range Control* de la BFC Valcartier, spécialement l'Adjudant-Maître Lafleur; Myriam Chartier, Clarisse Deschênes-Rancourt, Maxime Grenier, Luc Trépanier, Roxanne Saint-Laurent, Mohamed Ayad, Benoît Bouchard, Jean-François Blais, Geneviève Bordeleau, Linda Aubert et Gérald Dermont pour leur aide

lors de travaux de laboratoire, de terrain ou autre à différents moments du projet; Michelle Bordeleau, René Rodrigue, Marc Greendale, Philippe Girard et Sébastien Duval pour les analyses chimiques; et Jacques Dumas, Jean Robitaille et Frédéric Bergeron du Consortium en Recherche Minérale (COREM) à Québec pour certains essais de traitement.

# Table des matières

<i>Résumé</i>	<i>i</i>
<i>Avant-propos</i>	<i>v</i>
<i>Remerciements</i>	<i>ix</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xv</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>xvii</i>
<b>Chapitre 1. Synthèse du projet</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Hypothèses et objectifs</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Problématique</b>	<b>6</b>
1.3.1. Description d'un site de tir à l'arme légère typique et composition des balles	6
1.3.2. Contamination dans les sites de tir à l'arme légère	9
1.3.3. Toxicité des métaux	10
1.3.4. Disponibilité des métaux dans les sols et dangerosité	11
1.3.5. Traitements des sols contaminés	14
1.3.6. Mobilité des métaux dans la zone non-saturée	22
<b>1.4. Originalité de la recherche</b>	<b>24</b>
<b>1.5. Méthodologie</b>	<b>26</b>
1.5.1. Caractérisation des sols et disponibilité des métaux	27
1.5.1.1. Échantillonnage des sols	27
1.5.1.2. Analyses physicochimiques	30
1.5.1.3. Étude des sols au microscope électronique à balayage	31
1.5.1.4. Tests de lixiviation pour évaluer la disponibilité des métaux des sols	32
1.5.2. Essais de traitement des sols	34
1.5.2.1. Première filière de traitement sur les sols des buttes de tir de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown	35
1.5.2.2. Deuxième filière de traitement sur les sols de la butte de tir Nicosie à Valcartier	40
1.5.2.3. Analyses et évaluation de l'efficacité des traitements	42
1.5.3. Mobilité potentielle des métaux dans la zone non-saturée des buttes d'arrêt	43
1.5.3.1. Instrumentation	43
1.5.3.2. Butte d'arrêt du site de tir Nicosie	45
1.5.3.3. Butte expérimentale	46
1.5.3.4. Échantillonnage et analyses	47
<b>1.6. Résultats et discussion</b>	<b>48</b>
1.6.1. Caractérisation des sols et disponibilité des métaux	48
1.6.1.1. Concentrations en métaux des sols des quatre bases, granulochimie et propriété physicochimiques	48
1.6.1.2. Évolution en profondeur de la contamination à Valcartier	52
1.6.1.3. Tests de lixiviation et interprétation des résultats	55
1.6.2. Essais de traitement des sols	60
1.6.2.1. Première filière de traitement	60
1.6.2.2. Deuxième filière de traitement	66
1.6.2.3. Efficacité des filières de traitement	69
1.6.3. Mobilité des métaux dans la zone non-saturée	73

1.6.3.1. Concentrations en métaux de l'eau interstitielle et infiltration d'eau aux buttes Nicosie et expérimentale	73
1.6.3.2. Charges en métaux aux buttes Nicosie et expérimentale	87
1.6.3.3. Estimation du taux annuel de dissolution	90
1.6.3.4. Spéciation des métaux dans l'eau interstitielle	93
1.8. Conclusions et recommandations	99
1.8.1. Conclusions	100
1.8.2. Recommandations et perspectives de recherches	104
1.9. Références	109
<i>Chapitre 2. Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges</i>	<i>125</i>
2.1. Résumé	127
2.2. Abstract	129
2.3. Introduction	131
2.4. Materials and methods	134
2.4.1. Physicochemical analyses	134
2.4.2. Vertical extent of the contamination of SAFR 3 backstop soil	135
2.4.3. SEM-EDS soil characterization	136
2.4.4. Leaching tests	137
2.5. Results and discussion	138
2.5.1. Grain-size distribution and soil Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations	138
2.5.2. Soil mineralogy and chemical properties	139
2.5.3. Vertical extent of contamination in SAFR 3 backstop	140
2.5.4. SEM-EDS soil characterization	140
2.5.5. Leaching tests	142
2.5.6. Interpretation of metal availability	144
2.6. Conclusions	146
2.7. Acknowledgements	147
2.8. References	149
2.9. Tables	159
2.10. Figures	163
<i>Chapitre 3. Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb and Zn in Canadian small arm firing ranges backstop soils</i>	<i>167</i>
3.1. Résumé	169
3.2. Abstract	171
3.3. Introduction	173
3.3.1. Small arm firing range backstop soils and metal contamination	173
3.3.2. Soil washing	174
3.3.3. Regulations	175
3.3.4. Aim of the study	175
3.4. Materials and method	176
3.4.1. Treatment line 1	176

3.4.1.1. Gravimetric concentration	176
3.4.1.2. Chemical leaching	178
3.4.2. Treatment line 2	178
3.4.2.1. Gravimetric concentration	179
<b>3.5. Results and discussion</b>	<b>180</b>
3.5.1. Calculations	181
3.5.2. Treatment line 1	182
3.5.2.1. Jig and Wilfley table on >53 µm SF	182
3.5.2.2. Chemical leaching on <53 µm SF	183
3.5.2.3. Whole process efficiency	184
3.5.3. Treatment line 2	185
3.5.3.1. Jig, Spiral and Wilfley table on >250 µm SF	185
3.5.3.2. Kelsey jig on <250 µm SF	186
3.5.3.3. Whole process efficiency	186
3.5.4. Comparison of treatment lines 1 and 2	187
3.5.5. Comparison with other studies	188
<b>3.6. Conclusions</b>	<b>189</b>
<b>3.7. Acknowledgements</b>	<b>191</b>
<b>3.8. References</b>	<b>193</b>
<b>3.9. Tables</b>	<b>201</b>
<b>3.10. Figures</b>	<b>209</b>

***Chapitre 4. Pore water quality in the upper part of the vadose zone under an operating Canadian small arm firing range backstop berm, and metals aqueous speciation modelling***  
**213**

<b>4.1. Résumé</b>	<b>215</b>
<b>4.2. Abstract</b>	<b>217</b>
<b>4.3. Introduction</b>	<b>219</b>
4.3.1. Metal contamination in small arms firing ranges	219
4.3.2. Metal migration in the vadose zone via pore water	219
4.3.3. Aim of the study	221
<b>4.4. Materials and methods</b>	<b>222</b>
4.4.1. Backstop soil properties and Pb, Cu, Sb and Zn concentrations	222
4.4.2. Drain gauges and lysimeters	223
4.4.3. Sampling procedure and analyses	225
<b>4.5. Results and discussion</b>	<b>226</b>
4.5.1. Backstop soil properties and Pb, Cu, Sb and Zn concentrations	226
4.5.2. Pore water Pb, Cu, Sb and Zn concentrations and infiltration	227
4.5.3. Pore water metal concentrations vs SPLP concentrations	229
4.5.4. Estimation of the annual dissolved metal mass flux through the backstop berm and metal dissolution rate	230
4.5.5. Chemical equilibrium modelling	232
<b>4.6. Conclusions</b>	<b>233</b>
<b>4.7. Acknowledgements</b>	<b>235</b>
<b>4.8. References</b>	<b>237</b>

<b>4.9. Tables</b>	<b>243</b>
<b>4.10. Figures</b>	<b>247</b>
<b><i>Annexes</i></b>	<b>255</b>

# Liste des tableaux

## CHAPITRE 1

Tableau 1.1. Concentrations maximales en métaux admises pour le TCLP aux États-Unis. _____	13
Tableau 1.2. Concentrations maximales en métaux admises pour la qualité de l'eau potable prescrites par le MDDEP. _____	13
Tableau 1.3. Concentrations maximales seuils admises selon les différents niveaux ou vocations des terrains du MDDEP et du CCME. _____	15
Tableau 1.4. Tranches granulométriques sur lesquelles différents appareils de séparation gravimétriques sont efficaces. _____	18
Tableau 1.5. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans les différentes fractions granulométriques des sols des sites de tir étudiés; et concentrations calculées pour les sols totaux. _____	49
Tableau 1.6. Minéralogie des sols des buttes de tir étudiées obtenue en Diffraction-X. _____	50
Tableau 1.7. Contenus en carbone total (CT), en carbone inorganique total (CIT), en carbone organique total (COT) et pH des sols des buttes de tir étudiées. _____	51
Tableau 1.8. Principales phases métalliques identifiées à la surface des fragments métalliques avec le MEB-EDS, et leurs proportions relatives. _____	51
Tableau 1.9. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans le sol des casiers d'impact du site de tir de Nicosie pour les 4 intervalles de profondeur. _____	54
Tableau 1.10. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans les lixiviats de TCLP, SPLP et TSSG pour les sols sur chaque fraction granulométrique (FG) des quatre sites de tir, avec les écart-types (ET). _____	56
Tableau 1.11. Taux de lixiviation dans les sols <2 mm calculés avec le TCLP et le SPLP; et pour les sols <53 µm avec le TSSG. _____	58
Tableau 1.12. Résultats des essais de décontamination avec le jig de laboratoire sur la FG 0,5-3 mm, et avec la TW sur la FG 53-500 µm des sols des buttes d'arrêt de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown. Les meilleurs résultats (de 3 essais) obtenus sont présentés. _____	62
Tableau 1.13. Résultats des essais de décontamination par lixiviation chimique pour les fractions granulométriques <53 µm des sols des buttes d'arrêt de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown. Les meilleurs résultats (de 3 essais) obtenus sur chacun des appareils sont présentés. _____	66
Tableau 1.14. Résultats des essais de décontamination avec le jig semi-industriel, la spirale, la table de Wilfley (TW) et le Kelsey jig sur les fractions granulométriques 1-4 mm, 250 µm-1 mm et <250 µm du sol de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie de la base de Valcartier. Les meilleurs résultats (de 3 essais) obtenus sur chacun des appareils sont présentés. _____	67
Tableau 1.15. Concentrations en Pb, Cu et Zn dans les sols traités en reconstituant les fractions décontaminées des FG 0,5-3 mm et 53-500 µm. _____	70
Tableau 1.16. Concentrations en Pb, Cu et Zn dans les sols traités en reconstituant les fractions décontaminées des FG 1-4 mm et 250 µm-1 mm. _____	71
Tableau 1.17. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn mesurées dans le lysimètre background du secteur de Carpiquette. _____	73
Tableau 1.18. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans la nappe phréatique mesurées dans le puits NICPO-9-8M, situé derrière la butte Nicosie. _____	79
Tableau 1.19. Valeurs de pH et d'ORP mesurées dans l'eau interstitielle des échantillons prélevés dans les différents lysimètres de Nicosie et de la butte expérimentale. _____	85
Tableau 1.20. Charges annuelles de Cu, Pb, Sb et Zn dissous dans l'eau interstitielle calculées aux trois lysimètres cylindriques de la butte de tir Nicosie. _____	87
Tableau 1.21. Charges annuelles de Cu, Pb, Sb et Zn dissous dans l'eau interstitielle calculées aux trois lysimètres cylindriques de la butte de tir expérimentale. _____	87
Tableau 1.22. Charges annuelles appliquées sur les surfaces représentatives des différents lysimètres des buttes Nicosie et expérimentale. _____	88
Tableau 1.23. Masses de métaux dans les 30 premiers cm des casiers de la butte Nicosie et charges annuelles de métaux dissous calculées avec le lysimètre arrière 1,50 m, avec le taux de dissolution et le temps de dilution des métaux calculés. _____	91

<i>Tableau 1.24. Masses de Pb, Cu, Sb et Zn dans chacune des balles de calibre 5,56 mm et 7,62 mm.</i>	92
<i>Tableau 1.25. Masses de métaux dans la butte expérimentale et charges annuelles de métaux dissous calculées pour 2 000 balles avec le lysimètre arrière, avec le taux de dissolution et le temps de dilution des métaux calculés.</i>	92
<i>Tableau 1.26. Liste de paramètres utilisés pour les modélisations de la spéciation aqueuse des métaux avec MineQL+.</i>	94

## CHAPITRE 2

<i>Table 2.1. Size fraction proportions and their Cu, Pb, Zn and Sb contents; and recalculated Cu, Pb, Zn and Sb whole-soils content for SAFR 1, 2, 3 and 4 backstops. Total carbon (TC), total inorganic carbon (TIC), total organic carbon (TOC) contents, and pH of the different SF are also shown, as well as MDDEP commercial «C» (MDDEP, 1999) and CCME industrial (CCME, 2007) criteria for Cu, Pb, Zn, and Sb.</i>	159
<i>Table 2.2. SEM-EDS principal identified metallic phases, and their relative proportions.</i>	160
<i>Table 2.3. Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations in TCLP, SPLP, and GJST leachates for the &gt;2 mm, 0.5-2 mm, 53-500 µm, and &lt;53 µm soils SF.</i>	161
<i>Table 2.4. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations in the &lt;2 mm soils; and TCLP, SPLP, and GJST leached concentrations, and leachability ratios.</i>	162

## CHAPITRE 3

<i>Table 3.1. MDDEP of Québec commercial «C», and «D» criteria; and CCME industrial criteria defined for Cu, Pb, and Zn. Note that there are no thresholds for Sb.</i>	201
<i>Table 3.2. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations of the tailing, middling, and concentrate fractions; and their respective mass proportions obtained with the jig and WT remediation assays on the four SAFR backstop soils for TL-1.</i>	202
<i>Table 3.3. Pb, Cu and Zn concentrations and recovered masses proportions after chemical leaching remediation assays on the four SAFR backstop soils for TL-1.</i>	203
<i>Table 3.4. Total backstop soil concentrations prior to TL-1, proportions of treated soils and recalculated concentrations using both treated SF (0.5-3 mm and 53-500 µm) for SAFR 1 to 4.</i>	204
<i>Table 3.5. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations of the tailing, middling (if applicable) and concentrate fractions; and their respective mass proportions obtained with the jig, spiral, WT, and KJ remediation assays on the 1-4 mm, 250 µm-1 mm and &lt;250 µm SF for TL-2.</i>	205
<i>Table 3.6. Total backstop soil concentrations prior to TL-2, proportions of treated soils and recalculated concentrations using both treated SF (1-4 mm and 250 µm-1 mm) for SAFR 3.</i>	206
<i>Table 3.7. Comparison of the jig and the WT removal efficiencies for TL-1 and TL-2 with other laboratory scale studies.</i>	207
<i>Table 3.8. Comparison of the removal efficiency in the total soils for TL-1 and TL-2 with other field application studies.</i>	208

## CHAPITRE 4

<i>Table 4.1. Backstop berm soil characteristics; Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the backstop soils at the 0 to 15 cm, 15 to 30 cm, 30 to 50 cm, and 50 to 90 cm depth intervals; and applicable thresholds.</i>	243
<i>Table 4.2. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in background samples, in two water table samples; and comparison between the lysimeters metal concentrations and SPLP concentrations.</i>	244
<i>Table 4.3. Calculated dissolved annual metal mass fluxes for each lysimeter.</i>	244
<i>Table 4.4. Dissolved annual metal mass fluxes applied on representative surfaces, and estimated metal masses transiting in the lower half of the backstop berm (area of the impact compartments) and in the base of the berm.</i>	245
<i>Table 4.5. Annual metal dissolution rate, and time span for metal dissolution in the lower part of the backstop berm (impact compartments area) calculated with the Back 1.5 lysimeter.</i>	245
<i>Table 4.6. Data used for chemical equilibrium modelling with MineQL+. A sample of each lysimeter was used in order to establish Pb, Cu, Sb and Zn speciation in the vadose zone pore water.</i>	246

# Liste des figures

## CHAPITRE 1

<i>Figure 1.1. Photo aérienne montrant une vue en plan d'un site de tir à l'arme légère militaire canadien typique (site Nicosie à la BFC Valcartier). Les positions (ou pas) de tir 1, 2 et 3 sont à des distances respectives de 100 m, 200 m et 300 m des cibles, derrière lesquelles est localisée la butte d'arrêt A-A' présentée à la figure 1.2.</i>	8
<i>Figure 1.2. Représentation schématique en 3-D d'une butte d'arrêt de site de tir.</i>	8
<i>Figure 1.3. Représentation schématique d'un jig. Le courant ascendant fluidise les particules de sol et le lit de bille, en entraînant les particules légères vers le haut; le courant descendant compacte les particules et entraîne les particules denses vers le bas.</i>	19
<i>Figure 1.4. Photographie de la table de Wilfley (ou table à secousses) utilisée pour les essais de traitement.</i>	19
<i>Figure 1.5. Photographie de la spirale utilisée (au centre) pour les essais de traitement. La photo en mortaise montre la ségrégation des particules opérée par la spirale, avec les particules denses (bande foncée) qui ont tendance à se concentrer près de l'axe de la spirale.</i>	20
<i>Figure 1.6. Représentation schématique du Kelsey jig vue de l'extérieur (a) et en coupe A-A' vue de l'intérieur. Le Kelsey jig est soumis à une rotation et la séparation des particules se fait grâce à l'action combinée de la rotation et des pulsations horizontales, qui créent l'alternance horizontales des courants d'eau.</i>	21
<i>Figure 1.7. Schéma de la butte d'arrêt de Nicosie représentant les zones où ont été prélevés les échantillons lors des 3 campagnes d'échantillonnage. Dans tous les cas, les échantillons étaient des composites des casiers d'impact (1<sup>ère</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> campagnes) ou de la zone échantillonnée (i.e., devant ou au-dessus des casiers; 2<sup>e</sup> campagne).</i>	29
<i>Figure 1.8. Schéma des essais de traitement réalisés sur 3 FG sur les sols de buttes d'arrêt des bases de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown dans le cadre de la 1<sup>ère</sup> filière de traitement.</i>	36
<i>Figure 1.9. Schéma de la table de Wilfley utilisée pour les essais des deux filières de traitement des traitements. Les densités (<math>\rho</math>) sont en <math>g/cm^3</math>.</i>	38
<i>Figure 1.10. Illustration schématique du protocole de lixiviation modifié de Djedidi et al. (2005) utilisé pour le traitement des sols de la fraction <math>&lt;53 \mu m</math> dans la première filière de traitement.</i>	39
<i>Figure 1.11. Représentation schématique du procédé de traitement gravimétrique de la deuxième filière de traitement appliqué sur les sols de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie de la base de Valcartier.</i>	40
<i>Figure 1.12. Schéma représentant les deux types de lysimètres ayant été mis en place dans la zone non-saturée du site de Nicosie et du site de la butte de tir expérimentale.</i>	44
<i>Figure 1.13. Vue en plan (a) et en coupe A-A' (b) des installations dans la zone non-saturée au site de tir à l'arme légère de Nicosie. Abréviations: L, lysimètre; DG, drain gauge.</i>	45
<i>Figure 1.14. Vue en plan (a) et en coupe A-A' (b) des installations dans la zone non-saturée de la butte de tir expérimentale. Abréviations: L, lysimètre; DG, drain gauge.</i>	46
<i>Figure 1.15. Schéma du protocole d'échantillonnage utilisé pour les analyses de l'eau interstitielle récoltée dans les lysimètres cylindriques.</i>	47
<i>Figure 1.16. Évolution en profondeur des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans le sol des casiers d'impact du site de tir de Nicosie.</i>	54
<i>Figure 1.17. Relation entre les concentrations en Pb et Sb (a) et Cu et Zn (b) et les pH finaux des fluides d'extraction TCLP, SPLP et TSSG.</i>	59
<i>Figure 1.18. Représentation schématique de la filière de traitement proposée pour le traitement des sols des buttes d'arrêt.</i>	72
<i>Figure 1.19. Infiltration au drain gauge impact (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre impact 0,75 m au site de Nicosie entre décembre 2007 et novembre 2009.</i>	74
<i>Figure 1.20. Infiltration au drain gauge impact (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre impact 1,50 m au site de Nicosie entre décembre 2007 et novembre 2009.</i>	75
<i>Figure 1.21. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre avant 0,75 m au site de Nicosie entre décembre 2007 et novembre 2009.</i>	76

<i>Figure 1.22. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre arrière (profondeur de 1,5 m) de la butte de tir expérimentale entre décembre 2007 et novembre 2009.</i>	81
<i>Figure 1.23. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre avant (profondeur de 1,1 m) de la butte de tir expérimentale entre décembre 2007 et novembre 2009.</i>	82
<i>Figure 1.24. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre de côté (profondeur de 0,9 m) de la butte de tir expérimentale entre décembre 2007 et novembre 2009.</i>	83
<i>Figure 1.25. Histogramme présentant les valeurs de pH mesurées au site Nicosie et à la butte expérimentale.</i>	86
<i>Figure 1.26. Schéma 3-D de la butte Nicosie indiquant les charges annuelles calculées en métaux dissous dans les casiers d'impact (rouge) et au pied de la pente de la butte d'arrêt (jaune).</i>	89
<i>Figure 1.27. Espèces de plomb (a), cuivre (b) et zinc (c), ainsi que leurs proportions et concentrations obtenues suite à la modélisation avec MineQL+ dans les trois lysimètres cylindriques de Nicosie.</i>	96
<i>Figure 1.28. Relation entre le pH de l'eau interstitielle et les concentrations en Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> dans l'eau interstitielle obtenu avec MineQL+ pour les lysimètres avant 0,75 m (a), impact 1,50 m (b) et impact 0,75 m (c).</i>	98

## CHAPITRE 2

<i>Figure 2.1. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations in SAFR 3 backstop, for the 0 to 90 cm depth interval. Plain lines show MDDEP «C» commercial criteria for Cu (500 mg/kg), Pb (1000 mg/kg) and Zn (1500 mg/kg), and dashed lines show CCME industrial criteria for Cu (91 mg/kg), Pb (600 mg/kg), Zn (360 mg/kg) and Sb (40 mg/kg; provisional criteria).</i>	163
<i>Figure 2.2. SEM images of (a) SAFR 3 &lt;53 µm SF, (b) SAFR 2 0.5-2 mm SF.</i>	164
<i>Figure 2.3. Graphs showing the relationship between the TCLP, SPLP and GJST leachates final pH and (a) Pb and Sb, and (b) Cu and Zn concentrations.</i>	165

## CHAPITRE 3

<i>Figure 3.1. (a) Flow sheet of treatment line 1, physicochemical methods on 4 SAFR backstop soils; and (b) flow sheet of treatment line 2, physical methods on site 1 SAFR backstop soil. 3 assays were done for each remediation technique.</i>	209
<i>Figure 3.2. Schematic representation of the Wilfley table (WT) used for treatment assays on the 53-500 µm SF.</i>	210
<i>Figure 3.3. (a) Simplified illustration of a Kelsey jig: the material is fed with wash water in the center of the cylinder-shaped device. Soil particles are subjected to horizontal pulsations and to a rotation (centrifugal force). (b) A-A' cross section of the inside of the Kelsey jig: unlike the higher density particles (concentrate), the low density particles (tailing) are unable to go through the ragging bed, and the screen, creating a separation between these two fractions.</i>	211
<i>Figure 3.4. Proposed flow sheet for treatment of Canadian SAFR backstop soils.</i>	212

## CHAPITRE 4

<i>Figure 4.1. 3-D representation of the SAFR backstop berm in which the instruments were emplaced. The darker areas represent the surfaces for which the dissolved annual metal mass fluxes transiting in the backstop were calculated, using the sampling lysimeters metal concentrations. The A-A' line shows the localization of the cross section presented on Figure 4.2, and the X represents the localization of the DG and lysimeters.</i>	247
<i>Figure 4.2. (a) Plan view of the sampling lysimeters and the grain gauges installed in backstop berm of the SAFR, and (b) A-A' cross section of the backstop.</i>	248
<i>Figure 4.3. Cross section view of the SAFR backstop berm showing its dimensions, and the Pb, Cu, Sb and Zn soil concentrations in the surface (0 to 15 cm depth).</i>	249

<i>Figure 4.4. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the pore water for the Back 1.5 lysimeters; and infiltration recorded in the back DG (bars) between January 2008 and October 2009. The MDDEP of Québec drinking water for Pb and Sb are also shown; Cu (1 mg/L) and Zn (5mg/L) thresholds are not indicated.</i>	250
<i>Figure 4.5. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the pore water for the Back 0.75 m lysimeters; and infiltration recorded in the back DG (bars) between January 2008 and October 2009. The MDDEP of Québec drinking water for Pb and Sb are also shown; Cu (1 mg/L) and Zn (5mg/L) thresholds are not indicated.</i>	251
<i>Figure 4.6. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the pore water for the Front 0.75 m lysimeters; and infiltration recorded in the front DG (bars) between January 2008 and October 2009. The MDDEP of Québec drinking water for Pb and Sb are also shown; Cu (1 mg/L) and Zn (5mg/L) thresholds are not indicated.</i>	252
<i>Figure 4.7. Lead (a), Copper (b), and Zinc (c) species, proportions and concentrations obtained with MineQL+ modelling.</i>	253
<i>Figure 4.8. Effect of pH variations in MineQL+ modelling on Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> concentrations for the Front 0.75 (a), Back 1.5 (b), and Back 0.75 (c) lysimeters.</i>	254



## **Chapitre 1. Synthèse du projet**



## ***1.1. Introduction***

Depuis les 10 dernières années, le professeur Richard Martel et son équipe de recherche sont mandatés par le Ministère de Défense Nationale du Canada notamment de cartographier les aquifères de différentes bases militaires (Bases de Forces Canadiennes, BFC) à travers le Canada et d'évaluer l'impact environnemental de différentes activités militaires (telles que des exercices de tir de petit ou de gros calibre) qui sont effectués sur les bases. Ce projet inclut l'étude des effets possibles des résidus de munition produits lors des activités d'entraînement sur la qualité des sols, de l'eau de surface, de l'eau interstitielle et de l'eau souterraine. À la BFC de Valcartier où de nombreux essais sont réalisés, les travaux sont faits en collaboration avec Recherche et Développement pour la Défense Canada Valcartier (RDDC Valcartier). De nombreux étudiants et professionnels de recherche de l'équipe travaillent sur ce projet. La présente thèse se concentre sur un aspect du projet, soit l'impact environnemental des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, du point de vue de la qualité des sols dans les buttes d'arrêt, de la disponibilité et de la migration verticale des métaux via la phase aqueuse, et de la traitabilité des sols. D'autres aspects de la problématique des sites de tir à l'arme légère incluent l'établissement de la signature isotopique du Pb dans les buttes d'arrêt, de même que des essais de différents amendements pour limiter la disponibilité du Pb dans l'eau interstitielle. Ces aspects sont traités par d'autres membres de l'équipe de recherche.

Les forces armées canadiennes possèdent plus de 250 champs de tir à l'arme légère (petit calibre) dans les différentes bases militaire à travers le Canada. Au cours des cinq dernières années, les sols des buttes d'arrêt (où se concentrent les balles) de certains de ces sites de tir de petit calibre ont été échantillonnés. Ces échantillons de sols ont été prélevés dans le but d'en effectuer la caractérisation physico-chimique, principalement pour en évaluer les teneurs en métaux, évaluer le potentiel de mobilité verticale dans la phase aqueuse et la disponibilité des métaux, en plus d'évaluer les options possibles pour le traitement de ces sols. Donc, parallèlement à l'échantillonnage des sols, des puits d'observation et des dispositifs d'échantillonnage de l'eau dans la zone non-saturée pour en faire le suivi ont été installés au

sein des buttes de tir de certaines bases dans l'optique de vérifier l'existence potentielle d'un transport des métaux dans la zone non-saturée sous les buttes d'arrêt et dans la nappe phréatique.

La présente thèse se concentre sur la caractérisation des sols provenant des buttes d'arrêt de sites de tir de petit calibre de quatre bases militaires canadiennes, soit les bases de Wainwright (Alberta), Shilo (Manitoba), Valcartier (Québec) et Gagetown (Nouveau-Brunswick). Cette caractérisation des sols a pour objectif d'établir les concentrations en métaux dans les sols des buttes d'arrêt et d'identifier les paramètres pouvant poser problème. Les autres objectifs découlant de la caractérisation des sols incluent l'établissement de la dangerosité potentielle des sols et de la disponibilité potentielle des métaux à l'aide de tests de lixiviation en laboratoire, un suivi de la qualité de l'eau dans le but de quantifier *in situ* la mobilité des métaux en profondeur dans la zone non-saturée d'une butte d'arrêt (BFC de Valcartier), de même que la réalisation d'essais de décontamination des sols, dans le but de proposer une méthode de traitement efficace pour réhabiliter les sols des buttes d'arrêt.

## ***1.2. Hypothèses et objectifs***

L'hypothèse maîtresse du présent projet de doctorat est la suivante: les sols des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, contaminés en métaux (particulièrement en Pb), peuvent avoir des effets néfastes sur différents récepteurs, notamment, la faune, le personnel militaire s'exerçant sur les sites de tir à l'arme légère (particulière lors des opérations de reprofilage ou de tamisage des sols des buttes d'arrêt), l'eau interstitielle de la zone non-saturée et la nappe phréatique. Ces différents récepteurs sont affectés par la pollution en métaux de ces sols. Lors de leur entrée dans les sables des buttes d'arrêt les balles subissent une abrasion importante, produisant des quantités non-négligeables de particules fines de métaux. Dans un premier temps, ces particules fines, de même que les particules plus grossières, contaminent le sol qui les contient. La faune environnante est donc exposée à ces sols fortement contaminés. Le personnel militaire est également exposé à ces sols contaminés, via les particules métalliques fines transportées par le vent. Les métaux présents dans les sols, particulièrement les particules fines produites par l'abrasion des balles

lors de leur entrée dans la butte d'arrêt, sont sujettes à la dissolution, pouvant ainsi contaminer l'eau interstitielle de la zone non-saturée et éventuellement la nappe phréatique, une source potentielle d'eau potable. Il est donc important de caractériser adéquatement les sols des buttes d'arrêt selon différents aspects, tels que leurs concentrations en métaux, leur granulochimie (i.e., les concentrations dans différentes fractions granulométriques), de même que la disponibilité potentielle des métaux (en laboratoire et *in situ*). Il est également important de se pencher sur le devenir des sols pollués des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère canadiens, soit en envisageant des techniques pour éventuellement traiter les sols contaminés, des techniques de stabilisation des métaux, ou des modifications au niveau du design des buttes d'arrêt des sites de tir.

L'objectif principal du projet est donc d'évaluer l'impact environnemental des sols contaminés des sites de tir à l'arme légère canadiens et de répondre à certains des aspects de la problématique concernant les sites de tir canadiens. Quatre principaux sous-objectifs, correspondant aux sujets traités dans les trois articles qui constituent les chapitres 2 à 4 de la présente thèse découlent de l'objectif principal du projet:

- (1) Évaluer les teneurs en métaux (Pb, Cu, Sb et Zn) dans les sols des buttes d'arrêt des sites de tir, leur distribution dans différentes fractions granulométriques et leur distribution verticale dans la butte (articles 1, 2 et 3).
- (2) Effectuer une évaluation de la disponibilité des métaux des sols à l'aide de tests de lixiviation en laboratoire représentant différents environnements (article 1, chapitre 2).
- (3) Évaluer l'efficacité de procédés de traitements physico-chimiques sur les sols des buttes d'arrêt (article 2, chapitre 3).
- (4) Évaluer la qualité de l'eau interstitielle (i.e. les teneurs en Pb, Cu, Sb et Zn) dans la zone non-saturée d'une butte de tir en opération et d'une butte de tir expérimentale (article 3, chapitre 4).

### ***1.3. Problématique***

Cette section présente les principales problématiques reliées aux sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, au traitement des sols contaminés, de même qu'une revue de la littérature scientifique pertinente à ces différentes problématiques.

#### **1.3.1. Description d'un site de tir à l'arme légère typique et composition des balles**

Un site de tir à l'arme légère militaire canadien typique est un terrain rectangulaire d'environ 400 m de longueur par 60 m de largeur, où on retrouve habituellement trois pas (ou emplacements) de tir, situés à 100 m, à 200 m et à 300 m de distance des cibles, qui sont situées vers le fond du rectangle. Les cibles sont localisées devant une butte d'arrêt qui est approximativement d'une hauteur de 10 m et d'une largeur de 60 m. Sur cette butte d'arrêt, des casiers d'impact sont habituellement confectionnés. On trouve un casier d'impact derrière chacune des cibles qui correspondent à des lignes de tir (une cible par ligne de tir). Les casiers d'impact sont rectangulaires (environ 3 m de largeur par 4 m de hauteur) et leurs côtés sont délimités par des planches de bois. Les buttes d'arrêt sont constituées de sables et sont gazonnées dans la zone au-dessus des casiers d'impact, de même que dans la zone plate au pied de la butte. Il n'y a pas de gazon dans les casiers d'impact et peu dans les espaces entre ces derniers. On retrouve le plus souvent de 15 à 25 lignes de tir sur un site de tir à l'arme légère militaire canadien. Les figures 1.1 et 1.2 montrent respectivement une vue en plan d'un site de tir typique et une représentation schématique en 3 dimensions d'une butte d'arrêt.

Les balles utilisées par les militaires lors des exercices de tir sur les sites de tir à l'arme légère canadiens sont principalement des balles de calibres 5,56 mm et 7,62 mm composées principalement de Pb, Cu, Sb et Zn. Le noyau de la balle représente approximativement 95% de la masse totale de la balle et est constitué d'un alliage de Pb-Sb. L'antimoine utilisé en alliage avec le Pb confère de la dureté au noyau de la balle. Le noyau de la balle est recouvert d'une enveloppe d'un alliage de Cu-Zn et représente environ 5% de la masse totale de la balle. Les rapports massiques Pb/Sb des balles 5,56 mm et 7,62 mm sont respectivement de 98/2 et 90/10. L'enveloppe a un rapport de masse Cu/Zn de 90/10. La composition des balles est donc 93,1% à 85,5% Pb; 1,9% à 9,5% Sb; 4,5% Cu et 0,5% Zn. La grande concentration

de balles au sein des buttes d'arrêt des sites de tir est donc associée à une importante pollution en Pb, Cu, Sb et Zn des sols constituant ces buttes d'arrêt.

Les quantités importantes de balles tirées dans les centaines de sites de tir militaires canadiens amène donc des niveaux de pollution en Pb, Cu, Sb et Zn très élevés dans les sols des buttes d'arrêt. Non-seulement la faune avoisinant les sites de tir peut être exposée à ces concentrations élevées en métaux, mais les militaires qui fréquentent les sites lors des exercices de même que le personnel qui effectue de l'entretien sur les sites peuvent également être exposés aux contaminants via de fines particules métalliques transportées par le vent. Ces particules pourraient également affecter la flore avoisinante. La contamination au niveau des sols pourrait également affecter l'eau interstitielle de la zone non-saturée et éventuellement la qualité de la nappe phréatique. Pour ces différentes raisons, il est important d'examiner les impacts environnementaux des sites de tir à l'arme légère canadiens. La présente thèse examine cette problématique du point de vue de la caractérisation des concentrations en métaux dans les sols, de la mobilité potentiel des métaux dans la phase aqueuse, de même de l'applicabilité de méthodes physico-chimiques pour traiter les sols des buttes d'arrêt.

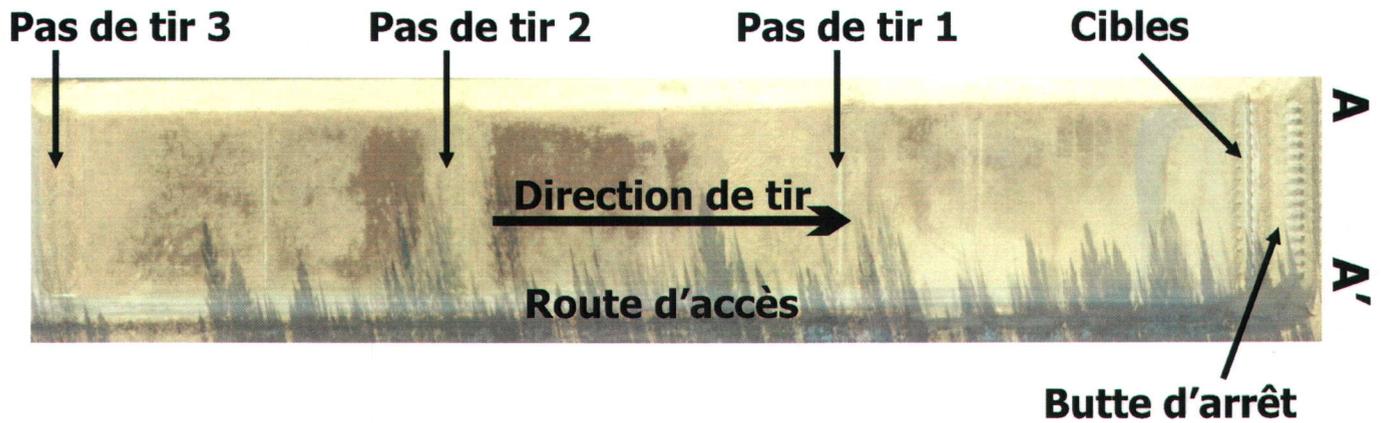


Figure 1.1. Photo aérienne montrant une vue en plan d'un site de tir à l'arme légère militaire canadien typique (site Nicosie à la BFC Valcartier). Les positions (ou pas) de tir 1, 2 et 3 sont à des distances respectives de 100 m, 200 m et 300 m des cibles, derrière lesquelles est localisée la butte d'arrêt A-A' présentée à la figure 1.2.

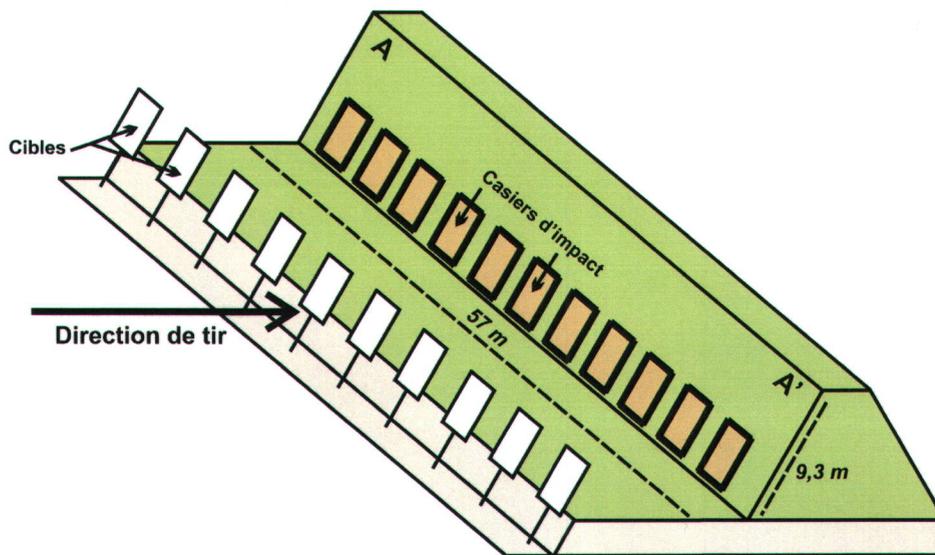


Figure 1.2. Représentation schématique en 3-D d'une butte d'arrêt de site de tir.

### 1.3.2. Contamination dans les sites de tir à l'arme légère

Au cours des dernières années, différentes études de caractérisation de sites de tir à l'arme légère ont été réalisées. Ces études ont été faites sur des sites de tir militaires ou civils (i.e. sites pour le tir récréatif). Elles sont concentrées sur la quantification des teneurs en Pb et sur les produits d'altération du Pb métallique initial. Parmi ces nombreuses études de caractérisation des teneurs en Pb de sites de tir à l'arme légère, citons celles de Manninen et Tanskanen (1993), qui ont observées des teneurs en Pb total de 54 000 mg/kg de sol; de Mellor et McCartney (1994), avec des teneurs maximales de 10 620 mg/kg de sol; de Lin *et al.* (1995) qui ont trouvé des teneurs en Pb total de 3 400 mg/kg de sol; de Lin (1996) qui rapporte des teneurs en Pb total atteignant 24 500 mg/kg de sol; de Stansley et Roscoe (1996) qui ont observé des teneurs en Pb total atteignant 75 000 mg/kg de sol; de Murray *et al.*, (1997), avec des teneurs maximales de 2 256 mg/kg de sol; de Rooney *et al.* (1999), qui ont observé des teneurs maximales en Pb total de 6 724 mg/kg de sol; et finalement de Clausen et Korte (2009) ont observés des teneurs maximales en Pb atteignant 97 600 mg/kg. D'autres études (e.g. Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Rooney *et al.*, 2007) ont porté sur l'analyse de la composition des croûtes d'altération se développant sur les fragments de balles dans le sol. Ces études révèlent que les principaux produits d'altération des balles et des résidus de balles sont l'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), le massicot (le litharge,  $\text{PbO}$ ), l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ) et l'hydroxypyromorphite ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). L'identification des différentes phases minérales de Pb secondaires présentes dans les sols est importante, puisque ces phases minérales sont caractérisées par des solubilités distinctes et que le Pb présent dans le sol des sites de tir a une forte tendance à réagir avec ces phases et à se retrouver au sein de ces minéraux (Lin, 1996). Selon Hardison *et al.* (2004), l'abrasion subie par les balles lorsque ces dernières entrent en contact avec le sol des buttes d'arrêt a pour effet de former des quantités non-négligeables de particules fines de Pb métallique. Ces fines particules de Pb peuvent se transformer rapidement en composés de Pb plus réactifs que le Pb métallique initialement présent dans les sols. Rooney *et al.* (2007) ont réalisé une expérience pour évaluer le taux d'oxydation du Pb dans un sol de butte de tir en incubateur et soulignent que des croûtes d'altération visibles s'étaient développées sur les particules de Pb dans un sol de site de tir après seulement 6 mois. Bien que beaucoup d'études se soient

concentrées sur la contamination au Pb dans les sites de tir, certaines études ont également traité de la contamination en Cu, Zn et Sb associée au site de tir à l'arme légère (ex: Johnson *et al.*, 2005; Thorbjornsen et Myers, 2007; Ackermann *et al.*, 2009; Bannon *et al.*, 2009; Clausen and Korte, 2009).

### **1.3.3. Toxicité des métaux**

Le Pb est problématique du point de vue de sa toxicité. Chez les humains, le Pb a des effets dégénératifs sur le système nerveux (Schwartz *et al.*, 1988; Davies, 1995; CCME, 1999a; Hardison *et al.*, 2004). Le saturnisme est une intoxication aiguë ou chronique par le Pb. Davies (1995) a démontré l'existence d'un lien direct entre le Pb présent dans des sols et des poussières et les niveaux de Pb présent dans le sang humain. Le Pb peut causer de la haute pression, ainsi que des problèmes de fertilité et des dommages au foie et aux reins (Davydova, 2005). Xintaras (1992) souligne que dans les grandes villes états-uniennes, il y aurait de 10 à 25 millions d'enfants avec des taux sanguins en Pb trop élevés pour être considérés en santé (problèmes de santé tels que l'anémie et la neurotoxicité). Ces enfants, surtout de 2 à 4 ans, sont exposés au Pb via l'ingestion orale de sols contaminés (phénomène du *pica eating*; Xintaras, 1992).

L'antimoine est également identifié comme un polluant pouvant entraîner des problèmes de santé chez l'humain (Ackermann *et al.*, 2009) et est classé en tant que substance potentiellement cancérigène par l'*International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1989). Une ingestion de Sb peut entraîner une irritation du système digestif, ralentir la croissance chez les mammifères, ainsi que des problèmes de fertilité chez les femmes (Streit, 1991).

Le Cu et le Zn sont des éléments traces essentiels qui doivent être présents dans la diète de l'humain pour maintenir des fonctions physiologiques normales (Goldhaber, 2003). Par contre, à des niveaux élevés le Cu et le Zn peuvent devenir toxiques autant pour les humains que pour les plantes. Des niveaux élevés de Cu dans le sang peuvent causer des douleurs abdominales, la diarrhée et lorsque combiné à certains facteurs génétiques, des dommages au foie. Des niveaux élevés de Zn ont été associés à de l'irritation gastro-intestinale et des

vomissements (Tanner, 1998; Goldhaber, 2003). À des niveaux élevés, le Cu et le Zn sont tous deux dommageables pour les plantes, en ralentissant leur croissance (Gallego *et al.*, 1996; Prasad *et al.*, 1999; CCME, 1999b, 1999c).

#### **1.3.4. Disponibilité des métaux dans les sols et dangerosité**

La disponibilité potentielle des métaux d'un sol contaminé peut être caractérisée de deux principales façons: (1) en mesurant directement les concentrations en métaux dans l'eau interstitielle des sols (*in situ*) et (2) par des tests de lixiviation en laboratoire, c'est-à-dire de manière *ex situ*. Dans la thèse, les deux façons ont été utilisées.

Il existe peu d'études qui ont caractérisé par échantillonnage *in situ* la qualité de l'eau dans des sites de tir à l'arme légère. Citons tout de même celle de Clausen et Korte (2009), qui ont procédé à l'échantillonnage de l'eau interstitielle dans des sites de tir à l'arme légère militaires états-uniens à l'aide de lysimètres à succion en céramique poreuse. Ils ont conclu que le Zn était potentiellement plus mobile que le Pb et que les concentrations en Sb et en Zn devraient être suivies dans l'eau interstitielle des sites de tir à l'arme légère.

Il existe de nombreux tests de lixiviation réalisés en laboratoire pour caractériser la disponibilité des métaux des sols ou des résidus solides. Ces tests sont utilisés dans l'optique de déterminer si ces sols ou résidus constituent des déchets dangereux (*hazardous wastes*). Les concentrations en métaux lixiviés dans la cadre de ces différents tests sont comparés à des limites définies, pour déterminer s'il s'agit ou non d'un déchet dangereux. Des concentrations supérieures aux limites indiquent que le sol ou résidu est considéré comme dangereux et doit être traité avant d'être éliminé, ou peut être enfouis uniquement dans des sites spéciaux, réservés pour ce type de déchets dangereux, comme le site Stablex, à Blainville (Québec). Notons qu'au Québec, la dangerosité potentielle de sols ou résidus est surtout déterminée par les concentrations en métaux dans les sols. En effet, le critère D du MDDEP (MDDEP, 1999) est défini comme la limite pour l'enfouissement des sols. Ce critère correspond à 5 fois le critère commercial C du MDDEP (voir tableau 1.3). Aux États-Unis, le *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP; USEPA, 1992) et le *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (SPLP; USEPA, 1994) sont fréquemment utilisés.

D'autres tests comme l'*Extraction Procedure (EP) Toxicity Test* (USEPA, 2004) et le test à l'eau de l'*American Society for Testing Material* (ASTM, 2004) sont aussi utilisés. En Australie, des tests comme l'AS 4439.2-1997 et l'AS 4439.3-1997 d'Australian Standards (1997a, b) sont utilisés. En Europe de nombreux autres tests sont utilisés dans différents pays. Par exemple, aux Pays-Bas, les tests NEN 7341 (NSI, 1995a) et NEN 7349 (NSI, 1995b) sont utilisés. En France et en Allemagne, on utilise des tests comme l'AFNOR X 31-210 (AFNOR, 1988) et le DIN 38414 S4 (GIS, 1984), respectivement. Dans le cas du TCLP, qui simule un environnement de site d'enfouissement sanitaire, des critères sont définis uniquement pour le test (tableau 1.1), tandis que pour le SPLP, comme le principe du test est de simuler la disponibilité des métaux dans l'eau de pluie, l'objet du test n'est pas de déterminer la possibilité d'enfouir les sols ou résidus, mais de simuler le transport de métaux dans la zone non-saturée vers la nappe phréatique. Les concentrations lixiviées par le SPLP sont donc habituellement comparées aux critères de l'eau potable (Townsend et *al.*, 2003). Dans le cas qui nous intéresse, la comparaison se fait avec les critères de l'eau potable du MDDEP (MDDEP, 1999; tableau 1.2).

**Tableau 1.1. Concentrations maximales en métaux admises pour le TCLP aux États-Unis.**

<b>Métal</b>	<b>Concentrations (mg/L)</b>
Ag	5
Ar	5
Ba	100
Cd	1
Cr	5
Hg	0,2
Pb	5
Sb	1
Se	1

*Concentrations tirées de Townsend et al. (2003), sauf Sb, d'Electronic Code of Federal Regulations (2008)*

**Tableau 1.2. Concentrations maximales en métaux admises pour la qualité de l'eau potable prescrites par le MDDEP.**

<b>Métal</b>	<b>Concentrations (mg/L)</b>
Ag	0,1
As	0,025
Ba	1
Cd	0,005
Cr	0,05
Cu	1
Hg	0,001
Mn	0,05
Mo	0,07
Ni	0,02
Pb	0,01
Sb	0,006
Se	0,01
Zn	5

Les tests cités ci-haut ne peuvent nous informer sur le risque potentiel que représente un sol contaminé au Pb pour les humains. Dans les secteurs résidentiels, les méthodes de l'USEPA pour estimer le risque sur la santé humaine relié au Pb utilisent le modèle *Integrated Exposure Uptake Biokinetic* (IEUBK; USEPA, 2007), qui prédit la distribution du Pb dans le sang en fonction de l'exposition environnementale (Bannon *et al.*, 2009). La valeur utilisée dans IEUBK pour l'absorption du Pb des sols et poussières correspond à 30% (Bannon *et al.*, 2009). Dans leur étude, Bannon *et al.* (2009) se sont penchés sur la biodisponibilité du Pb et sur le risque potentiel pour les humains de sols contaminés au Pb provenant de sites de tir à l'arme légère. Ils ont estimé la biodisponibilité orale *in vivo* chez le porc juvénile et la bioaccessibilité *in vitro* du Pb avec des méthodes reconnues (Casteel *et al.*, 2006; USEPA, 2006; Drexler et Brattin, 2007). Les résultats de leur étude ont permis de conclure que la biodisponibilité relative du Pb était de l'ordre de 100%, et que les études de risque et/ou de réhabilitation de sols de sites de tir à l'arme légère doivent tenir compte d'une biodisponibilité relative élevée du Pb. Il est donc important de tenir compte du risque potentiel des sols pour les humains dans le cadre de l'étude de la disponibilité des métaux dans les sols provenant de sites de tir militaires. Le Test de Simulation du Suc Gastrique (TSSG; Mercier *et al.*, 2002a) a été créé dans le but d'évaluer par un test simple et rapide le transfère potentiel des métaux dans l'organisme humain lors du processus de digestion, suite à l'ingestion orale de sols contaminés. Ce test a été développé pour éviter l'utilisation directe du suc gastrique, qui est reconnue complexe et non-pratique (Mercier, 2000). Dans les sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, le personnel peut être exposé à des poussières riches en Pb transportées par le vent et peut ingérer ces poussières via l'inhalation. Le TSSG est donc utilisé dans la présente étude pour caractériser le risque potentiel des sols contaminés des buttes d'arrêt pour l'humain.

### **1.3.5. Traitements des sols contaminés**

Le traitement des sols contaminés implique l'atteinte de concentrations acceptables, variant en fonction de la nature du contaminant et l'utilisation des terrains. Ces concentrations seuils sont également utilisées pour la caractérisation des sols contaminés. Au Québec, on appelle *critères génériques* les concentrations limites permises fixées par le Ministère du Développement Durable et de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). Ces critères

génériques pour les sols sont publiés dans le document *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* (MDDEP, 1999). Les critères du MDDEP sont fixés selon trois niveaux différents: les niveaux A, B et C. Le niveau A correspond à la teneur de fond d'un paramètre inorganique. Le niveau B correspond à la concentration maximale admise pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Ce niveau inclut également les terrains à vocation commerciale qui seraient situés dans des secteurs résidentiels. Finalement, le critère C est la limite maximale acceptable pour des terrains à usage commercial, non-situés dans des zones résidentielles. Ailleurs au Canada (en dehors du Québec), la ligne directrice en ce qui concerne les normes acceptables de concentration de différents contaminants pouvant être présents dans les sols est dictée par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME). Les critères du CCME sont déterminés selon la vocation du terrain concerné soit les vocations agricoles, résidentielles (ou pour les parcs), commerciales ou industrielles. Ces valeurs sont publiées dans le document *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine* (CCME, 2007). Des tableaux des critères du MDDEP et du CCME pour différents paramètres sont présentés au tableau 1.3.

**Tableau 1.3. Concentrations maximales seuils admises selon les différents niveaux ou vocations des terrains du MDDEP et du CCME.**

Métal	Critères du MDDEP (mg/kg)			Critères CCME selon la vocation du terrain (mg/kg)			
	A	B	C	Agricole	Résidentielle/ parc	Commerciale	Industrielle
Ag	2	20	40	20	20	40	40
As	6	30	50	12	12	12	12
Ba	200	500	2 000	750	500	2000	2000
Cd	1,5	5	20	1,4	10	22	22
Cr	85	250	800	64	64	87	87
Co	15	50	300	40	50	300	300
Cu	40	100	500	63	63	91	91
Sn	5	50	300	5	50	300	300
Mn	770	1000	2200	–	–	–	–
Hg	0,2	2	10	6,6	6,6	24	50
Mo	2	10	40	5	10	40	40
Ni	50	100	500	50	50	50	50
Pb	50	500	1 000	70	140	260	600
Sb	–	–	–	–	–	40	40
Se	1	3	10	2	3	10	10
Zn	110	500	1 500	200	200	360	360

Le traitement des sols contaminés ou nettoyage des sols (*soil washing*) peut se définir comme l'utilisation de techniques de séparation physique, c'est-à-dire l'utilisation de technologies minéralurgiques (comme la séparation gravimétrique); de lixiviation chimique, ou d'une combinaison de ces deux techniques (Dermont *et al.* 2008a) dans le but de retirer les contaminants (tel que des métaux) des sols. Outre le fait que les méthodes physique et chimique soient basées sur des principes distincts (i.e., les propriétés physiques d'un contaminant vs son comportement chimique), la distinction principale entre l'utilisation de technologies de séparation physique et de lixiviation chimique est que la lixiviation chimique génère, suite au procédé, un rejet acide hautement contaminé, qui doit être traité (par un procédé électrochimique, par exemple), tandis que pour la séparation gravimétrique, seule de l'eau est utilisée dans le procédé et cette eau peut être réutilisée à plusieurs reprises, avant d'être traitée (Gosselin *et al.* 1999). De plus, le traitement par lixiviation chimique est reconnu comme étant plus coûteux que les procédés gravimétriques. Les coûts estimés pour les projets utilisant des procédés chimiques varient de 358 à 1 717 \$U.S./tonne (FRTR 2007a), alors que dans le cas de la séparation physique, les coûts varient de 70 à 187 \$U.S./tonne (FRTR 2007a; Dermont *et al.*, 2008b), donc 5 à 10 fois moins cher que les procédés chimiques. Les études de Wasay *et al.* (1998), de Neale *et al.* (1997), de Van Benschoten *et al.* (1997) et de Steele & Pichtel (1998) démontrent que le HCl, l'EDTA (*ethylenediaminetetraacetic acid*), ainsi que les acides tartrique et citrique sont des produits efficaces pour extraire chimiquement les métaux des sols. En fait, la séparation physique est une des technologies les moins coûteuses parmi d'autres, tels que la solidification/stabilisation et l'extraction biologique (Dermont *et al.* 2008b). Dans la présente étude, il est surtout question de techniques de séparation gravimétrique. Ces techniques ont été utilisées antérieurement dans nombre d'études portant sur le traitement des sols contaminés par les métaux. Par exemple, citons les études canadiennes de NATO/CCMS (1998), Alex-Sol et INRS (1999), Mann (1999) et Mercier *et al.* (2002b; 2007); ou états-uniennes de la USEPA (USEPA 1993; 1995a; 1995b) et de FRTR (2007b). Dans le cas du traitement des sols provenant de sites de tir, des études ont été menées en Europe (ex.: Hintikka *et al.* 2001; Honders *et al.* 2009) et aux États-Unis (ex.: ART engineering LLC 2009; ESTCP 1997; Van Benschoten *et al.* 1997; USEPA 1995c, 2000; ITRC 2003). En

raison de l'abandon de nombreux sites industriels et de l'essor des préoccupations environnementales, particulière à l'égard de l'assainissement et de la réhabilitation de l'environnement, le traitement des sols contaminés en métaux est un domaine en expansion depuis plusieurs années (Mercier, 2000). Par exemple, le marché de la décontamination des sols représenterait près de 106 milliards de dollars U.S. et de 4,3 milliards de dollars canadiens aux États-Unis et au Québec, respectivement (Girouard, 1996; Mercier, 2000). L'utilisation de techniques de séparation gravimétrique, dont il est question dans la présente étude, repose sur la connaissance de différents éléments concernant les contaminants et le sol, tels que la granulométrie, les concentrations des contaminants dans chacune des tranches granulométriques (granulochimie), la minéralogie des contaminants inorganiques et leurs degrés de libération (Gosselin *et al.*, 1999). La séparation gravimétrique fait partie des procédés minéralurgiques qui sont utilisés dans l'industrie minière pour la concentration du minerai (ex.: Wills, 1988). En environnement, ces procédés peuvent également être utilisés, alors que les contaminants constituent le concentré et le rejet constitue le sol dépollué. Dans le cas de sols contaminés par les métaux lourds caractérisés par de fortes densités comme le Pb, la séparation gravimétrique est une option très intéressante (Rikers *et al.*, 1998). Les appareils de séparation gravimétrique sont efficaces sur des fractions granulométriques (FG) données, ce qui implique un tamisage des sols préalablement au traitement. Les plages de fractions granulométriques de sol sur lesquelles différents appareils de traitement gravimétrique sont efficaces sont présentées au tableau 1.4. Les fractions granulométriques grossières et moyennes peuvent être traitées par le jig et la table de Wilfley (ou table à secousse), respectivement. Les appareils comme le séparateur Knelson et le MGS (*multi-gravimetric separator*) sont aptes à traiter des fractions fines. Le Kelsey jig est un autre appareil de séparation gravimétrique pour traiter des fractions fines de sol, généralement inférieures à 350  $\mu\text{m}$ . Par exemple, Van Benschoten *et al.* (1997) utilisent le jig pour traiter la FG de 850 à 4 750  $\mu\text{m}$  et la table de Wilfley pour celle de 75 à 850  $\mu\text{m}$ . Dans une autre étude portant sur les méthodes gravimétriques de traitement des sols contaminés au Pb, Marino *et al.* (1997) soulignent que la table de Wilfley a pu concentrer dans un faible volume la majorité de la concentration initiale en Pb de la FG de 63  $\mu\text{m}$  à 2 mm.

**Tableau 1.4. Tranches granulométriques sur lesquelles différents appareils de séparation gravimétriques sont efficaces.**

<b>Technique de séparation gravimétrique</b>	<b>Tranche granulométrique</b>	<b>Référence</b>
	Jig 0,5 à 200 mm	Kelly & Spottishwood (1982)
	Spirale 75 µm à 3 mm	Wills (1988)
	Table de Wilfley 75 µm à 4,75 mm	Gill (1991)
	MGs 1 µm à 1 mm	Gosselin <i>et al.</i> (1999)
	Séparateur Knelson 10 à 100 µm	Gosselin <i>et al.</i> (1999)

Dans la présente étude, les essais de traitements par séparation gravimétrique ont été réalisés à l'aide du jig, de la table de Wilfley, de la spirale et le Kelsey jig. Le jig (figure 1.3) consiste en une boîte métallique contenant un lit de bille dont la densité est connu et adaptée au type de matériaux à séparer. Le lit de billes repose lui-même sur une grille avec des ouvertures d'un diamètre donné pouvant aussi être adapté selon le matériel à traiter. De l'eau alternant entre un courant ascendant, puis descendant circule dans cette boîte métallique, ayant pour effet de fluidiser (avec un courant ascendant) le lit de bille et de le compacter (avec un courant descendant) alternativement. Lorsqu'un échantillon est introduit dans le jig, les particules sont entraînées dans le mouvement des courants d'eau et sont également fluidisées et compactées de façon alternative. Le lit de billes forme donc une barrière de densité dans le jig et permet aux particules plus denses que le lit de tomber sous ce dernier, de passer à travers la grille et d'être récupérées dans le bas de la boîte métallique. Les particules moins denses (légères) que le lit de billes ne pourront pas passer à travers ce dernier et sont récupérées au-dessus de ce celui-ci, par surverse. La table de Wilfley (voir photo de la figure 1.4) consiste en une table légèrement inclinée (jusqu'à 6°) vers l'avant caractérisée par la présence de rainures longitudinale dont la longueur augmente vers la bas de la table, jusqu'à faire la pleine longueur de cette dernière. Un courant d'eau (l'eau de lavage) est appliqué suivant la pente de façon continue sur toute la table, dans la direction perpendiculaire aux rainures. Il y a également un débit d'eau primaire au niveau de l'alimentation en sol. La table subie des secousses asymétriques dans la direction longitudinale, causant un déplacement des particules lourdes vers la partie (point de chute) éloignée du point d'alimentation du sol à traiter. Les particules légères pour leur part sont entraînées par le courant d'eau par-dessus les

rainures et sortent de la table dans des points de chute plus rapprochés du point d'alimentation, séparant

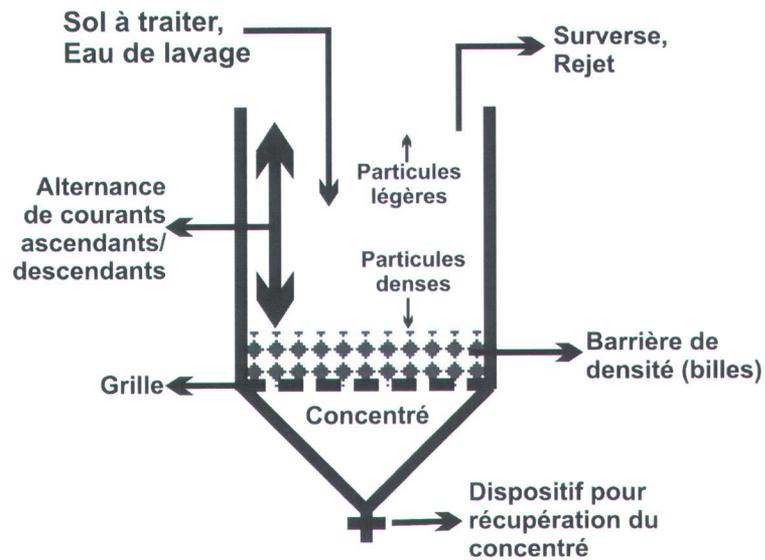


Figure 1.3. Représentation schématique d'un jig. Le courant ascendant fluidise les particules de sol et le lit de bille, en entraînant les particules légères vers le haut; le courant descendant compacte les particules et entraîne les particules denses vers le bas.

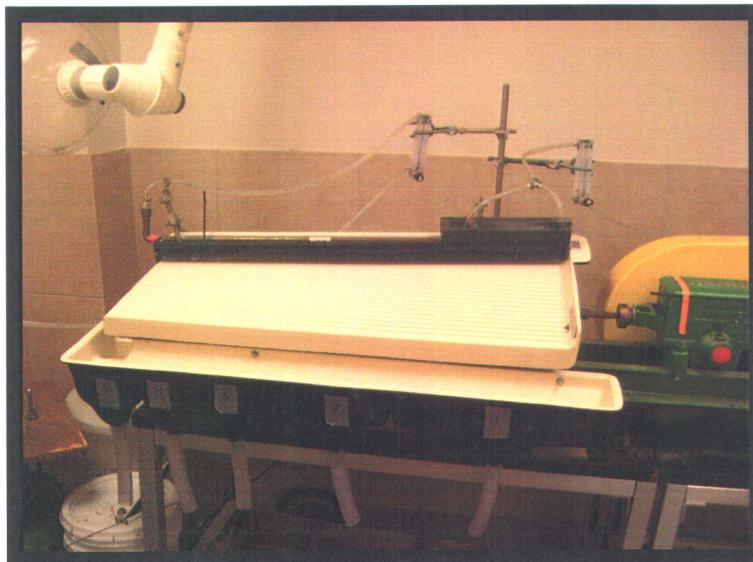
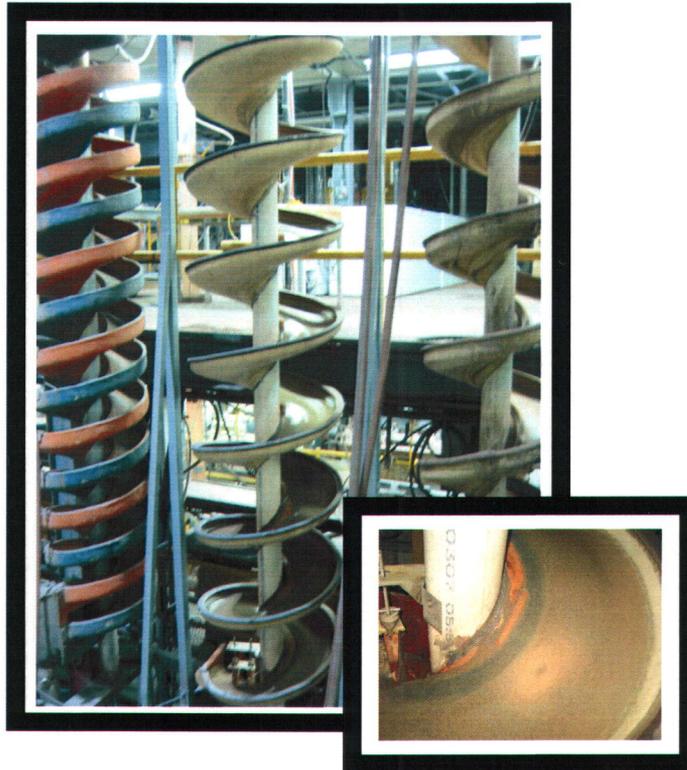


Figure 1.4. Photographie de la table de Wilfley (ou table à secousses) utilisée pour les essais de traitement.



**Figure 1.5. Photographie de la spirale utilisée (au centre) pour les essais de traitement. La photo en mortaise montre la ségrégation des particules opérée par la spirale, avec les particules denses (bande foncée) qui ont tendance à se concentrer près de l'axe de la spirale.**

ainsi les particules lourdes (contaminées) des particules légères par gravité. La spirale est un conduit hélicoïdal dont la section est semi-circulaire (pouvant atteindre une hauteur de quelques mètres). Son fonctionnement repose principalement sur la force centrifuge, mais également sur la gravité, les forces de friction, ainsi que la sédimentation entravée à travers le lit de particules en écoulement (Gill, 1991). La figure 1.5 montre une photo de la spirale utilisée pour les essais de l'étude. Lorsque le matériel, qui est introduit sous forme de pulpe circule avec l'eau de lavage dans le haut de l'appareil, les particules denses ont tendance à se concentrer près de l'axe central de la spirale, alors que les particules de moindre densité (légères) ont tendance à se concentrer vers l'extérieure de la section de la spirale. Les particules denses sont peu affectées par le courant d'eau de lavage et s'accumulent rapidement dans une bande près du centre de l'axe de la spirale vers le haut de cette dernière et sont donc récoltées vers la haut de l'appareil (Gosselin *et al.*, 1999). La phase mixte (dont

la densité se situe entre les phases denses et légère) peut être recirculée dans la spirale (Gosselin *et al.*, 1999). Comme dans le cas du jig conventionnel, le Kelsey jig utilise une barrière de densité pour opérer la séparation des particules, mais dans le cas du Kelsey jig, les pulsations d'eau se font dans la direction horizontale; de plus, comme l'appareil est soumis à une rotation, la séparation des particules se fait également grâce à la force centrifuge. Le Kelsey jig (figure 1.6) correspond à un cylindre constitué de 2 compartiments séparés verticalement par une grille. Le sol à traiter est introduit sous forme de pulpe au centre du cylindre avec la barrière de densité (habituellement, des particules de magnétite). La rotation de l'appareil permet à la barrière de densité de s'étendre sur la grille verticale à une épaisseur constante. Les pulsations horizontales causent la fluidisation, puis la compaction de la barrière de densité et des particules de sols, permettant aux particules de forte densité de passer à travers la barrière de densité, puis de la grille. Les particules denses (le concentré) et légères (le rejet) sont donc recoltées de chaque côté de la grille grâce à l'eau de lavage, introduite de façon continue avec la pulpe.

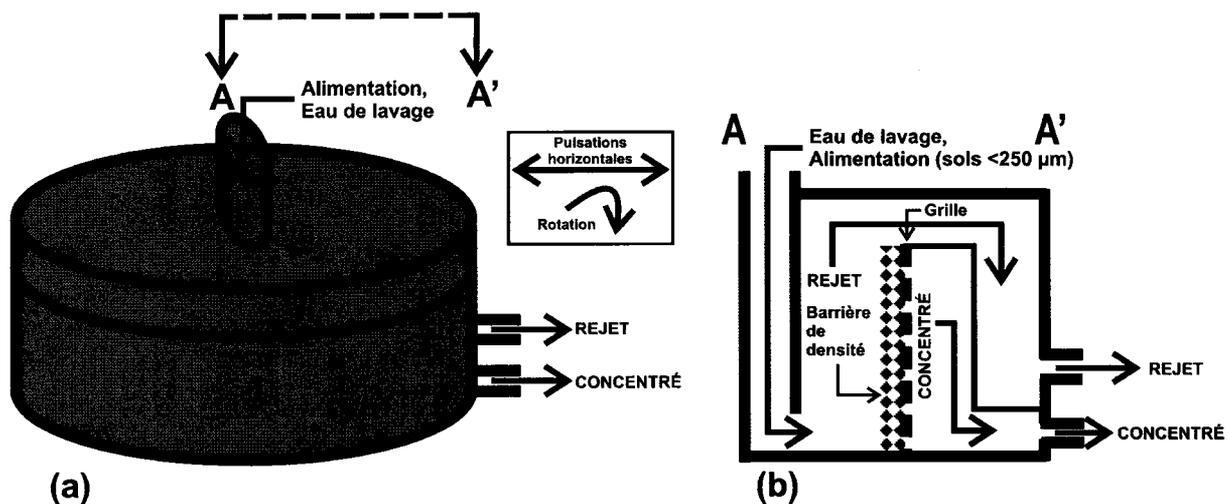


Figure 1.6. Représentation schématique du Kelsey jig vue de l'extérieur (a) et en coupe A-A' vue de l'intérieur. Le Kelsey jig est soumis à une rotation et la séparation des particules se fait grâce à l'action combinée de la rotation et des pulsations horizontales, qui créent l'alternance horizontales des courants d'eau.

### 1.3.6. Mobilité des métaux dans la zone non-saturée

En général, il existe trois principaux processus qui influencent le comportement et la partition des contaminants en sous-surface et dans la zone non-saturée: des processus hydrodynamiques, abiotiques et biotiques (Suthersan, 1999). Les processus hydrodynamiques affectent le transport des contaminants dans la zone non-saturée. Il s'agit par exemple, de l'advection, de la dispersion ou de l'écoulement préférentiel. Les processus abiotiques influencent le transport par des interactions entre les contaminants et le sol (ex: adsorption, échange ionique) ou en affectant les formes sous lesquelles se trouvent les contaminants (ex: hydrolyse, réactions d'oxydoréduction). Pour leur part les processus biotiques peuvent affecter le transport par exemple en dégradant ou en immobilisant les contaminants. Ces processus n'affectent généralement pas les métaux. Le transport des contaminants inorganiques comme les métaux dans la zone non-saturée est grandement influencé par leur solubilité. En effet, la migration du Pb dans l'environnement est principalement contrôlée par la solubilité des phases plombifères présentes et de leurs produits d'altération (Hettiarachchi et Pierzynski, 2004). La solubilité des métaux lourds varie selon les formes sous lesquelles ils se trouvent. À l'équilibre, la solubilité des composés métalliques peut être prédite par le produit de solubilité, le  $K_{ps}$ . Plus le  $K_{ps}$  d'un composé est élevé, plus ce composé est soluble. La mobilité et le transport potentiel de différentes phases de Pb peuvent s'estimer par le  $K_{ps}$ . Les composés de Pb les plus solubles sont les carbonates et les oxydes. Les  $K_{ps}$  de la cérussite ( $PbCO_3$ ) et du massicot ( $PbO$ ) sont respectivement  $1,5 \times 10^{-13}$  (CRC, 1988) et  $1,7 \times 10^{-15}$  (Link, 1965). D'autres composés de Pb, comme la pyromorphite ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ,  $K_{ps} = 10^{-84}$ ), l'alamosite ( $Pb_2SiO_4$ ,  $K_{ps} = 10^{-28}$ ) ou la galène ( $PbS$ ,  $K_{ps} = 9,04 \times 10^{-29}$ ) (Ruby *et al.*, 1994) sont beaucoup moins solubles. La dissolution et le transport éventuel du Pb en profondeur dans la zone non-saturée par le biais de l'eau interstitielle peuvent être prédits pour des phases de Pb données à l'aide des valeurs du  $K_{ps}$ . Parmi les facteurs qui influencent la solubilité des composés métalliques, le pH est particulièrement important: avec une diminution du pH, la solubilité des métaux augmente (ex.: Rooney *et al.*, 2007). De nombreux mécanismes peuvent intervenir sur les métaux en solution lors du transport des métaux dans la zone non-saturée. En effet, les métaux en solution sont notamment sujets à des réactions de précipitation-dissolution, à la formation de complexes, à des réactions

d'oxydoréduction, ainsi qu'aux phénomènes d'échanges ioniques et d'adsorption (Mattigod *et al.*, 1981; McLean & Bledsoe, 1992). L'adsorption est définie par le processus de l'association d'une substance chimique à une phase solide. Il s'agit d'une interaction entre des molécules, sous forme de vapeur ou dissoutes, et une phase solide adjacente (Suthersan, 1999). Dans les sols, les substances adsorbantes les plus efficaces sont entre autres, les minéraux argileux, les zéolites, les hydroxydes de Fe et Mn, les substances humiques, ainsi que les microorganismes (Matthess, 1984). L'échange ionique constitue un cas particulier d'adsorption. Il peut s'agir de l'interaction de forces électrostatiques agissant entre un soluté et des particules de sol, ou encore d'une liaison chimique entre le soluté et la surface de certains composants d'une phase solide du sol (Suthersan, 1999). La charge de surface des argiles, ainsi que celle de nombreux autres minéraux est fonction du pH (Knox *et al.*, 1993). À de bas pH, les surfaces ont tendance à être chargées positivement, alors qu'à des pH élevés, la charge est généralement négative. La formation de complexes est aussi importante dans le transport et la solubilité des métaux dans les sols. La complexation peut avoir pour effet de modifier la solubilité des métaux: le Pb, le Cu ou le Zn formant des complexes avec de l'acide humique ont tendance à voir leur solubilité diminuer, alors que lorsque ces métaux forment des complexes avec de l'acide fulvique, leur solubilité a tendance à augmenter (Matthess, 1984). Les diagrammes Eh-pH sont aussi un outil important dans le transport des contaminants inorganiques comme les métaux (Takeno, 2005). Les diagrammes Eh-pH, qui représentent en abscisse le pH et en ordonné le Eh, montrent les principales espèces aqueuses et phases solides stables à l'équilibre dans des conditions Eh-pH données. Ils informent donc sur les phases contrôlant la solubilité d'un métal donné et les phases aqueuses dominantes donnent des informations fondamentales sur le phénomène d'adsorption (Takeno, 2005). Dans une étude portant sur le potentiel de migration verticale des contaminants métalliques présents dans un site de tir à l'arme légère militaire du Massachusetts, Bricka *et al.* (1998) font ressortir quelques facteurs importants à considérer dans le transport potentiel des métaux en profondeur dans ces types de sols. Les auteurs soulignent que les concentrations en métaux dans la nappe phréatique ne pourront pas dépasser la concentration à l'équilibre de l'eau de pores de la zone non-saturée. Les sols acides (bas pH), oxydants (Eh élevé), ainsi que ceux caractérisés par des solutions avec des activités élevés (c'est-à-dire des

concentrations élevées en minéraux ou sels dissous) seront caractérisés par des concentrations élevées en métaux dans l'eau des pores. Il est attendu que l'eau des pores d'un sol riche en argile soit caractérisé par de faibles concentrations en métaux. Un contenu élevé en matière organique pourrait contribuer à augmenter les concentrations en métaux dans l'eau des pores pour un sol à bas pH, mais les concentrations auront tendance à diminuer à un  $\text{pH} \geq 6$ . La présence d'une importante quantité de matière organique dissoute, ainsi que la corrosion (altération) des particules métalliques sont des facteurs qui contribueraient à une augmentation des concentrations en métaux dans l'eau de pore. Ces facteurs constituent autant de caractéristiques physico-chimiques du milieu qui doivent être considérées pour évaluer la possibilité d'un transport des métaux dans la zone non-saturée vers la nappe phréatique.

#### ***1.4. Originalité de la recherche***

Des études ont été menées antérieurement concernant la caractérisation de la contamination en Pb, Cu, Zn ou Sb associée à des sites de tir à l'arme légère militaires ou civils (ex: Manninen et Tanskanen, 1993; Lin *et al.* 1995, Lin, 1996; Stansley et Roscoe, 1996; Mellor et McCartney, 1994; Murray *et al.*, 1997; Rooney *et al.*, 1999, 2007; Vantelon *et al.*, 2005; Clausen et Korte, 2009). Ces études se sont concentrées sur des aspects spécifiques de la problématique des sites de tir à l'arme légère: soit sur les concentrations des sols totaux en métaux, ou soit sur les phases d'altération se développant sur les fragments de balles présents dans les sols. Les études de Bennett *et al.* (2007) et de Darling et Thomas (2003) aient portées sur des sites de tir canadiens. Darling et Thomas (2003) ont étudié la distribution des sites de tir récréatifs de l'Ontario à partir de cartes provinciales de sols, dans le but d'établir de manière indirecte (selon différentes caractéristiques des sols) le potentiel de solubilisation et de mobilisation du Pb. Bennett *et al.* (2007) ont étudié le risque potentiel de trois sites de tir ontariens sur quatre espèces animales (mammifères et oiseaux). Bien que l'origine (récréative ou militaire) des sites ne soit pas spécifiée dans leur étude, il pourrait s'agir de sites militaires. De manière générale, mis à part cette dernière étude et les articles publiés dans le cadre de la présente thèse, les études concernant les sites de tir militaires canadiens sont rares. De plus, très peu de travaux ont été menés concernant la caractérisation et le

développement de procédés de décontamination des sites de tir au Canada. La présente étude se distingue de ces dernières par le fait qu'elle se veut une étude globale couvrant les trois principaux aspects relatifs à la problématique environnementale des sites de tir à l'arme légère canadiens: (1) la pollution des sols; (2) la mobilité potentielle des métaux dans l'eau interstitielle des sols (en laboratoire et *in situ*); et (3) la traitabilité des sols.

Certains auteurs se sont intéressés à la disponibilité des métaux dans les sols des sites de tir en utilisant des tests de lixiviation standards réalisés en laboratoire comme le TCLP et le SPLP (ex: Bruell *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2002; Cao *et al.*, 2003a, 2003b; Hardison *et al.*, 2004; Townsend *et al.*, 2006; Dermatas *et al.*, 2006; Cao and Dermatas, 2008), mais la dangerosité potentielle des sols pour les humains a été rarement examinée, pourtant cet aspect est particulièrement important. Dans cette thèse, le risque potentiel que posent les sols des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère pour les humains a été évalué à l'aide du TSSG. Le TSSG n'ayant jamais été utilisé sur des sols de sites de tir à l'arme légère, cela constitue un autre aspect original du présent projet de doctorat. De plus, la disponibilité des métaux, qui a été caractérisée à l'aide du TCLP, du SPLP et du TSSG, a été estimée sur 4 fractions granulométriques des sols de buttes d'arrêt, ce qui a permis d'évaluer l'influence de la grosseur des particules dans le processus de lixiviation. Ces aspects sont traités dans l'article 1, au chapitre 2 de la thèse.

Dans le cadre de certaines études menées aux États-Unis (ex: Van Benschoten *et al.*, 1997; USEPA, 1995c) et en Europe (Hintikka *et al.* 2001; Honders *et al.*, 2009), des techniques potentielles relative au traitement des sols provenant de buttes de tir ont été proposées, mais ces études sont peu détaillées et à notre connaissance, aucune étude relative au traitement de sols provenant de sites au Canada n'a été réalisée. Dans le cadre du présent projet, deux filières de traitements physico-chimiques ont été évaluées dans le but de réhabiliter les sols des buttes de tir canadiennes. Les essais de la première filière ont été réalisés sur les sols de buttes d'arrêt provenant des BFC de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown; ceux de la seconde sur les sols provenant de la BFC de Valcartier. Les essais ont fait principalement

appel aux technologies de concentrations gravimétriques. L'aspect de traitement des sols est discuté dans l'article 2 de la thèse, au chapitre 3.

Mise à part l'étude récente de Clausen et Korte (2009), très peu d'études se sont penchées sur la mobilité verticale potentielle des métaux dans la zone non-saturé et donc de l'impact potentiel de sites de tir à l'arme légère sur la nappe phréatique. Plus particulièrement, l'étude des concentrations, de la mobilité et du transport de l'antimoine au sein de buttes d'arrêt ont été peu étudiés; l'échantillonnage de l'eau interstitielle sous la butte d'arrêt d'un site de tir en opération, ainsi que l'évaluation du flux d'eau à l'aide d'un lysimètre passif dans le but d'établir la charge de métaux transitant dans la zone non-saturée constituent donc un autre aspect original du projet. En fait, Clausen et Korte (2009) ont procédé à un échantillonnage de l'eau de la zone non-saturée de sites de tir à l'arme légère aux États-Unis à l'aide de lysimètres à succion en céramique; or, il a été établi qu'une adsorption non-négligeable d'éléments traces comme le Pb et le Cu (Clausen et Korte, 2009; Rais *et al.*, 2006) peut se faire dans les contenants poreux en céramique (*porous suction cups*) de ce type de lysimètre. L'échantillonnage de l'eau interstitielle de la présente étude se distingue de celui de Clausen et Korte (2009) du fait qu'il a été effectué à l'aide de lysimètres cylindriques en Teflon® et qu'un protocole d'échantillonnage original a été développé pour minimiser l'adsorption potentielle des métaux sur les surfaces internes des contenants d'échantillonnage en polyéthylène de faible densité (*Low Density Polyethylene*, LDPE). Les charges métalliques (Pb, Cu, Sb et Zn) transitant annuellement, qui ont été calculées pour une butte de tir expérimentale et pour une butte de tir en opération, constituent également un aspect original du projet, puisqu'à notre connaissance, de telles données n'ont pas été publiées. Ces aspects sont traités dans l'article 3, au chapitre 4 de la thèse.

### ***1.5. Méthodologie***

La présente section présente de façon succincte la méthodologie utilisée pour réaliser les différents sous-objectifs du projet, qui sont les objectifs des articles présentés dans les chapitres suivants; le lecteur est donc invité à consulter les sections *methodology* des différents articles pour plus de détails.

## 1.5.1. Caractérisation des sols et disponibilité des métaux

### 1.5.1.1. Échantillonnage des sols

Dans le cadre du projet, un total de trois campagnes d'échantillonnages des sols ont été réalisées. Dans un premier temps, les sols des buttes d'arrêt de sites de tir provenant des bases de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown ont été échantillonnés. Cet échantillonnage a été effectué dans le but d'établir la granulochimie des sols, c'est-à-dire de caractériser les concentrations en métaux (Pb, Cu, Sb et Zn) de différentes fractions granulométriques constituant les sols des buttes d'arrêt et d'évaluer en laboratoire la disponibilité des métaux des sols des buttes d'arrêt à l'aide de différents tests de lixiviation, soit le TCLP, le SPLP et le TSSG. Pour cet échantillonnage, des sols des buttes de Wainwright, Shilo et Gagetown ont été prélevés par Richard Martel et les Officiers d'Environnement de ces différentes bases, alors que les sols du site de tir à Valcartier ont été échantillonnés par Mathieu Laporte-Saumure et Richard Martel. Le premier échantillonnage ayant été effectué dans l'optique de considérer le pire des cas (*worst case scenario*) en terme de contamination métallique des sols, les casiers d'impact des lignes de tir les plus utilisées des sites de tir ont été échantillonnées. Dans le cas de la butte de la base de Wainwright, les lignes de tir 1 à 7 ont été échantillonnées; à Gagetown et Valcartier, les échantillons ont été prélevés dans les lignes 2, 3 et 4; et 7, 8 et 9, respectivement. Pour le site de Shilo, les 24 lignes de tir ont été échantillonnées. Les échantillons ont été prélevés avec une pelle en plastique dans les 30 premiers cm des casiers d'impact, et sont des échantillons composites de 100 à 200 sous-échantillons. Ces échantillons ont aussi été utilisés pour faire des essais de traitement physicochimique sur les sols des quatre bases (filière de traitement 1 de l'article 2 au chapitre 3 de la thèse).

Un second échantillonnage a été effectué au site de tir Nicosie de la base de Valcartier. Cet échantillonnage a été réalisé pour deux principales raisons: (1) faire un profil des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn des sols dans différents intervalles de profondeur jusqu'à 90 cm dans les casiers d'impact de la butte d'arrêt et (2) établir l'étendue de la contamination de la butte d'arrêt autour des casiers d'impact. Pour le profil, des échantillons de quatre intervalles de profondeur ont été prélevés dans les 15 casiers d'impact de la butte d'arrêt, de

façon à obtenir des échantillons composites, représentatifs de l'ensemble des casiers d'impact. Ces échantillons ont été prélevés aux intervalles de profondeur suivants: 0-15 cm, 15-30 cm, 30-50 cm et 50-90 cm. L'échantillonnage en dehors des casiers d'impact a été effectué principalement dans la zone gazonnée au-dessus des casiers d'impact et au niveau du plateau devant la butte d'arrêt (voir figure 1.7). Dans chacune des zones, des échantillons ont été prélevés aux intervalles de profondeur 0-15 cm et 15-30 cm dans les parties adjacentes aux casiers d'impact et seulement à l'intervalle de 0-15 cm dans les zones éloignées des casiers d'impact. Dans chacun des cas, ces échantillons ont été prélevés avec une tarière manuelle en acier inoxydable de 20 cm de hauteur par 5 cm de diamètre qui a été nettoyé à l'eau et à l'acide chlorhydrique (10%) entre chaque intervalle de profondeur. Les résultats du profil en profondeur et autour de la butte sont discutés dans les articles 1 et 3, aux chapitres 2 et 4 de la thèse.

Finalement, un troisième échantillonnage a été effectué, également dans la butte d'arrêt du site de tir Nicosie, dans le but de faire des essais de traitement semi-industriels au Consortium en Recherche Minérale (COREM) à Québec. Pour cet échantillonnage, quatre chaudières de 20 litres ont été prélevées dans les lignes de tir 12, 13 et 14, pour un total de 12 chaudières. Ces lignes de tir ont été choisies parce qu'elles étaient les plus utilisées au moment où l'échantillonnage a été effectué. Les échantillons ont été prélevés dans l'intervalle de 0-30 cm avec une pelle en plastique. Les résultats des essais de traitement semi-industriels sont présentés dans l'article 2, au chapitre 3 de la thèse (filière de traitement 2).

Dans le cas de trois campagnes d'échantillonnage, les sous-échantillons constituant les échantillons composites ont été prélevés selon une technique d'échantillonnage aléatoire. La figure 1.7 montre de façon schématique les endroits et les profondeurs où ont été prélevés les échantillons des différentes campagnes d'échantillonnage.

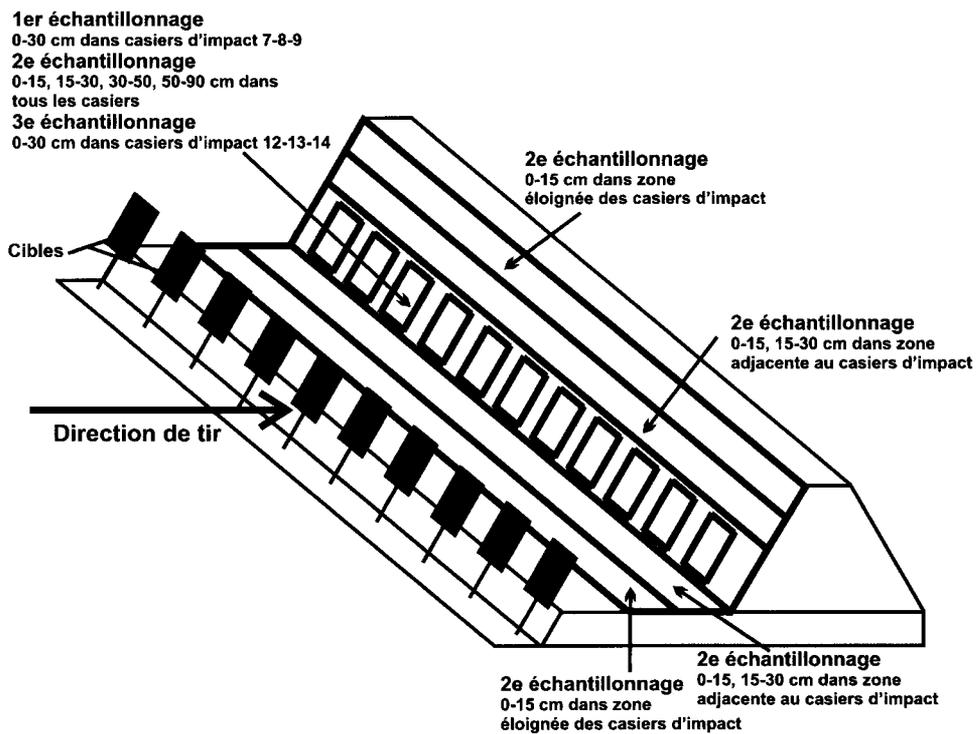


Figure 1.7. Schéma de la butte d'arrêt de Nicosie représentant les zones où ont été prélevés les échantillons lors des 3 campagnes d'échantillonnage. Dans tous les cas, les échantillons étaient des composites des casiers d'impact (1<sup>ère</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> campagnes) ou de la zone échantillonnée (i.e., devant ou au-dessus des casiers; 2<sup>e</sup> campagne).

### ***1.5.1.2. Analyses physicochimiques***

La caractérisation des sols des buttes d'arrêt a inclus l'évaluation de différentes caractéristiques des sols: la granulochimie des sols, leur pH, leur minéralogie, de même que leur contenu en carbone total, carbone inorganique total et du carbone organique total.

Dans un premier temps, les sols des buttes de tir des quatre bases ont été tamisés en 9 fractions granulométriques, >2 mm, 1-2 mm, 0,5-1 mm, 0,25-0,5 mm, 0,125-0,25 mm, 53-125 µm, 38-53 µm, 20-38 µm et <20 µm. Ces fractions granulométriques ont été analysées pour leurs contenus en Pb, Cu, Sb et Zn. Ces différentes fractions ont ensuite été regroupées en 4 sur la base des traitements gravimétriques qui seraient faits ultérieurement et qui sont les suivantes: >2 mm, 0,5-2 mm, 53 µm-0,5 mm et <53 µm. Les caractéristiques physicochimiques ont été établies sur ces 4 fractions granulométriques. Ces fractions ont aussi été analysées pour leurs concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn. Les analyses ont été réalisés de la façon suivante: les échantillons des différentes fractions granulométriques ont été passés dans un diviseur d'échantillon (*sample splitter*) jusqu'à l'obtention de masses de 30 à 40 g, puis ces échantillons ont été broyés en une fine poudre, de façon à les homogénéiser. Il est à noter que les balles et les résidus de balles grossiers ont été enlevés manuellement avant le broyage. Des masses de 0,5 à 1 g des différentes fractions granulométriques ont ensuite subi une digestion totale à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), à l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) et à l'acide fluorhydrique (HF) pour être analysés pour leurs concentrations en métaux. Cette méthode de digestion est modifiée de celle décrite dans APHA, AWWA et WPCF (1999). Les liquides résultants de la digestion totale ont ensuite été analysés par *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES). Des sols certifiés ont été analysés avec chaque série d'analyses de sols des buttes de tir pour le contrôle de la qualité.

Les pH des sols ont été mesurés sur des mélanges de sol et d'eau distillée avec des ratios de 1/2 à l'aide d'une sonde Fisher Scientific AR 25 Dual Channel pH/ion meter. Pour établir les principaux minéraux présents dans les sols des différents sites de tir, des échantillons broyés ont été passés en Diffraction-X à l'Université Laval. Pour les contenus en carbone des sols,

des échantillons de chacune des 4 fractions granulométriques ont été passés dans un analyseur Leco CHNS-932. Cet appareil permet de quantifier le carbone total des sols, de même que le carbone organique; le contenu en carbone inorganique correspond à la différence entre carbone total et organique.

Ces caractéristiques physicochimiques ont été présentées dans les différents articles inclus dans la thèse.

### ***1.5.1.3. Étude des sols au microscope électronique à balayage***

Afin d'établir les principales formes chimiques des métaux dans les sols, des lames minces de différentes fractions granulométriques des sols des quatre bases militaires ont été confectionnées dans le but d'être observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Pour confectionner les lames minces, des masses représentatives d'environ 5 g des 4 fractions granulométriques de chacun des sols ont été placés dans un époxy qui, une fois sèche, devient un bloc dur d'environ 1 cm d'épaisseur. Ce bloc est ensuite collé sur une plaque de verre, puis poli à l'aide de différents abrasifs jusqu'à une épaisseur d'environ 30 µm. Une fois les lames confectionnées, ces dernières doivent être recouvertes d'une fine couche d'or afin d'assurer une bonne conductivité à la lame avant que cette dernière soit placée dans le MEB pour y être observée. Le MEB permet d'évaluer le degré de libération des particules métalliques dans les sols et d'observer les phases porteuses de contamination. Le MEB produit une image par électrons rétrodiffusés: un faisceau d'électrons primaires est envoyé sur la lame mince et la déviation de la trajectoire de ces électrons primaires suite à une collision élastique avec les atomes des éléments présents dans le sol de la lame produit l'image observée sur l'écran du MEB qui peut atteindre un grossissement de l'ordre de 100 000 X. L'image en électrons rétrodiffusés fait ressortir les contrastes de densité entre les phases présentes sur une lame mince. Ceci permet de voir facilement les contaminants denses (comme les particules du Pb), puisque plus une phase minérale a une densité importante, plus elle sera blanche sur l'écran du MEB, rendant les particules riches en Pb (et autres métaux) facilement observables. Lorsque relié à un EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) à microanalyse de rayons-X, l'image produite par le MEB est transformée en signaux électroniques, caractéristiques d'un élément chimique donné, ce qui permet de connaître les

éléments présents dans un point précis de la lame mince sous forme de spectres, et donc d'observer les principales formes chimiques des métaux dans les sols contaminées.

Pour la présente étude des sols au MEB-EDS, les lames minces ont été observées pour une période de ~4 heures où un minimum de 31 à 45 points ont été analysés pour établir les principales formes chimiques du Pb, du Cu, du Sb ou du Zn (ex: carbonates, oxydes) dans les sols des différentes fractions granulométriques. Quatre principales caractéristiques des phases de Pb, Cu ou Zn ont été considérées lors de l'étude des sols au MEB-EDS: (1) les proportions relatives (%) chaque phases métalliques identifiées; (2) la proportion surfacique moyenne (%) occupée par du Cu, Pb, Sb, ou Zn sur les phases métalliques identifiés, 100% signifiant que la surface d'une particule est entièrement occupée par des métaux et qu'il n'y a donc pas de phase porteuse et que le degré de libération est donc de 100%; (3) les phases porteuses de métaux (si applicable); et (4) le diamètre moyen des particules métalliques identifiées (mm). Il est à noter que la proportion relative d'une phase métallique donnée (ex: Pb avec C et O) correspond au nombre de fois que cette phase est observée par rapport au nombre total de particules de Pb, Cu, Sb ou Zn observées et analysée avec le MEB-EDS. La phase porteuse, s'il y lieu, correspond à un minéral du sol (ex: silicate) contenant des phases métalliques adsorbées sur sa surface. Les résultats de l'étude au MEB-EDS sont présentés dans l'article 1, au chapitre 2 de la thèse.

#### ***1.5.1.4. Tests de lixiviation pour évaluer la disponibilité des métaux des sols***

Trois tests de lixiviation ont été faits avec les sols des buttes d'arrêt: le TCLP, le SPLP et le TSSG. Ces tests ont été faits pour estimer la disponibilité potentielle des métaux dans les sols via différents fluides d'extractions représentant différents environnements. Le TCLP et le SPLP simulent respectivement le fluide d'un site d'enfouissement sanitaire et les pluies acides à l'Est du Mississippi. Ces tests de lixiviations informent donc sur la mobilité potentielle des métaux des sols dans l'environnement d'un site d'enfouissement sanitaire (TCLP), et dans des conditions naturelles de terrain (SPLP). Même si le TCLP et le SPLP sont des tests états-uniens de la *United States Environment Protection Agency* (USEPA) qui n'ont pas juridiction au Québec, ils informent de façon adéquate en simulant la mobilité potentielle des métaux des sols contaminés dans ces deux environnements. En fait dans la

pratique, le TCLP peut parfois être utilisé au Québec, dans des cas spécifiques de gestion de résidus solides. Le test TSSG a aussi été fait sur les sols des buttes de tir, dans la perspective d'estimer la dangerosité potentielle de ces sols en cas d'ingestion de poussières. Pour caractériser la disponibilité des métaux dans les 3 environnements simulés par le TCLP, le SPLP et le TSSG, ces tests ont été faits sur 4 fractions granulométriques (>2 mm, 0,5-2 mm, 53 µm-0,5 mm et <53 µm) des sols des 4 sites de tir en triplicata (trois tests pour chaque fraction granulométrique). Les résultats des tests de lixiviation sont présentés dans l'article 1, au chapitre 2 de la thèse.

Le TCLP se fait avec un mélange sol/extractant de 1/20; dans le cas présent, avec 50 g de sol pour 1 L d'extractant. Le fluide d'extraction du TCLP consiste en une solution d'acide acétique glacial (CH<sub>3</sub>COOH), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'eau distillée de pH 4,93 (±0,05). Dans le cas présent l'extractant a été préparé par volumes de 10 L en mélangeant 54 ml de CH<sub>3</sub>COOH (concentrée à 99,7%) avec 63,4 ml de NaOH (1 N) et 9,3 L d'eau distillée. Pour réaliser le test, les mélanges sol/extractant ont été mélangés dans des bouteilles hermétiques, placés dans un appareil de rotation (de type tête en haut, tête en bas, à 30 tours par minute) pour une durée de 18 heures (±2 heures). Après cette période, les échantillons sont filtrés sur des filtres de fibre de verre GFF. Suite à la filtration, un volume de 20 ml des extraits est conservé, puis dilué à 5% (1ml d'acide) avec de l'acide HNO<sub>3</sub> concentré (12 N) dans le but d'éviter une précipitation des métaux. Les extraits sont ensuite analysés pour leur contenu en métaux, à l'aide d'un appareil ICP-AES Vista Varian.

Le SPLP est un test qui ressemble au TCLP, mis à part le fluide d'extraction du SPLP qui consiste en une solution acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et d'eau distillée. L'extractant SPLP est obtenu en ajustant le pH de l'eau distillée à 4,20 (±0,05) avec une solution 60/40 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12N) et HNO<sub>3</sub> (12N) concentrés. Une fois la solution extractante obtenue, le test se déroule de la même façon que le TCLP, avec un mélange sol/extractant de 1/20 (50 g de sol pour 1 L d'extractant), avec le même temps de rotation (18 ±2 heures). Il est à noter pour le SPLP que, même si deux des sites de tir sont situées à l'ouest du fleuve Mississippi (Shilo au Manitoba et Wainwright en Alberta), afin de pouvoir comparer les

résultats entre les différents sols et pour considérer le pire des cas (pH de 4,20 et 5, pour l'est et l'ouest du Mississippi, respectivement), tous les tests ont été fait avec un fluide d'extraction de pH 4,20.

Le TSSG est un test qui a été développé dans le but de quantifier le plomb potentiellement transférée dans l'organisme humain par le processus de digestion suite à l'ingestion de sols contaminés au Pb. Bien que l'ingestion orale de sol soit surtout un problème au niveau des jeunes enfants, dans le cas présent, les militaires s'exerçant dans les sites de tir sont susceptibles d'ingérer du sol, particulièrement via l'ingestion de poussières dispersées par le vent. Le TSSG se déroule sur une période de 160 minutes. L'extractant du TSSG est une solution contenant 0,75 ml d'acide acétique glacial (concentrée à 99,7%) par litre d'eau distillée. Comme pour le TCLP et le SPLP, le TSSG est réalisé avec mélange sol/extractant est de 1/20; dans le cas présent 5 g de sol dans 100 ml de fluide d'extraction. Durant le test, le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 12 N. L'extractant est tout d'abord chauffé à 37 °C ( $\pm 2$  °C), température qui est maintenue tout au long du test. Une fois cette température atteinte, l'échantillon de sol est placé dans la solution, formant une boue liquide qui est brassée tout au long de la réalisation du test. Cette opération marque le début du test (temps 0). Le pH doit être ajusté à 6 à cette étape (si le pH du mélange est inférieur à 6, aucun acide n'est ajouté). Après 40 minutes, on ajoute du HCl pour atteindre un pH de 4 (si nécessaire). Le pH est ensuite ajusté à 2,5 après 80 minutes, puis à 2 après 120 minutes. Les volumes d'acide ajoutés à chacune de ces étapes sont notés. Une fois le pH ajusté à 2, le mélange continue à être brassé pour une durée de 40 minutes, jusqu'à ce que l'essai ait duré 160 minutes. Le pH final du mélange est noté. Lorsque l'essai est terminé, comme dans le cas du TCLP et du SPLP, le mélange est filtré (filtres GFF) et on conserve un volume de 20 ml de l'extrait (qui est dilué à 5% HNO<sub>3</sub>). Cet extrait est ensuite analysé par ICP-AES.

### **1.5.2. Essais de traitement des sols**

Deux filières de traitement physicochimiques ont été appliquées sur les sols des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère: la première sur les sols provenant des Bases des Forces Canadiennes (BFC) de Wainwright (Alberta), Shilo (Manitoba), Valcartier (Québec) et Gagetown (Nouveau-Brunswick); et la seconde sur le sol de la butte d'arrêt du site de tir

Nicosie, à la BFC de Valcartier. Ces essais de traitements ont été réalisés dans l'optique d'établir le potentiel des techniques de traitement gravimétriques et de lixiviation chimique pour le traitement des buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens. Les résultats des essais de traitements sont présentés dans l'article 2, au chapitre 3 de la thèse.

#### ***1.5.2.1. Première filière de traitement sur les sols des buttes de tir de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown***

Suite au premier échantillonnage qui a été réalisé dans les buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère provenant des BFC de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown, des essais de traitement ayant pour but l'enlèvement des métaux des sols ont été faits dans le cadre d'une première filière du traitement. À cet effet, les échantillons des sols provenant des sites de tir de ces 4 BFC ont été tamisés en 4 fractions granulométriques, soit >3 mm, 0,5-3 mm, 53-500 µm et <53 µm. Pour la première filière de traitement des méthodes de concentrations gravimétriques ont été appliquées sur les fractions granulométriques grossières à l'aide d'un jig de laboratoire (0,5-3 mm) et d'une table à secousse (table de Wilfley; 53-500 µm); et une méthode de lixiviation chimique sur la fraction fine (<53 µm). La figure 1.8 illustre de manière schématique la première filière de traitement. Il est à noter que les sols de granulométrie supérieure à 3 mm n'ont pas été traités, ces derniers étant majoritairement constitués de balles et de résidus grossiers de balles qui seraient envoyés au recyclage dans une fonderie, comme celle d'Xstrata, à Belledune au Nouveau-Brunswick. Des pourparlers avec la compagnie Xstrata sont présentement en cours à cet effet.

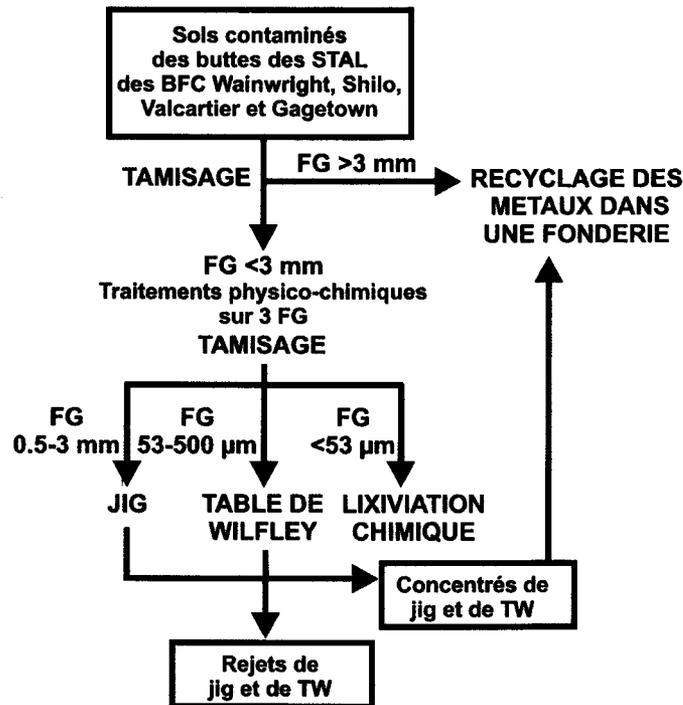


Figure 1.8. Schéma des essais de traitement réalisés sur 3 FG sur les sols de buttes d'arrêt des bases de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown dans le cadre de la 1<sup>ère</sup> filière de traitement.

Le principe de fonctionnement du jig a été décrit dans la problématique (section 1.3.5). Les essais au jig de laboratoire de la première filière de traitement ont été faits sur des masses de 100 g de sols de la fraction granulométrique 0,5-3 mm avec une grille de 6,35 mm d'ouvertures, et deux couches superposées de 300 g de billes d'acier (diamètre de 7,14 mm et densité de 7,9 g/cm<sup>3</sup>) et de 40 g de billes de *silicon nitride* (diamètre de 5,56 mm et densité de 3,2 g/cm<sup>3</sup>). Un essai de jig a été fait sur les sols de granulométrie 0,5-3 mm des buttes de tir de chacune des bases. Le jig produit un concentré (fraction dense), un rejet (fraction légère) et dans certains cas, une fraction mixte. La fraction de sol traité est le rejet.

Pour le traitement des sols de la fraction granulométrique 53 µm-0,5 mm de la première filière de traitement, les essais ont été réalisés à l'aide d'une table de Wilfley. Le principe de fonctionnement de la table de Wilfley a été décrit à la section 1.3.5 de la thèse. Les essais ont été réalisés sur des masses de sols de 400 g. Trois essais de table de Wilfley ont été faits sur les sols de 53 µm-0,5 mm des buttes de tri de chacune des bases. Pour chaque essai, le sol a été introduit sur la table sous la forme d'une pulpe contenant 70% de solide (400 g de sol

dans 570 ml d'eau). Cette pulpe a préalablement subi une attrition dans une cellule de laboratoire Wemco, pour une période de 10 minutes à 2000 rpm. L'attrition consiste à agiter vigoureusement un sol sous forme de pulpe (ou *slurry*, mélange de sol et d'eau). Cette opération vise à détacher des particules contaminées fines adhérant à de plus grosses particules et à nettoyer les particules de la couche de contaminant qui les enrobe par friction les unes contre les autres (Gosselin *et al.*, 1999). Cette opération permet également de détacher des particules de Pb, Cu ou Zn qui pourraient être faiblement adsorbées sur des grains du sol. Selon Marino *et al.* (1997) l'attrition augmente grandement l'efficacité de traitement des sols par la table à secousse. Suite à l'attrition, la pulpe est introduite sur la table de Wilfley sur une période d'environ 10 minutes. La table utilisée comporte 7 points de chute des particules selon leur densité, qui ont été divisés de la façon suivante: les points de chute 1-2 forment le rejet; les points de chute 3-4, la fraction mixte; et les points de chute 5, et 6-7, deux concentrés. Lors des essais de la première filière de traitement, les conditions d'utilisation étaient les suivantes: l'angle d'inclinaison de la table était de 2° (1 cm/30 cm); le débit d'eau primaire (au niveau de la zone d'alimentation en pulpe) était de 3,5 L/min; et le débit d'eau de lavage, de 8 L/min. Une arrivée d'eau supplémentaire au niveau de la zone de chute des particules lourdes (concentrés) de 3,5 L/min a aussi été ajoutée (voir figure 1.9). Ces conditions optimales ont été déterminées par expérimentation. Le sol traité avec la table à secousse correspond à la fraction mixte.

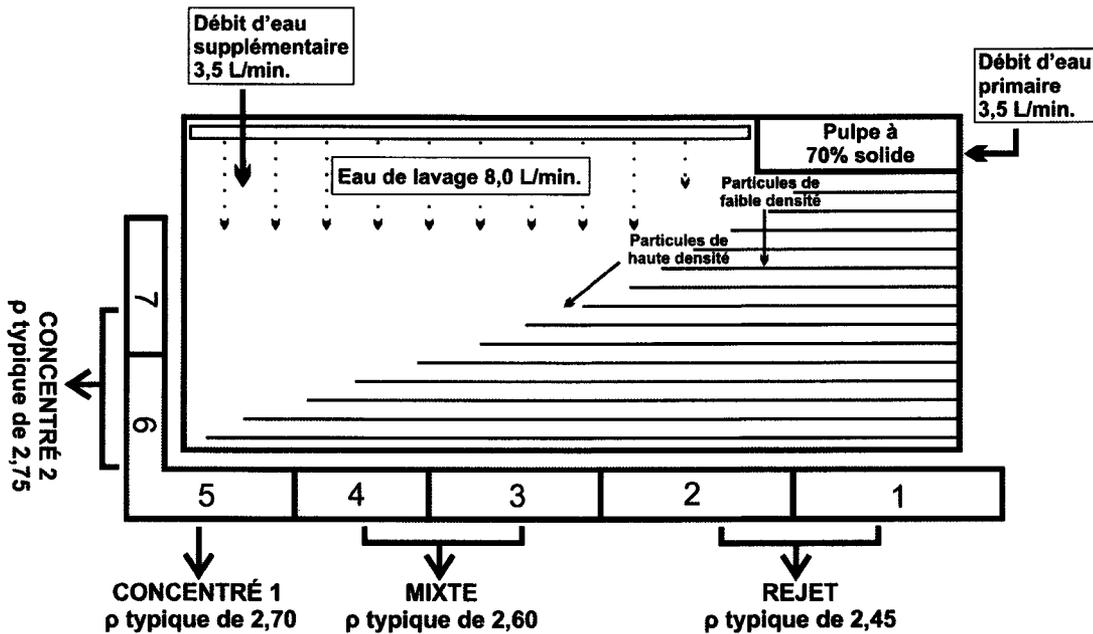
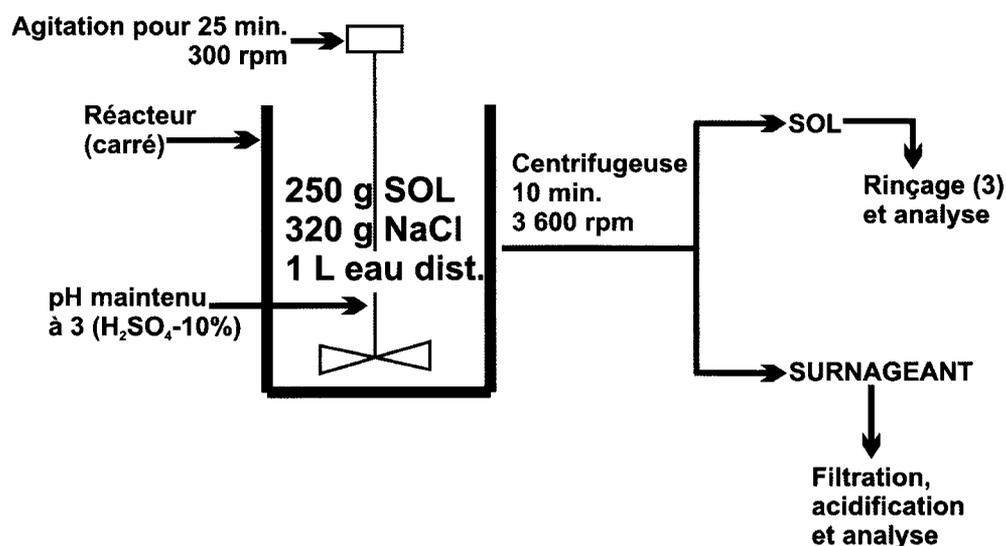


Figure 1.9. Schéma de la table de Wilfley utilisée pour les essais des deux filières de traitement des traitements. Les densités ( $\rho$ ) sont en  $\text{g/cm}^3$ .

Pour la première filière de traitement, la fraction fine des sols ( $<53 \mu\text{m}$ ) a été traitée par lixiviation chimique. La méthode qui a été utilisée pour les essais de lixiviation chimique est modifiée de celle décrite par Djedidi *et al.* (2005) et s'est démontrée efficace dans le traitement de sols contaminés en Pb. La lixiviation chimique a été faite sur des masses initiales de 250 g de sol. Trois lixiviations chimiques ont été faites sur les sols  $<53 \mu\text{m}$  des sites de tir de chacune des 4 bases. Le sol à traiter a été mélangé à 1 L d'eau, pour former une pulpe à 25% de solide (250 g/L). Une masse de 320 g de chlorure de sodium (NaCl) est ensuite ajoutée à la pulpe pour obtenir une concentration de 5,5 mol/L de NaCl. Cette pulpe est ensuite brassée constamment sur une période de 25 minutes. Au cours de ces 25 minutes de brassage, le pH de la solution est mesuré constamment de manière à être maintenu à  $3 \pm 0,2$  avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentré à 10%). Après les 25 minutes d'agitation, la pulpe a été placée dans une centrifugeuse pendant 10 minutes à 3600 rpm, de façon à séparer le liquide et le solide de la pulpe. Le liquide récupéré (le surnageant) a été filtré sous pression avec un filtre Whatman No. 4; et un volume de 20 ml de surnageant a ensuite été acidifié avec 1 mL de  $\text{HNO}_3$  et conservé pour les analyses. Une fois le surnageant enlevé, le sol est récupéré, puis

rincé à trois reprises, avec 500, 400 et finalement 300 ml d'eau distillée, de façon à enlever tout le NaCl de ce dernier. Lors des deux premiers rinçages, une solution de percolation (percol E<sub>10</sub>, concentré à 1 g/L) a été ajoutée à la pulpe dans une proportion d'environ 2 ml pour 100 ml de pulpe, de manière à accélérer la décantation des solides de la pulpe entre les deux rinçages. Suite au troisième rinçage, il y eu filtration sur des filtres Whatman No.4 et le sol est ensuite séché, puis un sous-échantillon digéré pour en analyser le contenu en métaux. Le protocole de lixiviation chimique est illustré à la figure 1.10.



**Figure 1.10. Illustration schématique du protocole de lixiviation modifié de Djedidi et al. (2005) utilisé pour le traitement des sols de la fraction <53 µm dans la première filière de traitement.**

### 1.5.2.2. Deuxième filière de traitement sur les sols de la butte de tir Nicosie à Valcartier

Dans le cadre de la deuxième filière de traitement, des traitements exclusivement gravimétriques (car jugés plus simples et moins onéreux que l'approche chimique) ont été appliqués sur les sols de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie (BFC Valcartier) échantillonnés lors de la troisième campagne d'échantillonnage (voir section 1.5.5.1). Ces essais de traitement semi-industriels ont été réalisés au Consortium en Recherche Minérale (COREM), à Québec. Les traitements gravimétriques ont été appliqués sur 3 fractions granulométriques des sols: 1-4 mm, 250 µm-1 mm et <250 µm. Ces fractions granulométriques ont été obtenues à l'aide d'un tamis vibratoire. Les fractions granulométriques ont été traités à l'aide des appareils suivants: des essais jig ont été faits sur les sols de 1-4 mm, les sols de 250 µm-1 mm ont été traités à l'aide d'une spirale, et des essais de Kelsey jig ont été fait sur les sols <250 µm. Aucun essai de traitement n'a été appliqué sur les sols de granulométrie >4 mm, ces derniers étant composés majoritairement de balles et de résidus métalliques grossiers, qui pourraient être recyclés dans une fonderie. Une description générale du principe de fonctionnement de ces appareils a été faite dans la méthodologie (section 1.3.5). La figure 1.11 représente schématiquement la deuxième filière de traitement.

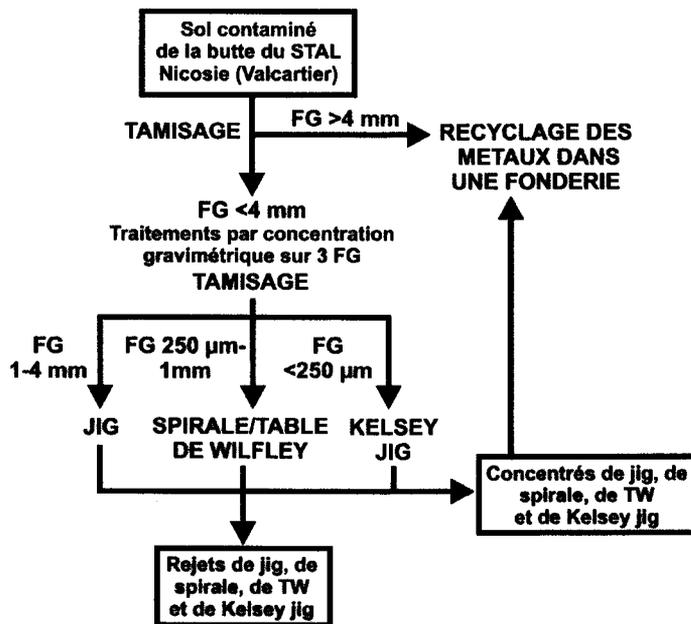


Figure 1.11. Représentation schématique du procédé de traitement gravimétrique de la deuxième filière de traitement appliqué sur les sols de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie de la base de Valcartier.

Les essais de jig sur la fraction granulométrique de 1-4 mm ont été réalisés à l'aide d'un jig semi-industriel à grille fixe d'une surface de 930 cm<sup>2</sup>. Les essais ont été faits avec des masses initiales variant de 6 à 9,5 kg de sol de granulométrie 1-4 mm. La grille du jig semi-industriel avait des ouvertures de 3 mm, et des billes de diamètre variant de 4 à 6 mm ont été utilisées. Le matériel à traiter est introduit à l'état sec, qui devient sous forme de pulpe une fois dans l'appareil, alors qu'il entre en contact avec de l'eau. Trois essais ont été réalisés avec le jig semi-industriel. Le jig semi-industriel a produit un rejet (i.e., le sol décontaminé) et un concentré.

Sur les sols de granulométrie 250 µm-1 mm, les essais de traitement ont été faits à l'aide d'une spirale. Au total, 6 essais de spirale ont été réalisés. La densité de la pulpe (ratio solide/liquide) et les taux d'alimentation lors des essais variaient de 20% à 30% et de 1 200 kg/h à 2 400 kg/h, respectivement. Quatre fractions ont été récoltées, 2 concentrés, une fraction mixte et un rejet. Les résultats de la spirale ayant été décevants du point de vue de la masse de sol décontaminés, des essais de table de Wilfley avec des masses de 400 g de sols de même granulométrie (qui se sont avérés plus concluants) ont aussi été faits dans le cadre de la deuxième filière de traitement. Ces essais ont été faits dans les mêmes conditions que pour les essais de la première filière de traitement. Dans le cas de la spirale et de la table de Wilfley, le sol décontaminé se trouve dans la fraction mixte obtenue suite aux essais.

Un Kelsey jig a été utilisé pour le traitement de la fraction granulométrique <250 µm des sols. Les masses initiales des 3 essais de Kelsey jig étaient de 700 g de sol qui était introduit sous forme d'une pulpe à 35% solide, avec une barrière de densité de 18 mm d'épaisseur de particules de magnétite d'un diamètre de 600 à 850 µm reposant verticalement sur une grille dont l'ouverture variait de 300 à 425 µm. La vitesse de rotation de l'appareil était de 3 000 rpm, avec des débits d'eau variant de 3,5 à 7,5 L/min, et un taux d'alimentation de 40 kg/h. Ces paramètres ont été déterminés par les techniciens du COREM, sur la base d'essais antérieurs avec l'appareil. Pour le Kelsey jig, le sol décontaminé correspond au rejet.

### ***1.5.2.3. Analyses et évaluation de l'efficacité des traitements***

Les concentrés, rejets et les fractions mixtes obtenus suite aux essais de traitement gravimétrique (filières de traitement 1 et 2), de même que les sols ayant subi la lixiviation chimique (filière de traitement 1) ont été passés dans un diviseur d'échantillons, puis broyés et analysés à l'ICP-AES, suite à une digestion totale avec du HNO<sub>3</sub>, du HClO<sub>4</sub> et du HF, tel que mentionné à la section 1.5.1.2. Les surnageants de la lixiviation chimique ont aussi été analysés à l'aide de l'ICP-AES.

Deux principaux facteurs ont été considérés dans l'évaluation de l'efficacité des essais de traitement de deux filières sur les sols des buttes d'arrêts des sites de tir militaires canadiens: (1) les proportions massiques de métaux (Pb, Cu, Sb et Zn) enlevés dans les différentes fractions granulométriques, exprimées en pourcentage (% d'enlèvement); et (2) l'efficacité de tout le procédé de traitement. Les proportions massiques de métaux enlevés sont définies comme les pourcentages de Pb, Cu, Sb ou Zn dans les fractions du rejet (jig et Kelsey jig) ou du mixte (table de Wilfley et spirale), par rapport aux concentrations initiales de chaque fraction granulométrique traitée. L'efficacité de tout le procédé est évaluée selon les concentrations calculées en Pb, Cu, Sb et Zn dans le sol traité, en tenant compte des proportions massiques de sol traité par rapport au sol total initial (i.e., incluant toute les fractions granulométriques). Par exemple, si deux fractions granulométriques (F1 et F2) représentent 45% et 30% (en masse) d'un sol total initial contaminé, et que 85% et 80% des fractions F1 et F2 est du sol traité; pour 1 kg du sol initial contaminé, 383 g ( $450 \text{ g} \times 0,85$ ) de F1 est traité, et 240 g ( $300 \text{ g} \times 0,8$ ) de F2 est traité. Donc, si 623 g ( $383 + 240$ ) de sol F1 et F2 est constitué de sol traité, 62,3% du sol initial contaminé a été traité. Le sol traité reconstitué inclut uniquement les fractions granulométriques traitées. Un exemple numérique de la façon dont les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn du sol reconstitué est donné dans la section *calculations* de l'article 2, au chapitre 3 de la thèse. Les résultats de l'évaluation des méthodes de traitements des sols des deux filières sont présentés dans l'article 2.

### **1.5.3. Mobilité potentielle des métaux dans la zone non-saturée des buttes d'arrêt**

Dans le but de connaître le potentiel de mobilité verticale des métaux en profondeur au sein des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, des instruments servant à mesurer le flux d'eau passant, de même qu'à évaluer la qualité de l'eau interstitielle (i.e. les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn) des buttes d'arrêt ont été installés sur deux sites à BFC Valcartier. Ces instruments ont été installés dans la butte d'arrêt du site de tir à l'arme légère Nicosie, et dans une butte de tir expérimentale, confectionné dans le cadre du projet.

La caractérisation *in situ* de la mobilité potentielle des métaux (particulièrement sous forme dissoute) en profondeur dans la zone non-saturée est importante dans l'étude de l'impact environnemental des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens. La zone non-saturée, située entre la surface du sol et le niveau de la nappe phréatique, constitue le milieu de transport des contaminants de la surface vers la nappe phréatique. Les concentrations en métaux dissous de l'eau de la zone non-saturée informent donc sur l'impact potentiel des sols contaminés des buttes d'arrêt sur la nappe.

#### ***1.5.3.1. Instrumentation***

Deux types d'instruments ont été mis en place aux sites Nicosie et de la butte expérimentale. Des lysimètres cylindriques pour échantillonner l'eau interstitielle et des lysimètres passifs pour estimer le flux d'eau transitant dans la zone non-saturée. La figure 1.12 montre un schéma des instruments qui ont été installés.

Les lysimètres cylindriques à échantillonnage sont des cylindres de Teflon<sup>®</sup> de 27 cm de diamètre par 32 cm de hauteur enterrés et remplis du sol en place de la butte d'arrêt, qui sont reliés par des tuyaux (aussi en Teflon<sup>®</sup>) qui dirige l'eau vers des bouteilles de prélèvement Nalgène<sup>®</sup> en LDPE de 10 L permettant de récolter de façon périodique l'eau interstitielle de la zone non-saturée sous la butte d'arrêt. L'accès aux bouteilles de prélèvement se fait via un puits d'accès (figure 1.12).

Les lysimètres passifs qui servent à mesurer le flux d'eau de la zone non-saturée sont des *Drain Gauges Gee Passive Capillary Lysimeters* (Decagon Devices inc., Pullman, WA, USA). Le *drain gauge* consiste en un cylindre métallique de 20 cm de diamètre par 66 cm de hauteur dont le fond est appuyé sur une base circulaire recouverte d'un filtre de fibre de verre (qui empêche la présence de particules de sol dans l'instrument de mesure du débit d'eau). Sous la base circulaire, un tube de PVC de plus petit diamètre abrite les mèches capillaires qui drainent le cylindre rempli de sol. L'eau des mèches se déverse dans une burette liée à un enregistreur de données (*logger*). Le *logger* (modèle ES120 de Dickson, Addison, IL, USA) permet d'enregistrer le flux d'eau transitant dans la zone non-saturée sous la butte d'arrêt. Le *drain gauge* est ajusté de façon à ce qu'il se vide à chaque fois qu'il y a 1 mm d'infiltration (ou 31 cm<sup>3</sup> d'eau d'infiltration). Les loggers fonctionnent en convertissant le contenu en eau du *drain gauge* en voltage (tension électrique). À mesure que le *drain gauge* se remplit, le voltage mesuré par le logger augmente graduellement, jusqu'à ce qu'il y ait une baisse abrupte du voltage, ce qui correspond à la vidange de la burette du *drain gauge* (ou à 1 mm d'infiltration dans la zone non-saturée). La quantité d'eau transitant est donc obtenue en comptant les événements de vidange de la burette du *drain gauge*. En connaissant le flux et la concentration en métaux de l'eau interstitielle, il est possible d'établir la charge en Pb, Cu, Zn et Sb transitant dans la zone non-saturée en g/an/m<sup>2</sup>, par exemple.

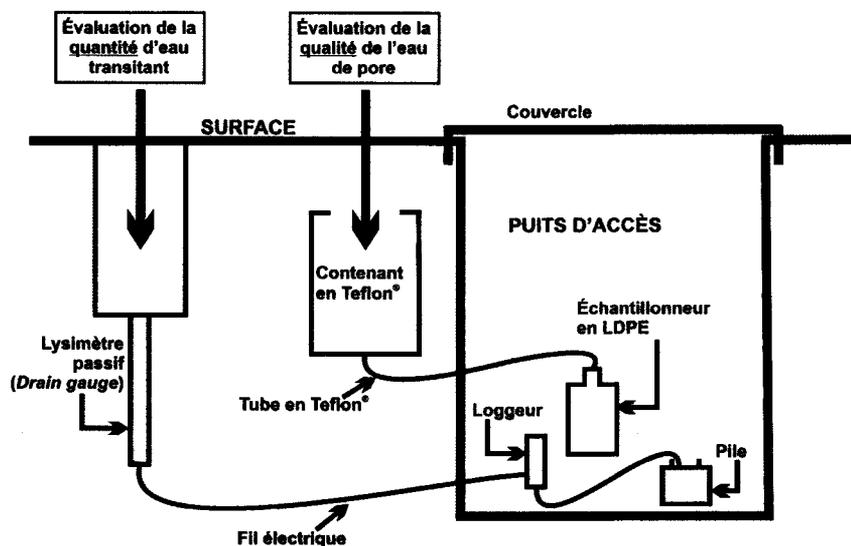


Figure 1.12. Schéma représentant les deux types de lysimètres ayant été mis en place dans la zone non-saturée du site de Nicosie et du site de la butte de tir expérimentale.

### 1.5.3.2. Butte d'arrêt du site de tir Nicosie

Au site de tir à l'arme légère de Nicosie, un total de deux *drain gauges* et de trois lysimètres à échantillonnage ont été installés au sein de la butte d'arrêt. La figure 1.13 montre en plan un schéma des installations au sein de la butte d'arrêt du site de Nicosie. Un premier *drain gauge* a été placé au bas de la pente de la butte d'arrêt (DG avant) et un second (DG impact) dans la butte d'arrêt, au niveau des casiers d'impact. Les deux *drain gauges* ont été enfouis à une profondeur de 30 cm. Les lysimètres cylindriques pour l'échantillonnage ont été placés comme suit: un premier a été installé au bas de la pente, à une profondeur de 0,75 m (L avant 0,75); puis deux autres à des profondeurs de 0,75 m (L impact 0,75) et 1,5 m (L impact 1,50) au niveau des casiers d'impact. Il est à noter que ces profondeurs correspondent aux profondeurs des sommets des *drain gauges* et des lysimètres. Afin d'avoir les teneurs de bruit de fond en métaux des eaux interstitielles, un lysimètre *background* a été installé dans un autre secteur de la BFC Valcartier, dans des sables propres, de même nature que ceux de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie. Les teneurs en métaux dissous dans l'eau de ce lysimètre *background* ont été utilisées comme bruit de fond.

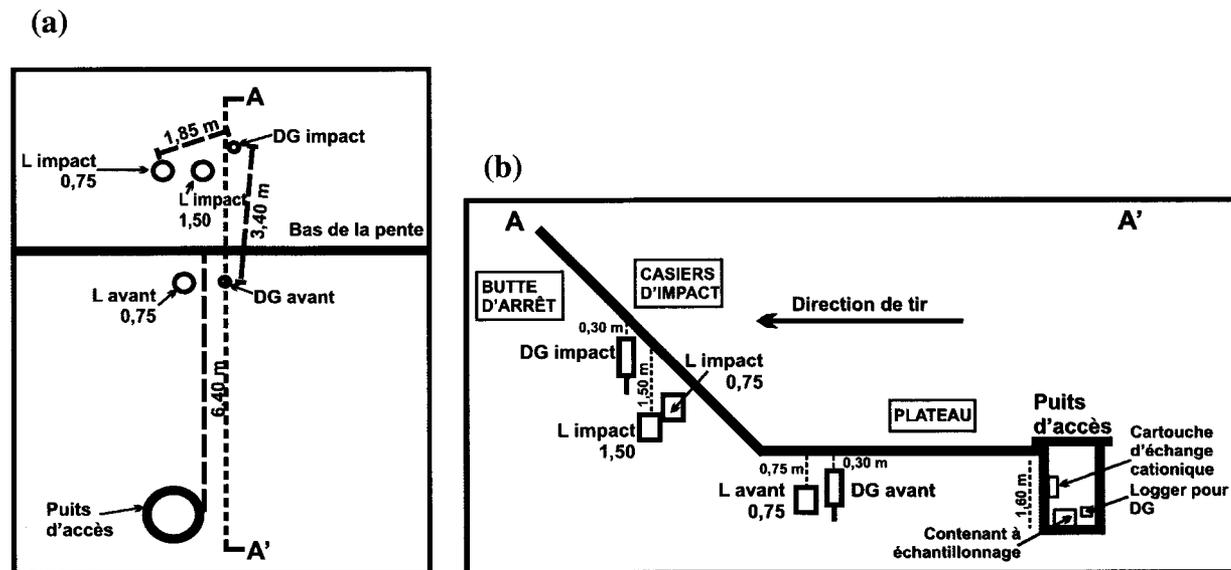


Figure 1.13. Vue en plan (a) et en coupe A-A' (b) des installations dans la zone non-saturée au site de tir à l'arme légère de Nicosie. Abréviations: L, lysimètre; DG, drain gauge.

### 1.5.3.3. Butte expérimentale

La butte expérimentale (figure 1.14) qui a été construite est une butte de sable confectionnée à l'aide de sable propre similaire au sol qui constitue la butte d'arrêt du site de tir à l'arme légère de Nicosie. Il s'agit d'une butte d'une hauteur d'environ 1,5 m dont la base est rectangulaire (6,1 m par 4,6 m). Au sein de cette butte de tir expérimentale, 3 lysimètres cylindriques ont été installés, à des profondeurs de 0,9 m (L côté), 1,1 m (L avant) et 1,5 m (L arrière), ainsi que deux *drain gauges* à des profondeurs de 0,8 m (DG avant) et de 1,2 m (DG arrière). Un total de 2 000 balles (1000 de calibre 5,56 mm et 1000 de calibre 7,62 mm) ont été tirées dans la butte expérimentale avant d'effectuer le suivi de la qualité l'eau de pore. Le fait que le sable de la butte expérimentale ait été «propre» avant d'y introduire les balles a permis, via le suivi de la qualité de l'eau interstitielle, d'avoir un ordre de grandeur du laps de temps nécessaire pour que les particules métalliques subissent une altération, puis deviennent mobile par dissolution dans l'eau interstitielle des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère.

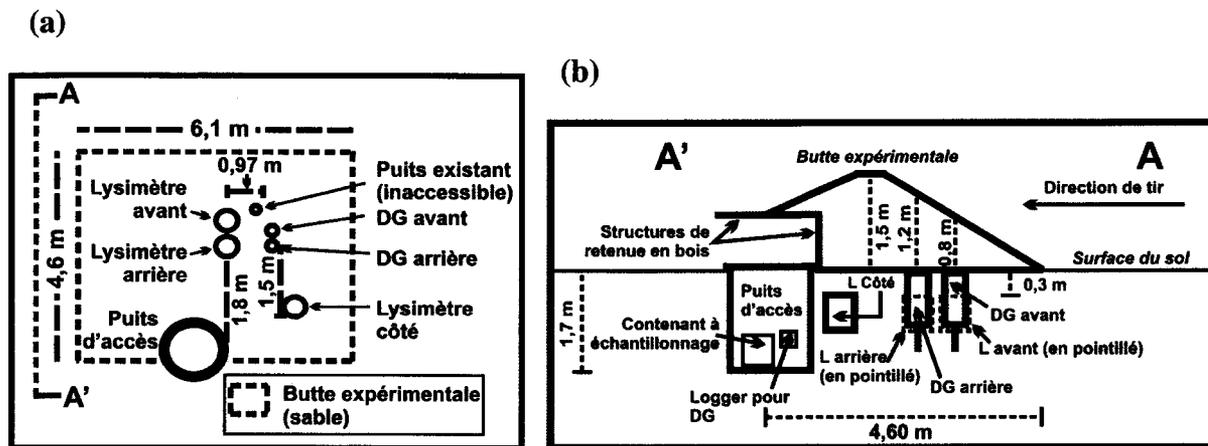


Figure 1.14. Vue en plan (a) et en coupe A-A' (b) des installations dans la zone non-saturée de la butte de tir expérimentale. Abréviations: L, lysimètre; DG, drain gauge.

#### 1.5.3.4. Échantillonnage et analyses

Pour la collecte des données d'infiltration, les données des *drain gauges* ont été prélevées de manière périodique à l'aide d'un ordinateur portable relié au logger par un câble USB. Une fois les données recueillies, le traitement s'est fait à l'aide du chiffrier Excel (version 2003). Pour les analyses de l'eau interstitielle, à chaque échantillonnage, deux échantillons de 120 mL et un échantillon de 20 mL étaient prélevés pour les analyses de métaux à l'ICP-AES et pour les analyses d'anions en chromatographie ionique. Les échantillons pour l'analyse à l'ICP-AES ont été acidifiés à 0,4% (0,5 mL) HNO<sub>3</sub> (50%); les échantillons pour chromatographie ionique n'ont subi aucune acidification. Une fois l'échantillon prélevé, le volume total d'eau recueilli dans chaque bouteille était mesuré de façon précise à l'aide d'un cylindre gradué. Différentes données telles que le pH et la température de l'eau étaient aussi mesurées à l'aide d'une sonde YSI (YSI inc., Yellow Springs, OH, USA). Les contenants étaient ensuite rincés à l'eau distillée avec 120 mL de HCl (10%). Les rinçages à l'acide ont aussi été analysés, afin de déterminer s'il y a eu adsorption de métaux sur les parois de la bouteille de LDPE. Dans les cas où l'analyse a révélé des concentrations en métaux dans les échantillons de HCl, les masses de métaux ont été ajoutées à celles des échantillons d'eau correspondants, pour correction. Les contenants étaient finalement rincés à deux autres reprises à l'eau distillée, puis replacés dans le puits d'accès pour le prochain échantillonnage. Le protocole d'échantillonnage est illustré à la figure 1.15. L'eau interstitielle des lysimètres était échantillonnée selon la disponibilité des sites, à une fréquence d'environ une fois par mois.

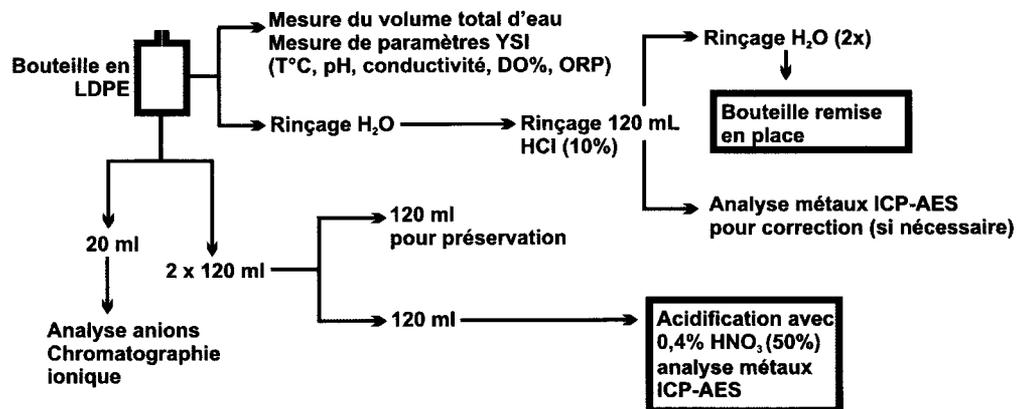


Figure 1.15. Schéma du protocole d'échantillonnage utilisé pour les analyses de l'eau interstitielle récoltée dans les lysimètres cylindriques.

## ***1.6. Résultats et discussion***

### **1.6.1. Caractérisation des sols et disponibilité des métaux**

#### ***1.6.1.1. Concentrations en métaux des sols des quatre bases, granulochimie et propriété physicochimiques***

Les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans quatre fractions granulométriques et les proportions de ces fractions obtenues suite à la première campagne d'échantillonnage sont données dans le tableau 1.5. Les fractions 53-500 µm et 0,5-2 mm sont les plus abondantes. Des courbes granulométriques des sables de 4 bases sont présentées en annexe (annexe 1). En comparant les concentrations en métaux des différentes fractions granulométriques aux critères commercial C du MDDEP et industriel du CCME, on remarque que les concentrations en Pb (atteignant 204 000 mg/kg) sont supérieures aux deux critères dans tous les cas, dans la majorité des cas pour le Cu, et dans certains cas pour le Zn. Le Sb, avec des concentrations atteignant 2 660 mg/kg, est au-dessus de son critère provisoire du CCME de 40 mg/kg. Globalement, dans les sols <2 mm, les masses les plus importantes de Pb, Cu, Sb et Zn se retrouvent dans les fractions granulométriques 53-500 µm et 0,5-2 mm. Des concentrations élevées (surtout en Pb) sont aussi retrouvées dans la fraction fine des sols (<53 µm). Cette observation est importante compte tenu du fait que les métaux des fractions fines des sols pourraient être particulièrement disponibles dans les fluides d'extraction des tests de lixiviation. Les concentrations calculées des sols totaux (en respectant les proportions des différentes fractions granulométriques) montrent que les concentrations en Cu (jusqu'à 7 720 mg/kg) et en Pb (jusqu'à 27 100 mg/kg) sont supérieures aux critères du MDDEP et du CCME. Pour le Sb et le Zn les concentrations, qui atteignent 570 mg/kg et 1 080 mg/kg, sont supérieures aux critères du CCME. Les résultats démontrent également que les concentrations les plus élevées en Pb et Sb (sol de Wainwright) et en Cu et Zn (sol de Valcartier) se trouvent dans les mêmes sols. Ceci reflète la composition chimique des balles utilisés sur les sites de tir qui correspond à un cœur en alliage Pb-Sb et une enveloppe externe de Cu-Zn.

**Tableau 1.5. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans les différentes fractions granulométriques des sols des sites de tir étudiés; et concentrations calculées pour les sols totaux.**

Sol/FG	Prop. FG (%)	Cu analyse (mg/kg)	Cu par FG (mg/kg)	Pb analyse (mg/kg)	Pb par FG (mg/kg)	Sb analyse (mg/kg)	Sb par FG (mg/kg)	Zn analyse (mg/kg)	Zn par FG (mg/kg)
<b>Wainwright</b>									
>2 mm	8,8	7 690	680	174 000	15 300	560	50	1 000	90
0,5-2 mm	10,6	1 320	140	13 300	1 410	2 660	280	200	20
53-500 µm	73,5	1 020	750	10 800	7 910	240	170	140	110
<53 µm	7,1	3 640	260	34 700	2 460	970	70	530	40
<b>Conc. calculées pour le sol total</b>			<b>1 830</b>		<b>27 100</b>		<b>570</b>		<b>260</b>
<b>Shilo</b>									
>2 mm	3,6	23 300	840	204 200	7 350	360	10	2 990	110
0,5-2 mm	12,7	13 000	1 650	20 900	2 650	360	50	1 540	200
53-500 µm	79,4	360	280	4 000	3 150	80	60	60	50
<53 µm	4,2	2 600	110	34 500	1 450	700	30	440	20
<b>Conc. calculées pour le sol total</b>			<b>2 880</b>		<b>14 600</b>		<b>150</b>		<b>380</b>
<b>Valcartier</b>									
>2 mm	11,6	61 400	7 130	32 500	3 770	610	70	8 290	960
0,5-2 mm	16	1 530	250	17 900	2 870	340	60	240	40
53-500 µm	68,4	400	270	8 760	5 990	160	110	100	70
<53 µm	4	1 800	70	42 900	1 720	730	30	350	10
<b>Conc. calculées pour le sol total</b>			<b>7 720</b>		<b>14 400</b>		<b>270</b>		<b>1 080</b>
<b>Gagetown</b>									
>2 mm	18,6	70	10	16 700	3 110	340	60	60	10
0,5-2 mm	47,5	12 600	5 960	19 000	9 050	358	170	1 470	700
53-500 µm	29,4	1 140	340	14 200	4 190	200	60	180	50
<53 µm	4,6	2 490	120	53 000	2 440	1 200	60	440	20
<b>Conc. calculées pour le sol total</b>			<b>6 430</b>		<b>18 800</b>		<b>350</b>		<b>780</b>
<b>Critère commercial «C» du MDDEP</b>			<b>500</b>		<b>1 000</b>		<i>n/a</i>		<b>1 500</b>
<b>Critère industriel du CCME</b>			<b>91</b>		<b>600</b>		<b>40</b>		<b>360</b>

*La colonne «analyse» représente les concentrations en métaux analysées. La colonne «par FG» est le produit de la concentration par la proportion d'une FG donnée; les sommes des valeurs calculées dans cette colonne d'un métal donné pour un site donné constitue les «concentrations (conc.) calculées pour le sol total».*

Les résultats des analyses minéralogiques en diffraction-X démontrent que les sols des buttes d'arrêt sont principalement composés de quartz, d'albite d'orthoclase, d'illite et de hornblend (tableau 1.6); avec parfois du clinochlore (sols de Shilo et Valcartier) et du microcline (sol de Gagetown). Une inspection visuelle des sables à démontrée que les minéraux prépondérants étaient le quartz, les feldspaths et l'illite. Comme le montre le tableau 1.7, les contenus en carbone des sols sont assez bas et les pH montrent que les sols de Wainwright, Shilo et Valcartier sont légèrement basiques, alors que le sol Gagetown, légèrement acide, ce qui pourrait être en partie attribuable à la présence de copeaux de bois dans le sol.

**Tableau 1.6. Minéralogie des sols des buttes de tir étudiées obtenue en Diffraction-X.**

<b>Minéral</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Wainwright</b>	<b>Shilo</b>	<b>Valcartier</b>	<b>Gagetown</b>
Quartz	SiO <sub>2</sub>	x	x	x	x
Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	x	x	x	x
Orthoclase	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	x	x	x	x
Illite	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	x	x	x	x
Hornblend	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al) <sub>5</sub> (Al,Si) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	x	x	x	x
Clinochlore	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>		x	x	
Microcline	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				x

**Tableau 1.7. Contenus en carbone total (CT), en carbone inorganique total (CIT), en carbone organique total (COT) et pH des sols des buttes de tir étudiées.**

Sol/FG	CT (%)	CIT (%)	COT (%)	pH
<b>Wainwright</b>				
>2 mm	0,5	0,1	0,4	8,1
0,5-2 mm	0,7	–	0,7	7,8
53-500 µm	0,3	0,1	0,2	7,4
<53 µm	1,3	0,1	1,2	7,5
<b>Shilo</b>				
>2 mm	1,2	0,9	0,3	7,2
0,5-2 mm	1,1	0,5	0,6	8,0
53-500 µm	0,4	–	0,4	7,6
<53 µm	3,3	0,8	2,5	7,4
<b>Valcartier</b>				
>2 mm	<DL	–	<DL	8,0
0,5-2 mm	0,3	0,1	0,2	8,1
53-500 µm	0,3	–	0,3	8,1
<53 µm	1,3	–	1,3	7,6
<b>Gagetown</b>				
>2 mm	0,3	–	0,3	5,9
0,5-2 mm	5,2	0,2	5,0	6,0
53-500 µm	1,9	0,2	1,7	6,0
<53 µm	3,6	0,5	3,1	6,0

*La limite de détection (DL) de l'appareil est de 0,2%,*

**Tableau 1.8. Principales phases métalliques identifiées à la surface des fragments métalliques avec le MEB-EDS, et leurs proportions relatives.**

Phases métalliques (moyenne de 4 FG)	Wainwright n=32-43 (%)	Shilo n=32-45 (%)	Valcartier n=31-43 (%)	Gagetown n=31-38 (%)
Pb avec O, C	38	33	39	34
Pb avec O, C, Si	29	31	15	24
Pb-Sb avec O, C	13	12	16	21
Cu-Zn avec O, C	14	18	13	10
Pb-Sb avec O, C, Si	6	6	17	11
<b>TOTAL</b>	100	100	100	100
<b>Proportion surfacique moy. de Cu, Pb, Sb ou Zn (%)</b>	79	91	88	74
<b>Phases porteuses de métaux</b>	Aucune	Aucune	Aucune	Aucune
<b>Diamètre moyen (mm) des particules de Cu, Pb, Sb et Zn</b>	1,46	1,46	1,38	1,75

*«n» représente le nombre maximal et minimal de particules observées et analysées au MEB-EDS sur les lames des 4 FG pour chacune des bases. Abréviations: FG, fractions granulométriques; moy., moyenne.*

L'étude au MEB des sols a démontré que les métaux se trouvent sous formes de particules discrètes variablement altérées, principalement par carbonatation et par oxydation. Ceci se reflète par le fait que le Pb, le Cu, le Zn et le Sb se trouvent le plus souvent en association avec du C et du O. Cette observation est conséquente avec celles d'études antérieures (Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Hardison *et al.*, 2004; Vantelon *et al.*, 2005; Dermatas *et al.*, 2006; Rooney *et al.*, 2007) qui ont démontré que les principaux produits d'altération retrouvés sur les surfaces corrodées des particules de Pb dans des sols de sites de tir sont la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), l'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), le massicot ( $\text{PbO}$ ) et parfois l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ) et l'hydroxypyromorphite ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Comme le montre le tableau 1.8, la phase métallique la plus importante est le Pb avec C et O (33 à 39%), c'est-à-dire qu'en moyenne 33% à 39% des particules métalliques observées et analysées à l'aide du SEM-EDS sur les lames minces des quatre fractions granulométriques des quatre sites de tir étaient du Pb associé avec C et O. Dans la phase Pb avec Si, C et O (15 à 31%), le Si associé avec le Pb est fort probablement relié aux sables environnants, puisque les minéraux de Pb-Si-O-C tels que l'ashburtonite (Grice *et al.*, 1991) et la britvinite (Yakubovich *et al.*, 2008) existent dans des environnements très spécifiques et contiennent également du Cu et du Mg, respectivement. Le Cu et Zn associés avec du C et du O représentait de 13-18% des particules métalliques observées au MEB. De façon générale, les particules métalliques présentent des degrés de libération élevés, c'est-à-dire que les particules de métaux sont peu ou pas adsorbées à des particules de sable. Un degré de libération élevé des particules dans un sol contaminé par des métaux est une indication que des techniques comme la séparation gravimétrique est une alternative de traitement efficace, tel que démontré dans le deuxième article de la thèse (chapitre 3). Des photos des sols prises au MEB sont présentées à la figure 2.2 du chapitre 2. Le fait que le Pb ait été le plus souvent retrouvé en association avec du C et du O indique que l'activité du  $\text{Pb}^{2+}$  dans les sols de buttes de tir étudiées serait contrôlée par la dissolution de la cérusite, conformément aux conclusions de Vantelon *et al.* (2005).

#### ***1.6.1.2. Évolution en profondeur de la contamination à Valcartier***

La figure 1.16 montre un diagramme de l'évolution des concentrations en profondeur (de la surface à 90 cm) des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans les sols des casiers d'impact de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie à Valcartier. Tel que mentionné dans la méthodologie,

des échantillons composites représentatifs des 15 casiers d'impact ont été prélevés à 4 intervalles de profondeur: 0-15 cm, 15-30 cm, 30-50 cm et 50-90 cm. Pour l'intervalle de profondeur de 0-15 cm, des échantillons distincts ont été prélevés dans le haut, le centre et le bas des casiers d'impact. Comme le montre le tableau 1.9, les concentrations en Pb augmentent du haut (~11 000 mg/kg) vers le bas (~67 000 mg/kg) des casiers, ce qui indique que des particules de Pb seraient transportées vers le bas des casiers via l'érosion par l'eau de ruissellement. Comme le montre la figure 1.16, les concentrations en surface (0-15 cm) dans les casiers d'impact sont approximativement de 35 000 mg/kg pour le Pb, 4 500 mg/kg pour le Cu, 750 mg/kg pour le Sb et 550 mg/kg pour le Zn. Il est à noter que la figure 1.16 a été construite en supposant une relation linéaire des concentrations entre les points de mesures. Les concentrations en Zn deviennent inférieures au critère du CCME à 12 cm de profondeur. Pour le Cu, les concentrations sont supérieures au critère du MDDEP jusqu'à une profondeur de 20 cm et deviennent inférieures au critère du CCME à 25 cm de profondeur. Initialement 35 fois plus élevées que le critère du MDDEP, les concentrations en Pb diminuent sous les deux critères entre 25 et 40 cm de profondeur. Sous 20 cm de profondeur, les concentrations en Sb sont inférieures au critère du CCME. Il est intéressant de souligner que les concentrations de tous les métaux montrent une hausse entre 40 et 70 cm de profondeur. La présence de microparticules de Pb-Sb de diamètre inférieur à 10 µm dans les sols <53 µm de l'intervalle de profondeur 50-90 cm pourrait expliquer cette observation. Ces microparticules, qui proviendraient vraisemblablement des horizons supérieurs du sol, ont été observées à l'aide du MEB (voir annexe 2). Aussi, le SPLP ayant démontré un potentiel de mobilité des métaux des sols dans l'eau de pluie acide (voir section suivant, 1.6.1.3), une migration verticale des métaux en profondeur sous forme dissoute dans l'eau interstitielle, suivie d'une réprécipitation en profondeur pourrait expliquer cette augmentation. Cette réprécipitation pourrait être liée à une augmentation du pH de l'eau interstitielle en profondeur, ou à une quantité plus importante de matière organique favorisant l'adsorption des métaux dissous dans les sols à cette profondeur. Cette dernière hypothèse pourrait être vérifiée en faisant une extraction séquentielle (Tessier, 1979) sur les sols <53 µm de l'intervalle de 50-90 cm, qui permettrait d'établir si les métaux sont liés à de la matière organique.

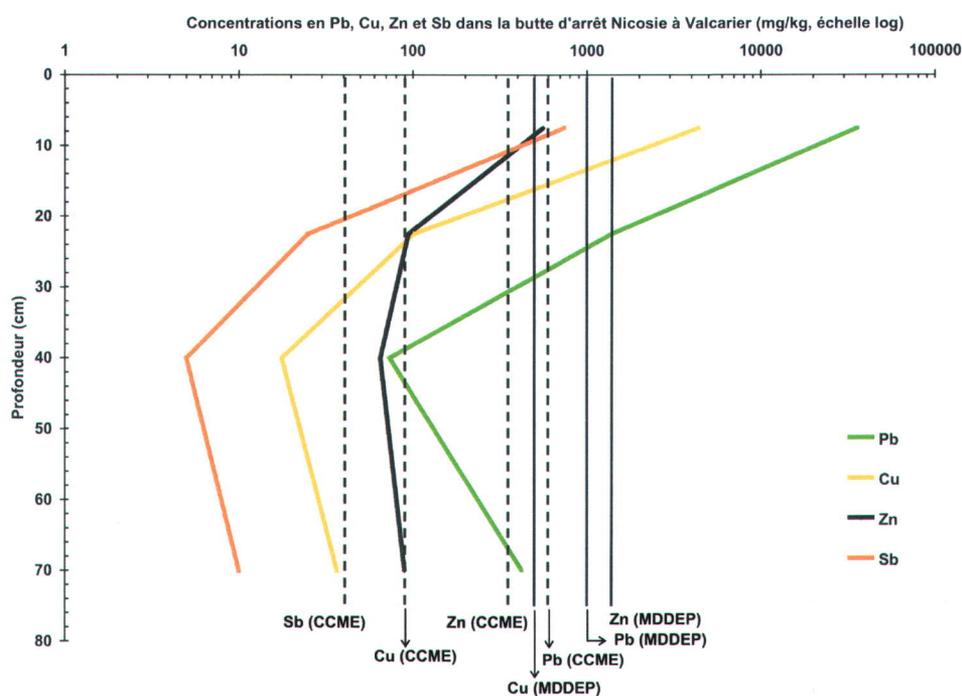


Figure 1.16. Évolution en profondeur des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans le sol des casiers d'impact du site de tir de Nicosie.

Tableau 1.9. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans le sol des casiers d'impact du site de tir de Nicosie pour les 4 intervalles de profondeur.

Intervalles de profondeur	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
0-15 cm (bas)	66 972	3 237	1 413	431
0-15 cm (centre)	29 781	8 675	554	1 045
0-15 cm (haut)	11 397	1 322	254	201
<b>0-15 cm (moyenne)</b>	<b>36 050</b>	<b>4 412</b>	<b>740</b>	<b>559</b>
<b>15-30 cm</b>	<b>1 394</b>	<b>101</b>	<b>25</b>	<b>94</b>
<b>30-50 cm</b>	<b>73</b>	<b>18</b>	<b>&lt;5</b>	<b>65</b>
<b>50-90 cm</b>	<b>423</b>	<b>37</b>	<b>10</b>	<b>89</b>
Critère industriel du CCME				
	600	91	40	360
Critère commercial «C» du MDDEP				
	1 000	500	–	1 500

### ***1.6.1.3. Tests de lixiviation et interprétation des résultats***

Le tableau 1.10 montre les concentrations obtenues dans les lixiviats du TCLP, du SPLP et de TSSG. Les concentrations consistent en les moyennes de trois tests de lixiviation, pour chaque fraction granulométrique, avec les écart-types. Les écart-types, sont souvent élevés, démontrent l'hétérogénéité des sols, particulièrement pour le Pb dans le cas du TCLP et du TSSG.

Le TCLP a lixivié des concentrations en Pb (atteignant 999 mg/L) et en Sb (atteignant 10 mg/L) supérieures à leurs limites respectives de 5 mg/L et 1 mg/L prescrites par l'USEPA (Electronic Code of Federal Regulations, 2008) dans toutes les fractions granulométriques (mise à part la fraction >2 mm de Shilo; tableau 1.10). Pour le Cu et le Zn, qui n'ont pas de concentrations maximales définies, les concentrations maximales lixiviées correspondent à respectivement à 45 mg/L et 8 mg/L. Les données du tableau 1.11 montrent que pour le TCLP, les taux de lixiviation dans les sols <2 mm atteignent 77% et 53% pour le Pb et le Zn. Le taux de lixiviation correspond à la concentration dans le lixiviat par rapport à la concentration dans le sol initial (i.e., avant le test de lixiviation). Ces résultats indiquent donc que les sols des buttes d'arrêt de sites de tir étudiés constituent des matières dangereuses qui ne pourraient être enfouis dans des sites d'enfouissement sanitaires sans être préalablement stabilisés ou traités, ou être déposés dans des sites spécifiques, pouvant accepter de tels déchets dangereux.

Pour le SPLP, les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn ont été comparées aux seuils de l'eau potable prescrits par le MDDEP (MDDEP, 1999), puisque ce test a été réalisé pour simuler dans des conditions de terrain la mobilité potentielle dans la zone non-saturée des métaux, et donc éventuellement dans la nappe phréatique, une source potentielle d'eau potable. Pour le Cu et le Zn, les concentrations sont systématiquement inférieures à leurs critères respectifs. Par contre, les concentrations en Pb et en Sb, qui atteignent 12 mg/L et 2 mg/L (tableau 1.10), sont supérieures à leurs critères respectifs dans toutes les fractions granulométriques. Ceci indique un potentiel de mobilité du Pb et du Sb en profondeur vers la nappe phréatique via une dissolution dans les sols de surface. Le taux de lixiviation maximaux ont été

respectivement de 0,6% et 9% (tableau 1.11) pour le Pb et le Sb, ce qui indique que malgré des taux de lixiviation relativement bas, les concentrations élevées des sols en Pb et en Sb ont tout de même mené à des concentrations supérieures aux critères de l'eau potable dans les lixiviats du SPLP.

Tableau 1.10. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans les lixiviats de TCLP, SPLP et TSSG pour les sols sur chaque fraction granulométrique (FG) des quatre sites de tir, avec les écart-types (ET).

Sol/FG	TCLP (mg/L)				SPLP (mg/L)				TSSG (mg/L)			
	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn
<b>Wainwright</b>												
>2 mm	0,04	<b>622</b>	<b>2,9</b>	2,8	0,04	<b>5</b>	<b>0,2</b>	0,04	<b>16</b>	<b>949</b>	<b>4,4</b>	<b>5,3</b>
ET	0,01	121	0,5	0,5	0,01	7,3	0,1	0,003	12	330	1,6	0,2
0,5-2 mm	5,4	<b>834</b>	<b>5,2</b>	3,11	0,5	<b>3</b>	<b>1,2</b>	0,19	<b>47</b>	<b>744</b>	<b>2,4</b>	<b>7,2</b>
ET	2,6	82	1,8	0,05	0,2	1,3	0,3	0,08	2,8	76	0,4	0,6
53-500 µm	9	<b>313</b>	<b>5,15</b>	1,66	0,44	<b>2</b>	<b>0,63</b>	0,15	<b>15,8</b>	<b>294</b>	<b>2,4</b>	2,8
ET	0,3	24	0,02	0,04	0,05	0,3	0,08	0,05	1,2	8	0,5	0,1
<53 µm	45,2	<b>764</b>	<b>3,3</b>	7,9	0,8	<b>1,4</b>	<b>2,2</b>	0,1	<b>193</b>	<b>1571</b>	<b>3,8</b>	<b>24,4</b>
ET	1,1	114	1,7	0,3	0,2	0,3	0,3	0,01	3	51	1,2	0,8
<b>Shilo</b>												
>2 mm	0,7	<b>972</b>	0,4*	4,8	0,03*	<b>12</b>	<b>0,08*</b>	0,05*	–	–	–	–
ET	0,8	604	–	3,8	–	–	–	–	–	–	–	–
0,5-2 mm	1,3	<b>999</b>	<b>5,3</b>	0,94	0,15	<b>3,3</b>	<b>0,9</b>	0,06	<b>10</b>	<b>481</b>	<b>2,3</b>	2,3
ET	0,5	279	1,4	0,09	0,02	0,6	0,4	0,02	4	99	0,3	0,6
53-500 µm	3,7	<b>159</b>	<b>2,5</b>	1,03	0,29	<b>2,2</b>	<b>0,51</b>	0,08	<b>9</b>	<b>254</b>	<b>1,5</b>	1,8
ET	0,3	43	0,6	0,01	0,02	0,2	0,05	0,01	0,3	9	0,1	0,1
<53 µm	12,3	<b>585</b>	<b>2</b>	4	0,74	<b>1,3</b>	<b>1,9</b>	0,14	<b>84,7</b>	<b>1390</b>	<b>3,3</b>	<b>12,5</b>
ET	0,5	234	0,4	0,5	0,01	0,1	0,5	0,01	0,8	15	0,6	0,4
<b>Valcartier</b>												
>2 mm	1,5	<b>684</b>	<b>10,3</b>	4,6	0,03	<b>4,2</b>	<b>0,2</b>	0,03	<b>58,9</b>	<b>476</b>	<b>3,2</b>	4,9
ET	1,2	40	5,2	0,9	0,03	6,9	0,1	0,01	54,9	467	1,2	3,9
0,5-2 mm	2,2	<b>660</b>	<b>6,5</b>	1,5	0,23	<b>5,4</b>	<b>0,44</b>	0,07	<b>19,1</b>	<b>482</b>	<b>2,8</b>	2,5
ET	1,6	241	1,6	0,2	0,02	1,3	0,06	0,01	2,9	140	0,6	0,3
53-500 µm	4,4	<b>327</b>	<b>5,8</b>	0,99	0,24	<b>2,8</b>	<b>0,37</b>	0,07	<b>9,2</b>	<b>300</b>	<b>2,5</b>	2,2
ET	0,4	77	1,3	0,07	0,01	0,1	0,03	0,02	0,8	48	0,4	0,1
<53 µm	15,3	<b>859</b>	<b>1,8</b>	3,3	0,43	<b>2,6</b>	<b>1,6</b>	0,1	<b>100</b>	<b>2090</b>	<b>2,7</b>	<b>15,5</b>
ET	1,6	59	0,5	0,2	0,07	1,4	0,1	0,03	2	72	0,3	0,2
<b>Gagetown</b>												
>2 mm	1,9	<b>469</b>	<b>6,9</b>	2,1	0,06	<b>0,6</b>	<b>0,13</b>	0,04	<b>75,5</b>	<b>282</b>	<b>3,7</b>	4,5
ET	3,1	115	1,3	0,4	0,06	0,9	0,03	0,01	23,7	120	3	0,7
0,5-2 mm	3,2	<b>570</b>	<b>7,1</b>	0,8	0,29	<b>1,9</b>	<b>0,41</b>	0,22	<b>16,9</b>	<b>696</b>	<b>3,2</b>	2,2
ET	0,7	33	1,5	0,1	0,04	0,5	0,05	0,03	3,2	20	1	0,2
53-500 µm	5,9	<b>495</b>	<b>5,4</b>	0,64	0,33	<b>2,7</b>	<b>0,31</b>	0,23	<b>16,4</b>	<b>659</b>	<b>2,8</b>	1,4
ET	0,3	30	1,8	0,02	0,02	0,2	0,09	0,03	1,1	22	0,9	0,03
<53 µm	12,1	<b>770</b>	<b>2,1</b>	1,6	0,71	<b>4,5</b>	<b>0,31</b>	0,4	<b>58</b>	<b>1970</b>	<b>4,5</b>	<b>5</b>
ET	0,2	9	0,5	0,01	0,002	0,9	0,08	0,08	1	9	0,3	0,09
<b>Critères appliqués</b>												
<b>Critères de l'USEPA (mg/L)</b>												
	Cu	Pb	Sb	Zn	<b>Critères de l'eau potable du MDDEP (mg/L)</b>							
	–	5	1	–	Cu	Pb	Sb	Zn				
					1	0,01	0,006	5				

Les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn des lixiviats du TSSG sont les plus élevées des trois tests réalisés. Ces dernières atteignent 2 090 mg/L pour le Pb, 192 mg/L pour le Cu, 4,5 mg/L pour le Sb et 24 mg/L pour le Zn (tableau 1.10). Les concentrations élevées en métaux des lixiviats sont liées aux conditions de température élevée et de pH bas (pH de 2) dans lesquelles le test est réalisé. Plus spécifiquement, pour le Pb, le fait que le test soit fait avec du HCl permet la formation de chlorocomplexes du  $Pb^{2+}$  avec les anions  $Cl^-$ , tels que  $PbCl_3^-$  et  $PbCl_4^{2-}$ , qui ont pour effet d'augmenter la solubilité du Pb (Mercier *et al.*, 1996; Nedwed et Clifford, 2000). Pour le Cu et Zn, les constantes de formation (Smith et Martell, 1976) prédisent que de faibles concentrations de chlorocomplexes (beaucoup plus faibles que pour le Pb) peuvent se former. Aucune donnée relative à la formation de chlorocomplexes de Sb n'a été trouvée. Dans les sols <53  $\mu m$ , les quatre métaux présentent des concentrations supérieures aux critères de l'eau potable. Les taux de lixiviation dans les sols <53  $\mu m$  atteignent 100%, 97%, 9% et 91% pour le Cu, le Pb, le Sb et le Zn (tableau 1.11), qui se reflète par des concentrations respectivement 190 fois, 209 000 fois, 750 fois et 5 fois supérieures aux critères de l'eau potable. Le fait que les métaux soient très disponibles dans la fraction fine des sols est une observation importante, puisque les militaires fréquentant les sites de tir peuvent être exposés à ces fines particules par l'ingestion de particules, via l'inhalation de particules dispersées par le vent ou encore lors d'opérations de tamisage des sols. Le TSSG a donc démontré que les sols des buttes de tir représentent un risque potentiel pour les humains.

L'influence de la granulométrie des particules sur la lixiviation des métaux est limitée. Les concentrations en Pb ne montrent pas de tendance pour le TCLP et le SPLP, alors que les concentrations les plus élevées en Pb (et en Zn) se trouvent dans la fraction <53  $\mu m$  pour le TSSG. En fait, les concentrations des quatre métaux sont très élevées dans les sols <53  $\mu m$ . Pour le Sb, les concentrations ont tendance à être plus élevées dans les fractions fines pour le SPLP, alors que les concentrations en Cu augmentent des fractions grossières aux fractions fines pour le TCLP et le SPLP, indiquant que le processus de lixiviation du Cu a tendance à être plus dépendant des surfaces spécifiques des particules que les autres métaux dans les environnements simulés par le TCLP et le SPLP. Le facteur qui a le plus influencé les

concentrations lixiviées par les trois tests de lixiviation est le pH des solutions extractantes suite aux tests. En fait, comme le montre la figure 1.17, les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn lixiviées sont inversement proportionnelles aux pH finaux mesurés dans les fluides d'extraction des tests. Le pH des extractants du SPLP est plus élevé (6 à 8,5) que le pH initial (4,20), ce qui est attribuable à une capacité tampon relativement élevée des sols (figure 1.17). Cette augmentation du pH au cours du SPLP a aussi été observée par Dungan et Dees (2009). On remarque un groupe de points du SPLP sur la figure 1.16 avec des pH plus bas. Ces points sont ceux des sols de Gagetown, dont le pH est plus bas que dans le cas des 3 autres sites (voir tableau 1.7), ce qui explique le pH plus bas dans le cas des essais SPLP pour Gagetown. Le pH plus acide de Gagetown est lié à la présence de matière organique (i.e., des copeaux de bois) dans le sol.

**Tableau 1. 11. Taux de lixiviation dans les sols <2 mm calculés avec le TCLP et le SPLP; et pour les sols <53 µm avec le TSSG.**

	SAFR 1	SAFR 2	SAFR 3	SAFR 4
<b>Taux de lixiviation du TCLP dans les sols &lt;2 mm (%)</b>				
Cu	18,1	3,5	13,6	1,2
Pb	63,2	76,6	68,8	57,7
Sb	17,4	41,0	52,7	35,7
Zn	25,8	8,5	17,3	1,6
<b>Taux de lixiviation du SPLP dans les sols &lt;2 mm (%)</b>				
Cu	0,76	0,28	0,74	0,08
Pb	0,33	0,61	0,55	0,24
Sb	2,84	8,94	4,04	2,12
Zn	1,70	0,57	1,08	0,49
<b>Taux de lixiviation du TSSG dans les sols &lt;53 µm (%)</b>				
Cu	100	64,7	100	46,6
Pb	90,5	80,7	97,4	74,4
Sb	7,87	9,43	7,42	7,50
Zn	91,4	56,8	88,3	22,7

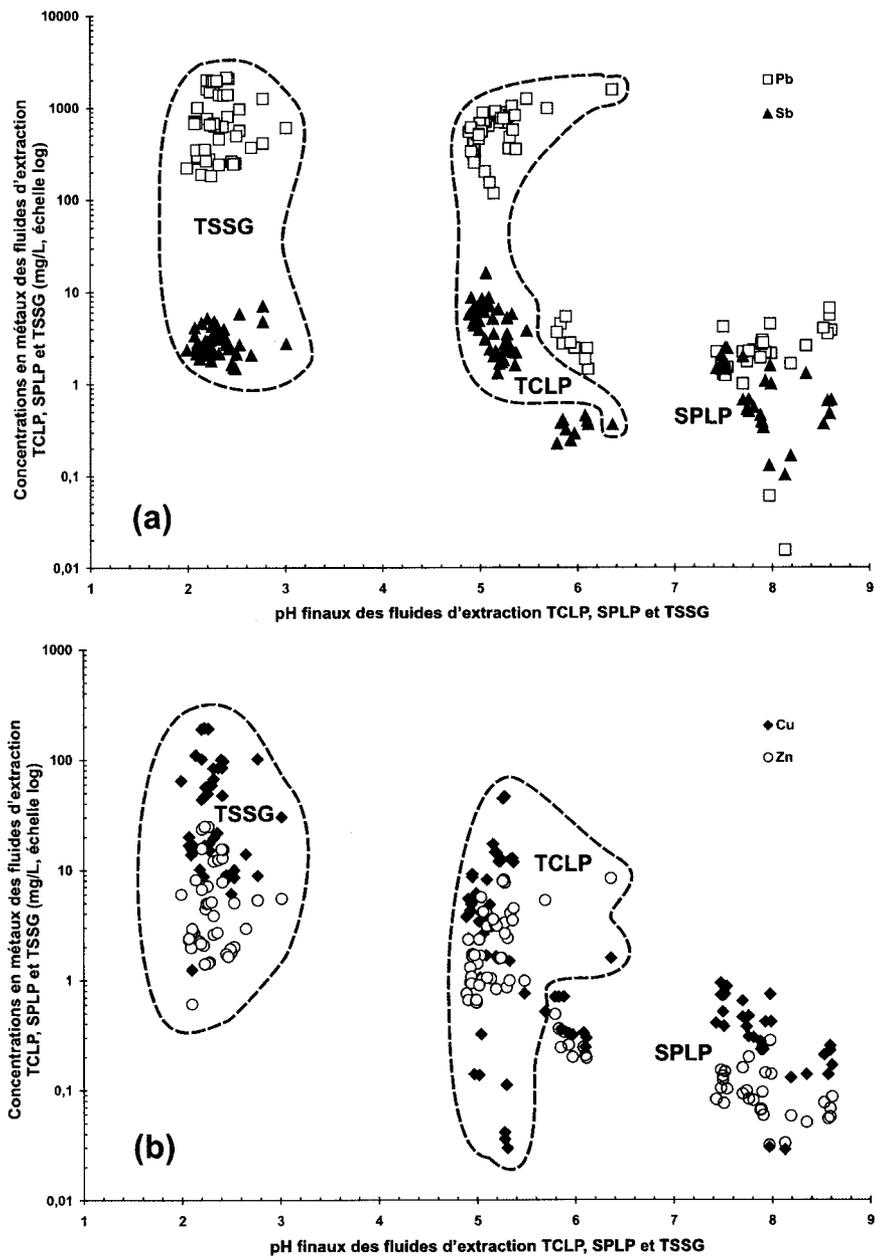


Figure 1.17. Relation entre les concentrations en Pb et Sb (a) et Cu et Zn (b) et les pH finaux des fluides d'extraction TCLP, SPLP et TSSG.

Globalement, les résultats obtenus avec l'évaluation de la disponibilité des métaux à l'aide des tests de lixiviation ont des implications sur la gestion des sols contaminés des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens. En fait, les concentrations en Pb très élevées des sols des buttes d'arrêt, de beaucoup supérieures au critère d'enfouissement D définie par le MDDEP, font que ces sols ne pourraient pas être enfouis, en raison du danger qu'ils constituent (tableau 1.5). Ces sols ne pourraient donc pas être enfouis, sans subir un traitement au préalable. Les résultats du TCLP, qui ont démontré que des concentrations non-négligeables de métaux pourraient être libérées dans l'environnement d'un site d'enfouissement sanitaire, ajoutent à ce constat. Le SPLP, pour sa part, a permis d'établir que les sols représentent un potentiel de libération des métaux dans l'eau de pluie dans des conditions naturelles de terrain, ce qui est confirmé par l'échantillonnage *in situ* de l'eau de la zone non-saturée (voir section 1.6.3 et chapitre 4). Les résultats du TSSG ont démontré (particulièrement dans la fraction <53 µm) que des concentrations très élevées en métaux sont potentiellement transférables aux humains via la digestion, en cas d'ingestion de fines poussières dispersées par le vent. Les sols représentent donc un risque pour les humains, de par leur toxicité potentielle. Ces observations soulignent l'importance de se pencher sur les impacts environnementaux des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, d'un point de vue de stabilisation ou de traitement. La nature de la contamination dans les sols, soit des particules métalliques présentant des degrés de libération élevés, indiquent que les techniques de concentration gravimétrique pourraient réhabiliter efficacement ces sols, ce qui explique que ces techniques aient été préconisées pour les essais de réhabilitation réalisés dans le cadre du projet (section 1.6.2 et chapitre 3).

## **1.6.2. Essais de traitement des sols**

Les résultats présentés dans les tableaux de cette section sont les meilleurs résultats obtenus avec les différentes méthodes de traitement. Les résultats de tous les essais qui ont été faits avec les différents appareils sont présentés en annexe (annexes 3 à 8).

### ***1.6.2.1. Première filière de traitement***

Les tableaux 1.12 et 1.13 présentent les résultats obtenus suite aux essais de traitement physicochimiques de la première filière de traitement sur les différentes fractions

granulométriques avec le jig de laboratoire (fraction 0,5-3 mm) et la table à secousse (fraction 53-500  $\mu\text{m}$ ), et par lixiviation chimique (fraction  $<53 \mu\text{m}$ ), respectivement. Ces essais de traitements ont été faits sur les sols des buttes d'arrêt des bases de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown, suite à la 1<sup>ère</sup> campagne d'échantillonnage. D'un point de vue réglementaire, le but ultime des essais de traitement, autant pour la première que pour la deuxième filière de traitement, est l'atteinte des critères industriels du CCME ou commerciaux C du MDDEP pour le Pb, le Sb (critère définie uniquement par le CCME), le Cu et le Zn. Par contre, compte tenu des concentrations extrêmement élevées en métaux des sols des buttes d'arrêt traités, l'atteinte du critère D du MDDEP du Québec serait un résultat fort appréciable. Le critère D, définie comme 5 fois le critère C, correspond à la concentration maximale admise pour disposer de ces sols dans un site d'enfouissement de sols contaminés, tel que défini par le *Règlement sur l'Enfouissement des Sols Contaminés* du MDDEP (MDDEP, 2009). Le fait d'atteindre des concentrations inférieures au critère D génère une économie non-négligeable dans la gestion des sols des buttes de tir, puisque l'enfouissement de sols au-dessus de D est très coûteux et ne peut se faire que dans des sites très spécifiques, tel que le site Stablex (Blainville, Québec, Canada). Le coût d'enfouissement de sol  $<D$  est estimé à 60 \$/tonne, tandis que les sols avec concentrations en métaux  $>D$  atteint 200 \$/tonne. Le respect du critère D engendre donc des économies de coûts importantes pour la gestion des sols contaminés. L'atteinte du critère D dans les sols traités impliquerait des diminutions importantes des masses de métaux dans les fractions de sols traités et indiquerait que les méthodes de traitement par concentration gravimétrique sont prometteuses pour le traitement des sols des buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens.

**Tableau 1.12. Résultats des essais de décontamination avec le jig de laboratoire sur la FG 0,5-3 mm, et avec la TW sur la FG 53-500 µm des sols des buttes d'arrêt de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown. Les meilleurs résultats (de 3 essais) obtenus sont présentés.**

Site	Wainwright		Shilo		Valcartier		Gagetown	
Méthode traitement	Jig	WT	Jig	WT	Jig	WT	Jig	WT
FG traitée	0,5-3 mm	53-500 µm	0,5-2 mm	53-500 µm	0,5-3 mm	53-500 µm	0,5-3 mm	53-500 µm
<b>Masses initiales (g)</b>	93	383	96	387	99	384	92	383
<b>Prop. FG (%)</b>	13,2	73,5	12,7	79,4	21,1	68,4	52,9	29,4
<b>Conc. initiales</b>								
Pb (mg/kg)	<b>150 457</b>	<b>6 488</b>	<b>45 478</b>	<b>5 624</b>	<b>33 457</b>	<b>8 163</b>	<b>30 867</b>	<b>11 779</b>
Cu (mg/kg)	<b>77 937</b>	<b>644</b>	<b>13 531</b>	<b>366</b>	<b>15 284</b>	<b>450</b>	<b>14 269</b>	<b>885</b>
Sb (mg/kg)	<i>8 136</i>	–	<i>1 059</i>	–	<i>1 020</i>	–	<i>813</i>	–
Zn (mg/kg)	<b>9 587</b>	96	<b>1 610</b>	63	<b>1 923</b>	106	<b>2 067</b>	193
<b>Rejet</b>								
masse (g)	61	17	83	20	90	24	51	33
% massique	65,4	4,4	86,6	5,2	91,2	6,3	55,3	8,6
Pb (mg/kg)	<b>19 034</b>	10 960	<b>3 365</b>	21 645	<b>2 587</b>	15 984	<b>10 786</b>	42 800
Cu (mg/kg)	<b>3 255</b>	1 639	<b>266</b>	1 493	<b>373</b>	1 142	<b>581</b>	1 548
Sb (mg/kg)	<b>501</b>	–	<b>65</b>	–	<b>44</b>	–	<b>192</b>	–
Zn (mg/kg)	<b>493</b>	197	<b>53</b>	196	<b>142</b>	289	<b>435</b>	223
<b>Fraction mixte</b>								
masse (g)	–	295	6	232	–	243	37	231
% massique	–	77,0	6,1	59,8	–	63,2	40,9	60,2
Pb (mg/kg)	–	<b>744</b>	151 663	<b>767</b>	–	<b>781</b>	36 644	<b>3 826</b>
Cu (mg/kg)	–	<b>149</b>	83 023	<b>99</b>	–	<b>126</b>	17 091	<b>235</b>
Sb (mg/kg)	–	–	3 265	–	–	–	684	–
Zn (mg/kg)	–	<b>43</b>	10 362	<b>33</b>	–	<b>60</b>	2 506	<b>156</b>
<b>Concentré</b>								
masse (g)	32	71	7	135	9	117	4	119
% massique	34,6	18,6	7,3	35,0	8,8	30,5	3,8	31,2
Pb (mg/kg)	399 382	29 234	456 528	11 547	352 089	21 829	259 452	18 585
Cu (mg/kg)	219 392	2 460	182 602	655	169 193	977	181 994	1 957
Sb (mg/kg)	22 597	–	13 763	–	11 097	–	11 159	–
Zn (mg/kg)	26 811	292	21 481	95	20 306	161	20 964	257
<b>Rapp. d'enrichissement *</b>								
Pb	2,7	4,5	10,0	2,1	10,5	2,7	8,4	1,6
Cu	2,8	3,8	13,5	1,8	11,1	2,2	12,8	2,2
Sb	2,8	–	13,0	–	10,9	–	13,7	–
Zn	2,8	3,0	13,3	1,5	10,6	1,5	10,1	1,3
<b>% enlèvement **</b>								
Pb	91,7	91,2	93,6	91,8	93,0	94,0	80,7	80,4
Cu	97,3	82,2	98,3	83,9	97,8	82,3	97,7	84,0
Sb	96,0	–	94,7	–	96,1	–	86,9	–
Zn	96,6	65,3	97,2	68,9	93,3	63,9	88,4	51,4
<b>Critères atteints</b>								
Pb	>D	<C	<D	<C	<D	<C	>D	<D
Cu	>D	<C	<C	≈CCME	<C	≈CCME	≈C	<C
Sb	>CCME	–	≈CCME	–	≈CCME	–	>CCME	–
Zn	<C	n/a	<C, <CCME	n/a	<C, <CCME	n/a	<C	n/a
<b>Critères définis</b>	<b>CCME</b>		<b>C MDDEP</b>		<b>D MDDEP</b>			
Pb	600		1 000		5 000			
Cu	91		500		2 500			
Sb	40		–		–			
Zn	360		1 500		7 500			

\* Les rapports d'enrichissement ont été calculés avec les concentrations initiales et les concentrations obtenues dans les concentrés. \*\* Les % d'enlèvement ont été calculés avec la différence des masses de Pb, Cu, Zn et Sb dans les sols avant et après traitement, et correspondent donc aux masses de métaux enlevées. Les valeurs de concentrations initiales en italique sont au-dessus du critère industriel du CCME et celles en italique et en gras sont à la fois au-dessus du critère C du MDDEP et du critère industriel du CCME. Les valeurs des rejets et fractions mixtes en gras, considérées comme les fractions traitées des essais, sont utilisées pour les calculs des % d'enlèvement des fractions traitées. La mention n/a (non-applicable) signifie que les concentrations initiales sont sous les critères. Abréviations: FG, fractions granulométriques; prop., proportion; conc., concentration; rapp., rapport.

### Jig et table de Wilfley

Les concentrations obtenues dans les concentrés, les rejets, et les fractions mixtes (si nécessaire), les concentrations initiales en Pb, Cu, Sb et Zn des sols des fractions granulométriques traitées au jig et à la table de Wilfley, les % d'enlèvement des métaux dans les rejets et les fractions mixtes (pour la table de Wilfley) et les rapports d'enrichissement dans les concentrés sont présentés dans le tableau 1.12. Le % d'enlèvement correspond à la différence des masses de Pb, Cu, Zn et Sb dans les sols avant et après traitement, donc aux masses de métaux enlevées par une méthode de traitement donnée. Le rapport d'enrichissement correspond au facteur d'augmentation des concentrations dans les concentrés (concentration dans le concentré/concentration initiale), dans l'optique du recyclage des métaux des concentrés de métaux.

Pour le jig, des masses variant de 55% à 91% par rapport aux masses initiales de sols traités ont été récupérées dans les rejets (i.e., la fraction de sol décontaminé). Les diminutions de concentrations marquées dans les rejets correspondent à des % d'enlèvements atteignant 94%, 98%, 96% et 97% pour le Pb, le Cu, le Sb et le Zn. Le critère D du Pb a pu être atteint pour les sols de Shilo et Valcartier, le critère C du Cu a été atteint pour Shilo et Valcartier, et presque atteint pour Gagetown. Pour le Zn, les concentrations étaient sous le critère du CCME pour Shilo et Valcartier, et inférieures au critère C pour Wainwright et Gagetown. Finalement, les concentrations en Sb étaient près du critère de 40 mg/kg pour Shilo et Valcartier. Les concentrations très élevées dans les concentrés de jig (tableau 1.12), qui se reflètent par des rapports d'enrichissement élevés (atteignant 11 pour le Pb, 14 pour le Cu et le Sb, et 13 pour le Zn) démontrent que le recyclage des concentrés de jig serait fort probablement réalisable et intéressant économiquement.

Dans le cas de la table de Wilfley, les résultats démontrent que les concentrations les moins élevées se trouvent dans la fraction mixte. Cette fraction constitue donc les sols décontaminés pour la table de Wilfley. Les concentrations les plus élevées se retrouvent donc dans le rejet et le concentré. Ceci s'explique principalement par l'attrition qui a été faite sur les sols, avant les essais de table de Wilfley. L'étape d'attrition de la pulpe a pour principal objectif de

séparer les particules métalliques qui pourraient être physiquement adsorbées à des particules «non-contaminantes» de sols; mais l'attrition génère aussi d'importantes quantités de pulpe contenant de grandes proportions de particules très fines, qui se prêtent mal à la séparation gravimétrique, créant ainsi des concentrations élevées dans les rejets. Pour les sites de Wainwright, Shilo et Valcartier, entre 60% et 77% de la masse initiale des sols de 53-500  $\mu\text{m}$  a été récupérée dans les fractions mixtes; avec des % d'enlèvement jusqu'à 94%, 84% et 69% pour le Pb, le Cu et le Zn. Il est à noter que le Sb n'a pas été dosé pour les analyses de table de Wilfley et de lixiviation chimique de la première filière de traitement. Pour les sites de Wainwright, Shilo et Valcartier, le critère C du Pb a pu être atteint; alors que le seuil du CCME a été atteint pour Gagetown. Pour le Cu, les concentrations étaient inférieures au critère C pour Wainwright et Gagetown, alors que les concentrations pour Shilo et Valcartier étaient très près du critère du CCME. Les concentrations plus élevées en métaux (particulièrement pour le Pb) dans la fraction mixte de Gagetown s'expliquent principalement par la présence de quantités importantes de copeaux de bois, qui nuisent grandement au processus de traitement par séparation gravimétrique. Ce problème pourrait éventuellement être réglé en enlevant les copeaux de bois par flottation, avant le procédé.

### Lixiviation chimique

Les résultats de lixiviation chimique pour la FG <53  $\mu\text{m}$  du tableau 1.13 montrent des % d'enlèvement des métaux variant de 71 à 78% pour le Pb. Les enlèvements sont beaucoup moins marqués pour le Cu (22% à 39%) et le Zn (17% à 40%). Ces % d'enlèvement beaucoup moins importants que ceux atteints à l'aide du jig et de la table à secousse s'expliquent non seulement par les concentrations élevées en métaux des sols <53  $\mu\text{m}$ , mais principalement par la nature des particules métalliques dans les sols des buttes d'arrêt, qui sont des fragments métalliques variablement altérés. En effet, après la dissolution des croûtes d'altération des particules métalliques, principalement constituées de carbonates de Pb, la solution acide extractante n'a pu complètement solubiliser le cœur non-altéré des particules, constitué de Pb métallique. Des modifications au protocole, tels que l'utilisation d'une solution à pH plus bas, ou une augmentation de temps de réaction auraient pu améliorer la performance de la lixiviation chimique. Par contre, la faible solubilité des particules de Pb

métalliques, même dans des environnements à pH bas, limite l'efficacité de traitements par lixiviation chimique. En fait, l'utilisation d'un procédé de décontamination chimique sur des sols de buttes d'arrêt pour atteindre les critères industriels du CCME, ou C du MDDEP serait fort probablement trop long et non-viable économiquement. Par contre, le traitement par lixiviation chimique pourrait s'avérer une méthode adéquate pour atteindre un critère ciblé, suite à un traitement gravimétrique. Pour le Pb, les concentrations suite à la lixiviation chimique étaient encore de l'ordre de 10 000 mg/kg. Pour le Cu et le Zn, les critères D et du CCME (pour Wainwright, Shilo et Valcartier) respectivement ont pu être atteints, principalement à cause de leur concentrations initiales relativement faibles. Ainsi, la lixiviation chimique est considérée inefficace pour la première filière de traitement.

Compte tenu de leur très grandes concentrations en métaux, les FG >3 mm et <53 µm pourraient être recyclées dans une fonderie tel celle de Xstrata à Belledune au Nouveau-Brunswick. Dans les sols des différentes buttes de tir, la FG >3 mm représente jusqu'à 13% des sols totaux, et la FG <53 µm, jusqu'à 7%, ce qui en plus des concentrés de jig et de table de Wilfley (qui représentent jusqu'à 5% et 32% des sols totaux, respectivement), serait une quantité appréciable de métaux recyclés qui seraient ainsi retournés directement à l'industrie.

**Tableau 1.13. Résultats des essais de décontamination par lixiviation chimique pour les fractions granulométriques <53 µm des sols des buttes d'arrêt de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown. Les meilleurs résultats (de 3 essais) obtenus sur chacun des appareils sont présentés.**

Site	Wainwright	Shilo	Valcartier	Gagetown
<b>FG traitée</b>	<53 µm	<53 µm	<53 µm	<53 µm
<b>Masses initiales (g)</b>	250	250	250	250
<b>Prop. FG (%)</b>	7.1	4.2	4.0	4.6
<b>Conc. initiales</b>				
Pb (mg/kg)	<i>40 903</i>	<i>42 594</i>	<i>43 190</i>	<i>35 170</i>
Cu (mg/kg)	<i>3 863</i>	<i>3 166</i>	<i>2 620</i>	<i>1 861</i>
Zn (mg/kg)	<i>562</i>	<i>460</i>	<i>528</i>	<i>477</i>
<b>Conc. après lixiviation</b>				
masse finale(g)	231	221	229	225
Pb (mg/kg)	<b>9 754</b>	<b>13 908</b>	<b>12 693</b>	<b>9 593</b>
Cu (mg/kg)	<b>2 612</b>	<b>2 811</b>	<b>1 750</b>	<b>1 586</b>
Zn (mg/kg)	<b>364</b>	<b>329</b>	<b>382</b>	<b>441</b>
<b>% enlèvement</b>				
Pb	78,0	71,2	73,1	75,5
Cu	37,6	21,6	38,8	23,5
Zn	40,2	36,9	33,7	17,1
<b>Critères atteints</b>				
Pb	>D	>D	>D	>D
Cu	≈D	≈D	<D	<D
Zn	≈CCME	<CCME	≈CCME	>CCME
<b>Critères définis</b>				
	<b>CCME</b>	<b>C MDDEP</b>	<b>D MDDEP</b>	
Pb	600	1 000	5 000	
Cu	91	500	2 500	
Zn	360	1 500	7 500	

*Les valeurs de concentrations initiales en italique sont au-dessus du critère industriel du CCME et celles en italique et en gras sont à la fois au-dessus du critère C du MDDEP et du critère industriel du CCME. % d'enlèvement calculé avec masses de métaux. Abréviations: prop., proportion; conc., concentration*

### **1.6.2.2. Deuxième filière de traitement**

Le tableau 1.14 présente les résultats obtenus suite aux essais de traitement par concentration gravimétrique sur les différentes fractions granulométriques avec le jig semi-industriel (fraction 1-4 mm), la spirale (fraction 250 µm-1 mm), la table à secousse (fraction 250 µm-1 mm) et le Kelsey jig (fraction <250 µm) réalisés dans le cadre de la deuxième filière de traitement. Ces essais de traitements ont été réalisés uniquement sur les sols de butte de d'arrêt du site de tir Nicosie (Valcartier), suite à la 3<sup>e</sup> campagne d'échantillonnage.

**Tableau 1.14. Résultats des essais de décontamination avec le jig semi-industriel, la spirale, la table de Wilfley (TW) et le Kelsey jig sur les fractions granulométriques 1-4 mm, 250 µm-1 mm et <250 µm du sol de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie de la base de Valcartier. Les meilleurs résultats (de 3 essais) obtenus sur chacun des appareils sont présentés.**

<b>Méthode traitement</b>	<b>Jig</b>	<b>Spiral</b>	<b>WT</b>	<b>Kelsey jig</b>
<b>FG traitée</b>	1-4 mm	250 µm-1 mm	250 µm-1 mm	<250 µm
<b>Masses initiales (g)</b>	9 038	1 366	362	727
<b>Prop. FG (%)</b>	18,7	30,6	30,6	35,5
<b>Conc. initiales</b>				
Pb (mg/kg)	<b>108 883</b>	<b>15 388</b>	<b>24 805</b>	<b>33 094</b>
Cu (mg/kg)	<b>68 345</b>	<b>2 454</b>	<b>1 719</b>	<b>1 644</b>
Sb (mg/kg)	<i>1 236</i>	<i>307</i>	<i>471</i>	<i>599</i>
Zn (mg/kg)	<b>8 820</b>	329	205	613
<b>Rejet</b>				
masse (g)	6 821	613	9	613
% massique	75,5	44,8	2,5	84,3
Pb (mg/kg)	<b>1 598</b>	19 522	27 253	<b>20 712</b>
Cu (mg/kg)	<b>166</b>	1 209	1 558	<b>1 338</b>
Sb (mg/kg)	<b>40</b>	369	356	<b>406</b>
Zn (mg/kg)	<b>93</b>	343	314	<b>609</b>
<b>Fraction mixte</b>				
masse (g)	–	652	262	–
% massique	–	47,8	72,5	–
Pb (mg/kg)	–	<b>2 662</b>	<b>1 232</b>	–
Cu (mg/kg)	–	<b>598</b>	<b>198</b>	–
Sb (mg/kg)	–	<b>60</b>	<b>28</b>	–
Zn (mg/kg)	–	<b>110</b>	<b>81</b>	–
<b>Concentré</b>				
masse (g)	2 217	101	91	114
% massique	24,5	7,4	25,0	15,7
Pb (mg/kg)	438 954	89 376	92 811	99 637
Cu (mg/kg)	278 103	25 915	6 139	3 289
Sb (mg/kg)	4 916	896	1 763	1 637
Zn (mg/kg)	35 670	2547	551	636
<b>Rapp. d'enrichissement *</b>				
Pb	4,0	5,8	3,7	3,0
Cu	4,1	10,6	3,6	2,0
Sb	4,0	2,9	3,7	2,7
Zn	4,0	7,7	2,7	1,0
<b>% enlèvement **</b>				
Pb	98,9	91,7	96,4	47,2
Cu	99,8	88,4	91,6	31,4
Sb	97,6	90,6	95,6	42,8
Zn	99,2	84,1	71,2	16,3
<b>Critères atteints</b>				
Pb	<<D	<<D	<<D	>D
Cu	<C	≈C	<C	<D
Sb	CCME	≈CCME	<CCME	>CCME
Zn	<CCME	n/a	n/a	>CCME
<b>Critères définis</b>				
	<b>CCME</b>	<b>C MDDEP</b>	<b>D MDDEP</b>	
Pb	600	1 000	5 000	
Cu	91	500	2 500	
Sb	40	–	–	
Zn	360	1 500	7 500	

\* Les rapports d'enrichissement ont été calculés avec les concentrations initiales et les concentrations obtenues dans les concentrés. \*\* Les % d'enlèvement ont été calculés avec la différence des masses de Pb, Cu, Zn et Sb dans les sols avant et après traitement, et correspondent donc aux masses de métaux enlevées. Les valeurs de concentrations initiales en italique sont au-dessus du critère industriel du CCME et celles en italique et en gras sont à la fois au-dessus du critère C du MDDEP et du critère industriel du CCME. Les valeurs des rejets et des fractions mixtes en gras, considérées comme les fractions traitées des essais, sont utilisées pour les calculs des % d'enlèvement des fractions traitées. La mention n/a (non-applicable) signifie que les concentrations initiales sont sous les critères. Abréviations: FG, fractions granulométriques; prop., proportion; conc., concentration; rapp., rapport.

### Jig

Les résultats des essais avec le jig semi-industriel démontrent que 80% des sols ont été récupérés dans les rejets, qui montrent des diminutions des masses de Pb, Cu, Sb et Zn de plus de 97%. Suite au traitement au jig, les concentrations en Pb étaient inférieures au critère D du MDDEP, et les concentrations en Sb étaient au niveau du seuil du CCME. Pour le Cu et le Zn, les concentrations étaient inférieures au critère C et inférieures au critère C et du CCME, respectivement.

### Spirale et table de Wilfley

Pour la spirale, les résultats démontrent que moins de 50% des sols ont été récupérés dans la fraction mixte qui, comme dans le cas de la table de Wilfley, constitue la fraction des sols décontaminés. Même si les % d'enlèvement des métaux ont atteint 92% et que le critère D a été respecté pour le Pb, des essais de table de Wilfley ont été faits sur les sols de la fraction granulométrique 250 µm-1 mm, dans le but d'essayer d'augmenter la proportion de sols décontaminés (i.e., la proportion de la fraction mixte). Le traitement avec la table de Wilfley s'est avéré plus efficace que la spirale, puisque 73% du sol initial a pu être récupéré dans la fraction mixte, qui montre des % d'enlèvement de 96% pour le Pb, de 92% pour le Cu et de 96% pour le Sb. Les sols décontaminés avec la table de Wilfley de la fraction 250 µm-1 mm respectaient le critère D pour le Pb, le critère C pour le Cu et le critère du CCME pour le Sb. L'efficacité supérieure de la table de Wilfley par rapport à la spirale s'explique en partie par l'absence d'attrition des sols préalablement aux essais de spirale (contrairement à la table de Wilfley). Les particules de sol sont soumises à plus de contraintes sur la table de Wilfley que dans le cas de spirale. En effet, la séparation des particules se fait principalement grâce à la force centrifuge pour la spirale, tout comme pour la table de Wilfley, mais plusieurs autres principes physiques interviennent dans le cas de table de Wilfley, tels que la sédimentation entravée et l'accélération asymétrique (Weiss, 1985; Marino *et al.*, 1997). Aussi, comme un grand nombre d'essais ont été réalisés avec la table de Wilfley pour les essais de traitement des deux filières de traitements, l'opération de l'appareil a pu être optimisée. La table de Wilfley s'est donc révélée plus efficace que la spirale pour la deuxième filière de traitement

et les résultats de la table de Wilfley sont donc utilisés pour l'évaluation de l'efficacité de cette filière de traitement.

### Kelsey jig

Suite aux essais de Kelsey jig, les concentrations en métaux des sols étaient encore très élevées dans le rejet, particulièrement dans le cas du Pb, avec une concentration >20 000 mg/kg. Les % d'enlèvement obtenus avec le Kelsey jig étaient de 47%, 31%, 43% et 16% pour le Pb, le Cu, le Sb et le Zn, respectivement. Seul le critère D du Cu a pu être respecté. Le Kelsey jig est donc jugé inefficace. Les essais ont peut-être été réalisés sur une plage granulométrique trop grande. La réalisation de plus d'essais de Kelsey jig, en optimisant les nombreux ajustements de l'appareil (tels que la densité de la pulpe, la nature de la barrière de densité, ou la fréquence et l'amplitude des pulsations; Jones et Erasmus, 2006) aurait peut-être donné de meilleurs résultats, mais il n'était pas dans les objectifs du projet d'optimiser les essais de Kelsey jig.

### ***1.6.2.3. Efficacité des filières de traitement***

Le sol traité de la première filière de traitement est constitué des sols des fractions granulométriques 0,5-3 mm et 53-500 µm, qui ensemble représentent respectivement 87%, 92%, 90% et 82% des sols totaux de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown (tableau 1.15). En considérant les proportions de sols traités de ces deux fractions granulométriques, qui varient de 57% à 75%, on obtient des proportions de sols traités de 65%, 58%, 62% et 47% pour les sols de Wainwright, Shilo, Valcartier et Gagetown. Les concentrations présentées dans le tableau 1.15 ont été calculées sur la base de 1 kg de sols de 53 µm-0,5 mm. Les résultats démontrent que dans le cas des sols des buttes de Wainwright, Shilo et Valcartier, des diminutions de concentrations variant de 92% à 94% pour le Pb, de 95% à 98% pour le Cu et de 91% à 93% pour le Zn ont été obtenues. Pour le Pb, le critère D a pu être atteint, et les critères C et du CCME ont été atteints pour le Cu et le Zn, respectivement. Il est à noter que le Sb n'a pas été considéré dans l'évaluation de l'efficacité de la première filière de traitement, puisqu'il n'a pas été analysé lors des essais de table à secousse. Dans le cas de Gagetown, les diminutions de concentrations ont été moins marquées, particulièrement

pour le Pb. Comme il a été évoqué précédemment, l'enlèvement du bois de ce sol aurait fort probablement amélioré la performance du traitement.

**Tableau 1.15. Concentrations en Pb, Cu et Zn dans les sols traités en reconstituant les fractions décontaminées des FG 0,5-3 mm et 53-500 µm.**

Site	Wainwright	Shilo	Valcartier	Gagetown
<b>Conc. initiales sols totaux</b>				
Pb (mg/kg)	38 313	19 382	16 485	23 614
Cu (mg/kg)	11 540	2 981	7 629	7 902
Zn (mg/kg)	1 442	381	1 038	1 180
<b>Prop. FG 0,5-3 mm (%)</b>				
	13	13	21	53
<b>Prop. FG 53-500 µm (%)</b>				
	74	79	68	29
<b>prop. des 2 FG (%)</b>				
	87	92	90	82
<b>prop. traitées des 2 FG (%)</b>				
	75	63	69	57
<b>Prop. de sol traité (%)</b>				
	65	58	62	47
<b>Conc. sols traités</b>				
Pb (mg/kg)	3 169	1 255	1 338	8 155
Cu (mg/kg)	561	130	191	450
Zn (mg/kg)	103	36	81	330
<b>Diminutions conc. (%)</b>				
Pb	91,7	93,5	91,9	65,5
Cu	95,1	95,6	97,5	94,3
Zn	92,9	90,5	92,2	72,1
<b>Critères atteints</b>				
Pb	<D	<<D	<<D	>D
Cu	≈C	<C	<C	<C
Zn	<C, <CCME	<C, <CCME	<C, <CCME	<C, <CCME

*Abréviations: FG, fraction granulométrique; prop., proportion; conc., concentration*

Pour la deuxième filière de traitement, les fractions granulométriques 1-4 mm et 250 µm-1 mm constituent la proportion de sol traité. Les diminutions de concentrations dans le sol reconstitué des fractions 1-4 mm et 250 µm-1 mm sont de 97% pour le Pb, 99% pour le Cu, 95% pour le Sb et 96% pour le Zn, et les concentrations en Pb et Cu sont respectivement sous les critères D, et C, alors que le Sb et le Zn, les concentrations sous les critères du CCME (tableau 1.16). Par contre, ces deux fractions granulométriques ne représentent que 49% du sol total, donc même si 74% de ces 2 FG a pu être traité, la portion traitée des sols ne représente que 36% du sol initial de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie (Valcartier). Ceci s'explique par la mauvaise performance du Kelsey jig pour décontaminer la fraction <250 µm, qui représente 35,5% du sol total.

**Tableau 1.16. Concentrations en Pb, Cu et Zn dans les sols traités en reconstituant les fractions décontaminées des FG 1-4 mm et 250 µm-1 mm.**

Site	Valcartier
<b>Conc. initiales sols totaux</b>	
Pb (mg/kg)	43 113
Cu (mg/kg)	15 021
Sb (mg/kg)	646
Zn (mg/kg)	2 021
<hr/>	
<b>Prop. FG 1-4 mm (%)</b>	19
<b>Prop. FG 250 µm-1 mm (%)</b>	31
prop. des 2 FG (%)	49
prop. traitées des 2 FG (%)	74
<b>Prop. de sol traité (%)</b>	<b>36</b>
<b>Conc. sols traités</b>	
Pb (mg/kg)	<b>1 373</b>
Cu (mg/kg)	<b>185</b>
Sb (mg/kg)	<b>33</b>
Zn (mg/kg)	<b>86</b>
<hr/>	
<b>Diminutions conc. (%)</b>	
Pb	96,8
Cu	98,8
Sb	94,9
Zn	95,8
<hr/>	
<b>Critères atteints</b>	
Pb	<<D
Cu	<C
Sb	<CCME
Zn	<C, <CCME

*Abréviations: FG, fraction granulométrique; prop., proportion; conc., concentration*

En comparant les résultats des deux filières de traitement, on observe que le jig a été efficace pour traiter des particules de 0,5 mm à 4 mm de diamètre, alors que la table de Wilfley s'est avérée efficace pour traiter les sols de 53 µm à 1 mm. Ainsi en modifiant, la deuxième filière de traitement, soit en tamisant la fraction <250 µm à 53 µm, on obtiendrait une fraction 53 µm-1 mm qui serait traitée à la table de Wilfley, alors que la fraction 1 mm-4 mm serait traitée au jig, ce qui augmenterait de façon importante la proportion de sols traités. Dans la filière de traitement proposée, les sols >4mm et <53 µm ne subiraient aucun traitement et seraient envoyé dans une fonderie pour recyclage (figure 1.18). En fait, en utilisant les données du site de Valcartier, on observe qu'en retirant la fraction <53 µm (4% du sol total, tableau 1.12) de la fraction <250 µm (36% du sol total, tableau 1.14), on obtiendrait une fraction 53 µm-1 mm qui représenterait une proportion de 63% (puisque la fraction 250 µm-1 mm représente 31% du sol total, tableau 1.14). Ainsi, 80% du sol du site de tir Nicosie (Valcartier) pourrait potentiellement être traité.

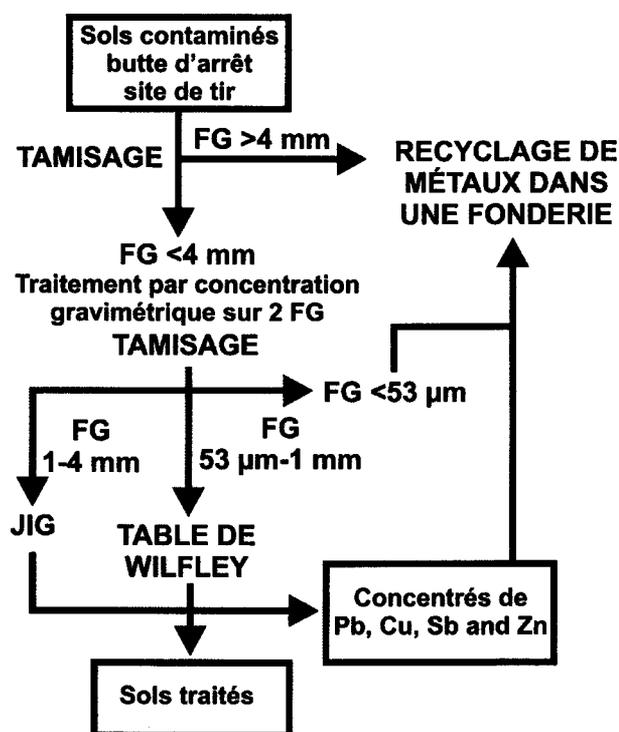


Figure 1.18. Représentation schématique de la filière de traitement proposée pour le traitement des sols des buttes d'arrêt.

Les résultats obtenus avec les deux filières de traitements, tant par les % d'enlèvement des métaux importants que par les concentrations obtenues dans les fractions granulométriques décontaminés reconstituées montrent que les techniques minéralurgiques peuvent être utilisées pour procéder à la décontamination des sols des buttes d'arrêt de site de tir militaires. Ainsi, des masses de l'ordre de 60% des sols totaux pourraient être ramenées sur dans les buttes d'arrêt des sites de tir et d'importantes masses de métaux pourraient être recyclées dans une fonderie et par le fait même, retournées dans la production industrielle.

### 1.6.3. Mobilité des métaux dans la zone non-saturée

Les concentrations en métaux obtenues dans les différents lysimètres cylindriques et les données d'infiltration des lysimètres passifs (*drain gauges*) qui sont présentées à la section 1.6.3.1 ont été interprétées selon deux perspectives: (1) en terme de charge annuelle ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{année}$ ) de métaux transitant dans la zone non-saturée (section 1.6.3.2); et (2) en terme de taux annuel de dissolution des métaux dans l'eau interstitielle (section 1.6.3.3).

#### 1.6.3.1. Concentrations en métaux de l'eau interstitielle et infiltration d'eau aux buttes

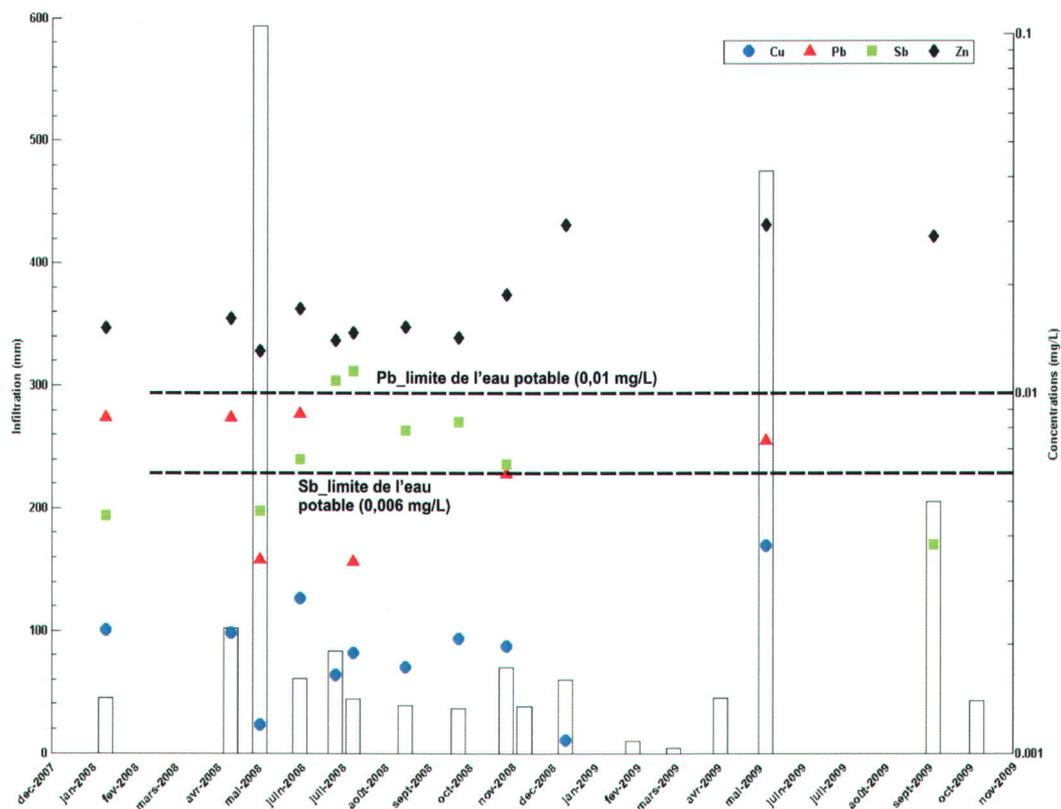
##### *Nicosie et expérimentale*

##### Nicosie

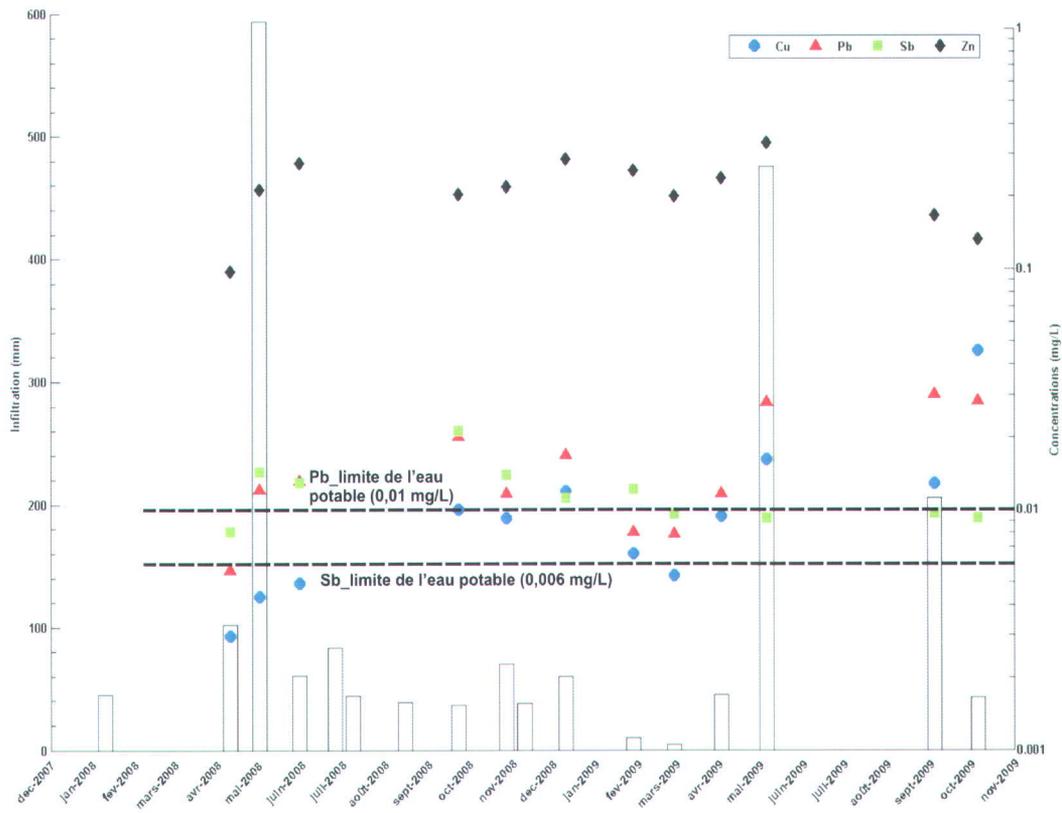
Les figures 1.19 à 1.21 présentent les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle des 3 lysimètres cylindriques de la butte d'arrêt du site de tir Nicosie: impact 0,75 m, impact 1,50 m, avant 0,75 m. Les infiltrations enregistrées par les *drain gauges* entre différents événements d'échantillonnage sont aussi représentées. Les données du *drain gauge* impact sont présentées avec les lysimètres impact 0,75 m et impact 1,50 m (figures 1.19 et 1.20) et les données du DG avant, avec le lysimètre avant 0,75 m (figure 1.21). Le tableau 1.17, montre les teneurs de fond de l'eau interstitielle en Pb, Cu, Sb et Zn du lysimètre background. Le lysimètre background a été échantillonné à trois reprises (tableau 1.17) et les concentrations en Pb et Sb de l'eau interstitielle sont toutes inférieures à 0,004 et 0,005, respectivement; celles en Cu et Zn varient de 0,0016 à 0,0028, et de 0,007 à 0,014.

Tableau 1.17. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn mesurées dans le lysimètre background du secteur de Carpiquette.

Échantillons	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Zn (mg/L)
BGR-CARP-16/04/09	0,0028	< 0.004	< 0.005	0,007
BGR-CARP-02/04/09	0,0020	< 0.004	< 0.005	0,008
BGR-CARP-13/03/09	0,0016	< 0.004	< 0.005	0,014
<b>Moyennes</b>	<b>0,0021</b>	<b>&lt; 0.004</b>	<b>&lt; 0.005</b>	<b>0,010</b>



**Figure 1.19. Infiltration au drain gauge impact (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre impact 0,75 m au site de Nicosie entre décembre 2007 et novembre 2009.**



**Figure 1.20. Infiltration au drain gauge impact (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre impact 1,50 m au site de Nicosie entre décembre 2007 et novembre 2009.**

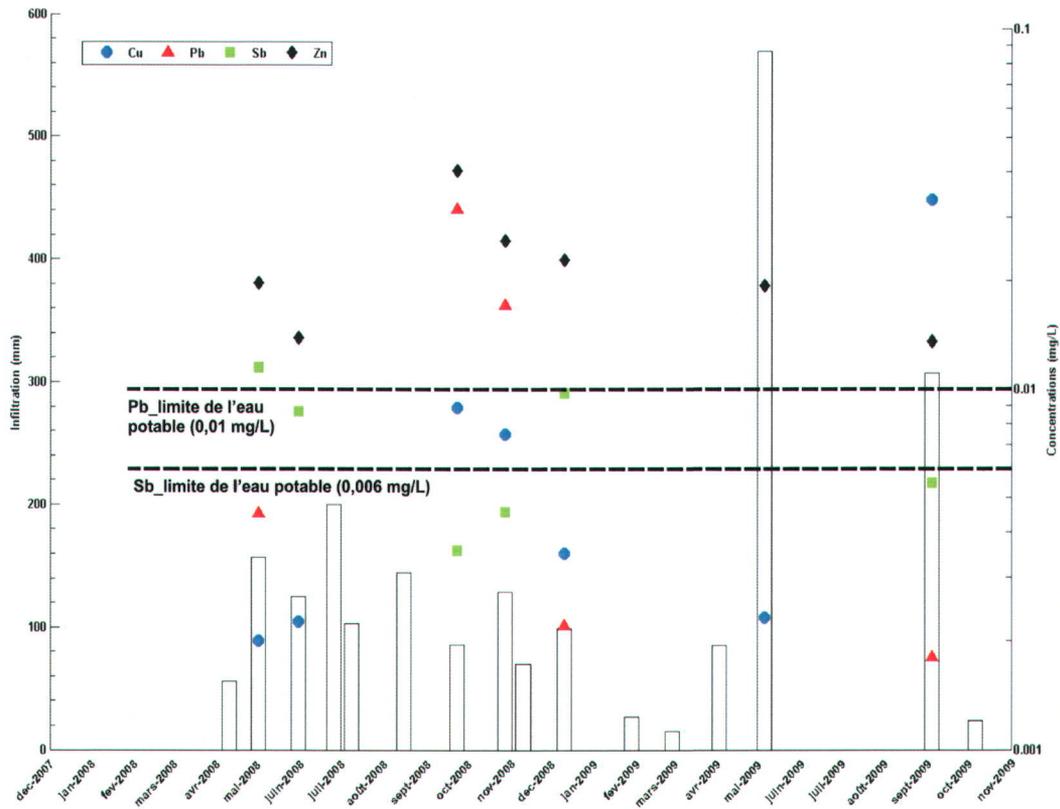


Figure 1.21. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre avant 0,75 m au site de Nicosie entre décembre 2007 et novembre 2009.

Pour le site de Nicosie, l'infiltration totale dans le *drain gauge* impact, situé directement dans la pente de la butte d'arrêt a été de 1 953 mm pour la période de décembre 2007 à novembre 2009 (i.e., 1 085 mm/année); alors que pour la même période, l'infiltration totale au sein du *drain gauge* avant, situé en pied de pente, a été de 2 196 mm (i.e., 1 220 mm/année). Une comparaison entre les données d'infiltration et les données de précipitation enregistrées à la station météorologique de la base de Valcartier a permis de calculer que le rapport infiltration/précipitation pour la butte Nicosie était de l'ordre de 70 %. La différence d'infiltration entre les deux *drain gauges* de Nicosie peut s'expliquer par une contribution de l'eau de ruissellement de la pente vers le pied de pente.

Les données des lysimètres cylindriques de Nicosie démontrent que les concentrations en Cu et Zn sont inférieures à leurs limites respectives pour l'eau potable prescrites par le Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) de 1 mg/L et 5 mg/L; mais au-dessus des valeurs de bruit de fond. Les concentrations pour le Pb et le Sb sont plus élevées que les teneurs de fond et dans plusieurs cas, au-dessus de leurs limites respectives pour l'eau potable (0,01 mg/L et 0,006 mg/L). En comparant les concentrations dans les trois lysimètres cylindriques dans la butte d'arrêt (figures 1.19 à 1.21), on note que la concentration la plus élevée en Pb (~0,035 mg/L) est rencontrée dans le lysimètre avant 0,75 m (figure 1.21). Pour le lysimètre impact 1,50 m (figure 1.20), la majorité des concentrations en Pb et Sb sont supérieures à leurs critères respectifs, alors que seulement trois échantillons ont des concentrations en Pb sous le critère et que la totalité des concentrations en Sb sont au-dessus du critère. Les concentrations les plus élevées se retrouvent donc dans le lysimètre impact 1,50 m. Cela s'expliquerait par le fait que l'eau interstitielle parcourt une plus grande distance dans la zone non-saturée que dans le cas des lysimètres à 0,75 m de profondeur, laissant ainsi plus de temps à l'eau interstitielle pour réagir avec les sols et ainsi potentiellement mettre en solution plus de métaux. Les concentrations les plus faibles en Pb sont rencontrées dans le lysimètre impact 0,75 m (figure 1.19) où aucun échantillon ne présentait de concentrations au-dessus du critère pour l'eau potable de 0,01 mg/L. Pour le Sb, les concentrations dans le lysimètre impact 0,75 m sont majoritairement supérieures au critère de 0,006 mg/L, mais ces dernières sont plus faibles que dans les lysimètres avant 0,75 m et

impact 1,50 m. Dans le cas des trois lysimètres au sein de la butte d'arrêt du site Nicosie, les métaux en ordre décroissant de concentrations dans l'eau interstitielle sont: Zn>Sb>Pb>Cu. Cet ordre des concentrations diffère de l'ordre de solubilité présenté par Clausen et Korte (2009), qui était Zn>Pb>Cu>Sb (ordre décroissant de solubilité). Par contre, dans les deux cas, le Zn montre la plus grande solubilité. En fait, dans notre étude, malgré le fait que les concentrations en Zn soient les plus faibles dans les sols, avec celles en Sb (tableau 1.9), il s'agit du métal le plus solubilisé dans l'eau interstitielle, ce qui démontre une grande affinité pour l'eau de pore des sols. Pour cette raison, même si les concentrations en Zn sont systématiquement inférieures au critère de 5 mg/L pour l'eau potable, ces dernières devraient quand même être suivies dans l'eau de pore des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, en plus des concentrations en Pb et Sb.

Des échantillons d'eau d'un puits foré pour effectuer le suivi de la qualité de l'eau de la nappe phréatique localisé à moins de 5 m derrière la butte d'arrêt du site Nicosie (puits PO-9-8M, voir annexe 9) ont révélé des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn sous leurs critères respectifs pour l'eau potable (tableau 1.18), ce qui indique que la nappe n'est pas polluée. La nappe phréatique était à des profondeurs de 6,8 m et 6,3 m lors des deux échantillonnages et les échantillons ont été prélevés dans la partie supérieure de la nappe (1,1 à 1,6 m). Le fait que la nappe ne soit pas polluée peut s'expliquer par sa profondeur, mais également par des interactions entre les métaux de l'eau interstitielle avec des particules de sol entre la surface et la nappe (ex: adsorption), ou encore par une dilution des concentrations dans l'eau de la nappe qui s'écoule (atténuation naturelle), le puits étant situé en aval de l'écoulement de la nappe par rapport à la butte d'arrêt. Un suivi de la qualité de l'eau de la nappe à une fréquence plus élevée dans les puits en périphérie serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

Tableau 1.18. Concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans la nappe phréatique mesurées dans le puits NICPO-9-8M, situé derrière la butte Nicosie.

Échantillons	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Zn (mg/L)	Niveau de la nappe (m)
NIC-PO-9-8M-16/03/09	<0,0005	<0,004	<0,005	0,001	6,8
NIC-PO-9-8M-5/9/09	0,0009	<0,004	<0,005	0,002	6,3
<b>Critères de l'eau</b>					
<b>potable du MDDEP</b>	1	0,01	0,006	5	

### Butte expérimentale

Les concentrations en métaux dans les lysimètres cylindriques et les données d'infiltration du *drain gauge* avant de la butte expérimentale sont présentées sur les figures 1.22 à 1.24. Les données du *drain gauge* arrière ne sont pas présentées puisque nous avons éprouvé des problèmes avec cet appareil qui a été en fonction pendant une courte période seulement. Nous avons également éprouvé des difficultés avec l'alimentation électrique du *drain gauge* avant de décembre 2007 à juin 2008 et de janvier à octobre 2009. Les données d'infiltration du *drain gauge* avant (figures 1.22 à 1.24) pour les périodes où il n'était pas en fonction (indiquées par des bâtonnets plus foncés) ont été estimées avec le rapport infiltration/précipitation calculé à l'aide des données de précipitations de la station météorologique Valcartier. Ce rapport est de 68%, ce qui est similaire à celui calculé pour le site Nicosie à 70%. L'infiltration totale pour la butte expérimentale correspond à 1 359 mm sur une période de 658 jours (754 mm/année), ce qui est beaucoup plus faible que l'infiltration enregistrée à Nicosie (infiltration moyenne de 1 153 mm/année pour les deux *drain gauges*). L'infiltration plus faible à la butte expérimentale peut s'expliquer non seulement par la présence d'un bâtiment tout près de la butte qui a pu agir comme obstacle en empêchant une partie des précipitations d'atteindre la butte, mais également par les importants mouvements observés au niveau des blocs de ciment autour du puits d'accès qui ont causé l'apparition d'une crevasse adjacente à la butte qui a pu contribuer à drainer et éloigner du *drain gauge* une partie de l'eau d'infiltration.

Par rapport au site Nicosie, les concentrations en métaux dans les lysimètres cylindriques de la butte expérimentale montrent des concentrations plus importantes pour le Pb et le Sb

(jusqu'à 0,7 mg/L; figure 1.22), légèrement plus importantes pour le Cu, alors que les concentrations en Zn sont beaucoup moins élevées. Par contre, comme dans le cas de Nicosie, seules les concentrations en Pb et en Sb sont supérieures à leurs critères respectifs pour l'eau potable, alors que le Cu et le Zn ne sont pas problématiques du point de vue de leurs critères, mais sont généralement au-dessus du bruit de fond. Les concentrations en métaux en ordre décroissant dans l'eau interstitielle observée dans les échantillons de la butte expérimentale sont: Pb>Sb>Cu>Zn, ce qui se distingue de ce qui est observé dans les trois lysimètres de la butte d'arrêt du site de Nicosie, alors que le Zn était le plus soluble. Le fait que les concentrations en Pb et Sb de l'eau interstitielle soient plus élevées indique qu'il faut un temps relativement court pour mettre en solution le Pb et le Sb dans une butte d'arrêt, puisque la butte de tir a été construite à l'automne 2007 avec du sable «propre» et contaminée par le tir de 2 000 balles. En effet, lors de l'échantillonnage de mai 2008 (6 mois après que les balles aient été introduites dans la butte), des concentrations particulièrement élevés en Sb et en Pb (figures 1.22 et 1.23) ont été observés dans l'eau interstitielle, ce qui implique que les particules de Pb (et de Sb, puisqu'ils se retrouvent en association) sont affectées par une altération rapide après leur introduction dans le sable, ce qui a également été observé par Rooney *et al.* (2007), alors que des croûtes d'altération visibles s'étaient développées sur les particules de Pb dans les sols après seulement 6 mois.

Les concentrations en Pb et en Sb élevées de l'eau interstitielle de la zone non-saturée de la butte de tir expérimentale démontrent que le Pb et le Sb sont disponibles relativement rapidement dans l'eau interstitielle (i.e., 6 mois). En fait, les concentrations en Pb et Sb étaient moins élevées à Nicosie, un site en opération depuis une longue période de temps (plusieurs décennies), alors que les concentrations en Zn étaient plus élevées à Nicosie. On aurait donc une évolution de la disponibilité en métaux dans l'eau interstitielle de Pb>Sb>Cu>Zn à Zn>Sb>Pb>Cu en fonction du temps.

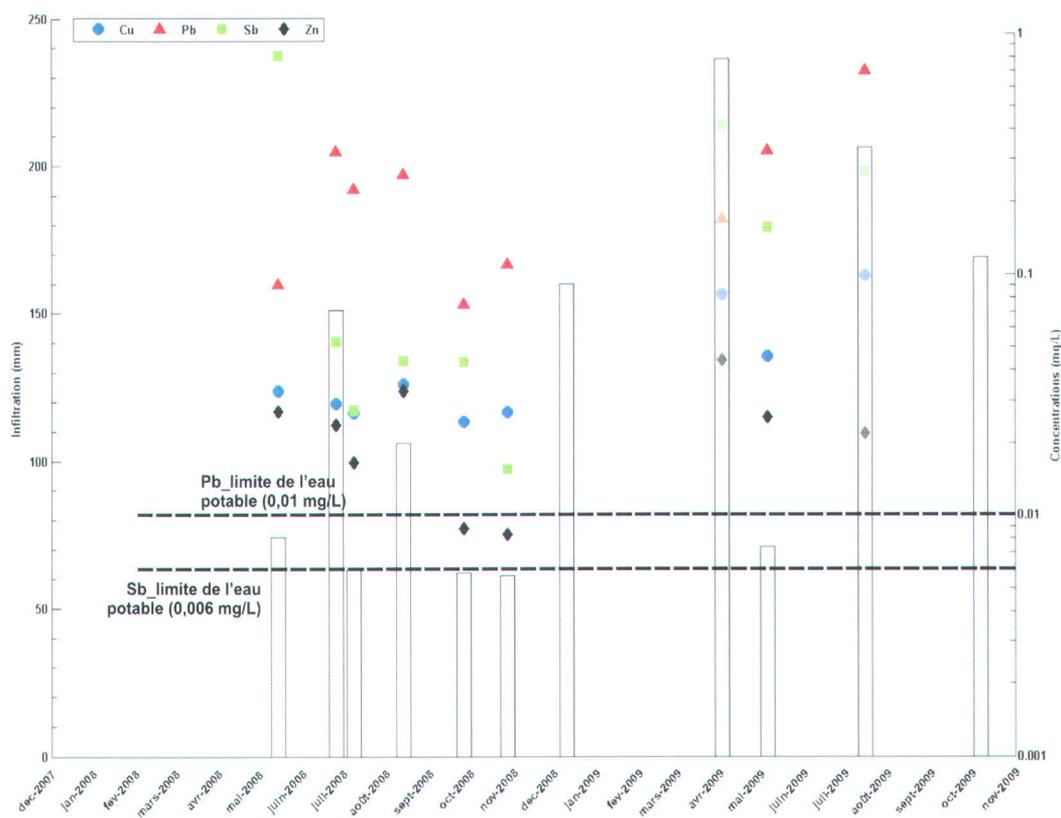


Figure 1.22. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre arrière (profondeur de 1,5 m) de la butte de tir expérimentale entre décembre 2007 et novembre 2009.

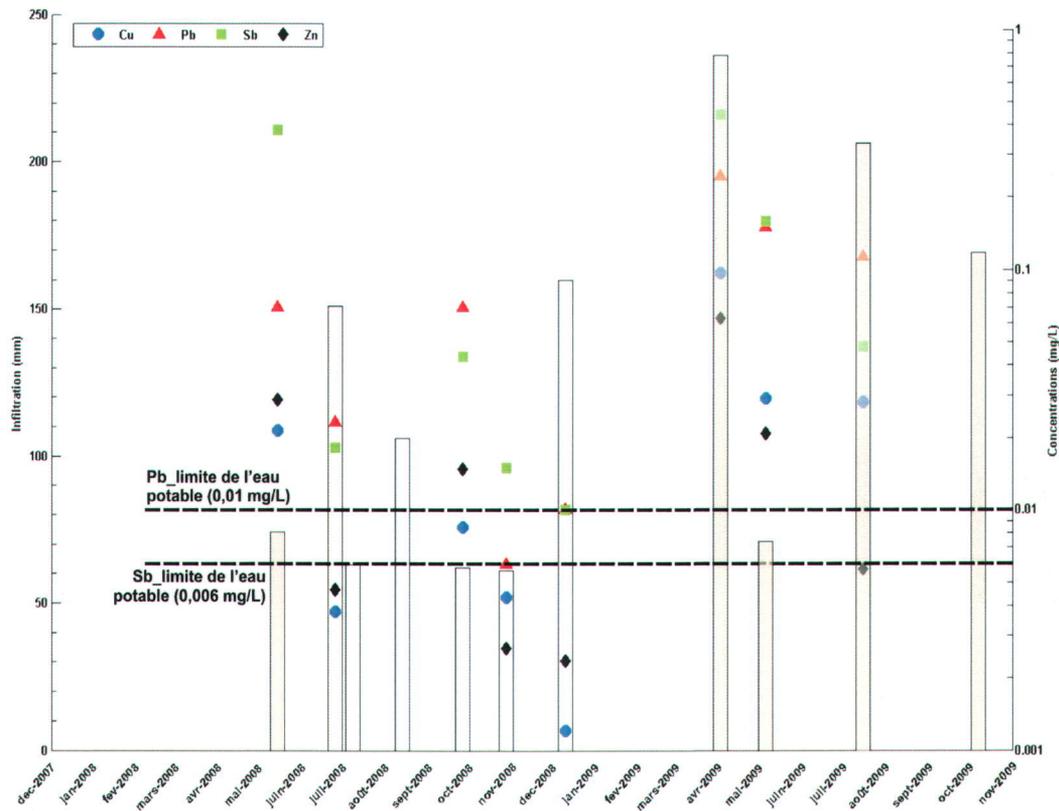


Figure 1.23. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre avant (profondeur de 1,1 m) de la butte de tir expérimentale entre décembre 2007 et novembre 2009.

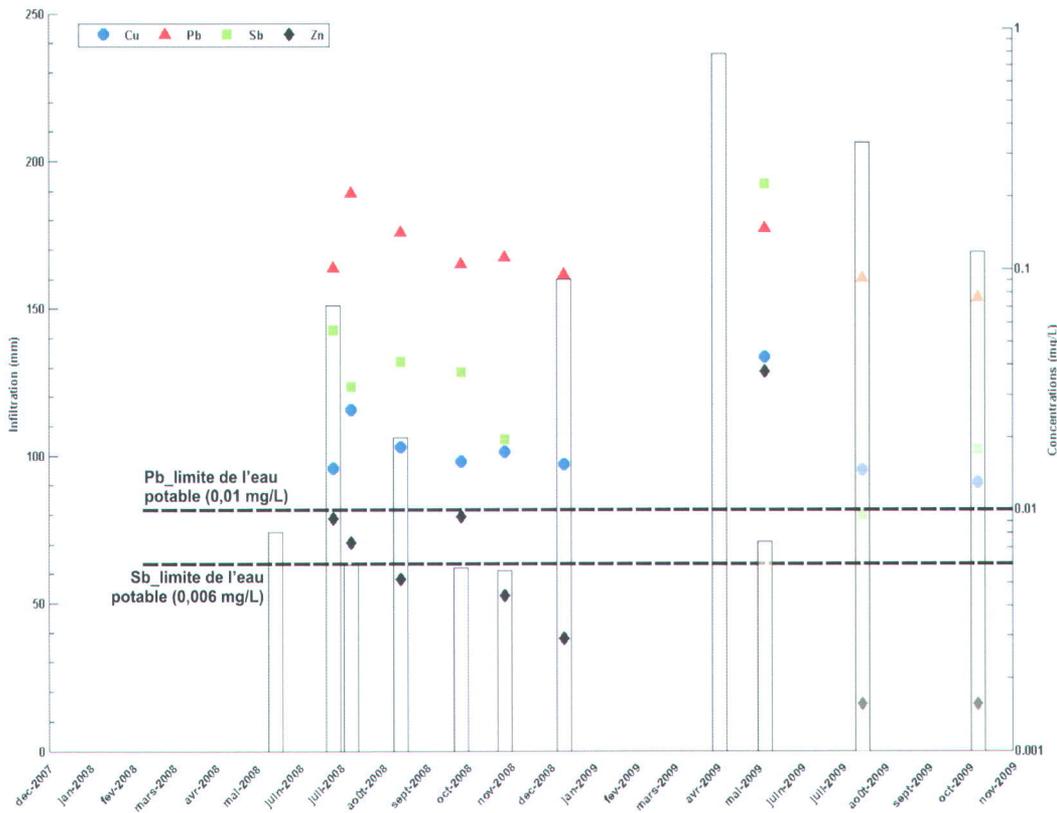


Figure 1.24. Infiltration au drain gauge avant (bâtonnets) et concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle du lysimètre de côté (profondeur de 0,9 m) de la butte de tir expérimentale entre décembre 2007 et novembre 2009.

### Variations du pH et de l'ORP de l'eau interstitielle

Le tableau 1.19 montre les valeurs de pH et d'ORP mesurées dans les échantillons d'eau interstitielle des buttes Nicosie et expérimentale correspondant aux concentrations en métaux présentées dans les figures 1.19 à 1.24. Pour l'ORP, les valeurs variaient de 99 mV à 222 mV dans le cas de Nicosie et de 62 mV à 219 mV dans le cas de la butte expérimentale. Ces valeurs indiquent un environnement oxydant dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée des deux sites et peu de variation des conditions ORP d'un site à l'autre. Pour le pH de l'eau interstitielle, les valeurs variaient de 3,20 à 8,38 à Nicosie; et de 3,35 à 7,55 à la butte expérimentale. La figure 1.25 montre les fréquences des valeurs de pH pour les deux sites. À la butte expérimentale, les pH étaient majoritairement entre 5 et 7, et <4; alors que dans le cas de Nicosie, les pH étaient majoritairement entre 5 et 8, ce qui indique que les pH ont tendance à être plus acide dans l'eau interstitielle de la butte expérimentale. Le pH moyen de la butte Nicosie était de 6,45; alors qu'il était de 5,73 pour la butte expérimentale, avec des écart-types respectifs de 1,05 et 1,31 (figure 1.25). Deux hypothèses pourraient expliquer les variations de pH d'un site à l'autre et d'un événement d'échantillonnage à l'autre: (1) des différences de pH au niveau de l'eau pluie elle-même entre les événements d'échantillonnage et (2) des taux variables de dissolution des particules métalliques et de minéraux dans les sols. En effet, lors de la dissolution du litharge (ou massicot,  $PbO$ ) et de la cérusite ( $PbCO_3$ ) il y a consommation d'ions  $H^+$  (Rooney *et al.*, 2007). La formation de cérusite et d'hydrocérusite ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ) à partir du litharge produit également des ions  $OH^-$  (Rooney *et al.*, 2007). Aussi, il est connu (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière *et al.*, 2005) que la dissolution congruente ou incongruente de certains silicates (comme l'orthoclase et l'albite) se produit également une consommation d'ions  $H^+$ . La dissolution de carbonates (la calcite, par exemple) ou d'hydroxydes ( $Mg(OH)_2$ , par exemple) des sols pourrait aussi expliquer les variations de pH de l'eau interstitielle.

**Tableau 1.19. Valeurs de pH et d'ORP mesurées dans l'eau interstitielle des échantillons prélevés dans les différents lysimètres de Nicosie et de la butte expérimentale.**

<b>BUTTE NICOSIE</b>						
<b>Dates</b>	<b>Lysimètre impact 0,75</b>		<b>Lysimètre impact 1,50</b>		<b>Lysimètre avant 0,75</b>	
	<b>pH</b>	<b>ORP</b>	<b>pH</b>	<b>ORP</b>	<b>pH</b>	<b>ORP</b>
10 décembre 2008	–	–	–	–	–	–
10 janvier 2008	n/d	n/d	–	–	–	–
10 avril 2008	8,38	129,4	7,93	147,4	–	–
1 mai 2008	6,24	n/d	5,73	n/d	6,02	n/d
30 mai 2008	6,32	176,1	6,44	172,9	6,75	155,0
25 juin 2008	6,95	160,7	–	–	–	–
8 juillet 2008	5,83	119,1	–	–	–	–
15 août 2008	7,24	99,0	–	–	–	–
23 septembre 2008	6,79	110,0	5,75	107,6	n/d	n/d
28 octobre 2008	5,60	161,7	6,12	173,7	5,75	151,9
10 novembre 2008	–	–	–	–	–	–
10 décembre 2008	7,40	n/d	6,28	n/d	7,05	n/d
28 janvier 2009	–	–	7,90	76,6	–	–
27 février 2009	–	–	7,18	105,4	–	–
2 avril 2009	–	–	5,30	106,2	–	–
5 mai 2009	7,34	135,2	6,44	158,1	6,32	162,9
4 septembre 2009	6,95	95,5	7,18	101,6	4,65	166,9
6 octobre 2009	–	–	3,20	221,6	–	–
<b>BUTTE EXPÉRIMENTALE</b>						
<b>Dates</b>	<b>Lysimètre arrière</b>		<b>Lysimètre avant</b>		<b>Lysimètre de côté</b>	
	<b>pH</b>	<b>ORP</b>	<b>pH</b>	<b>ORP</b>	<b>pH</b>	<b>ORP</b>
19 décembre 2008	–	–	–	–	–	–
14 mai 2008	6,82	122,7	6,88	136,7	–	–
25 juin 2008	6,21	198,3	5,88	191,9	5,82	190,8
8 juillet 2008	3,50	170,3	–	–	5,95	107,8
13 août 2008	3,42	203,3	–	–	6,38	148,5
26 septembre 2008	6,56	92,1	3,35	218,9	6,69	85,5
28 octobre 2008	3,74	185,7	4,95	147,9	6,46	119,0
10 décembre 2008	–	–	6,54	63,3	6,42	61,5
2 avril 2009	4,27	140,4	3,74	154,6	–	–
5 mai 2009	6,23	156,7	6,59	150,5	5,83	191,3
15 juillet 2009	7,45	107,5	7,29	123,0	7,55	96,1
7 octobre 2009	–	–	–	–	5,99	114,3

*Les barres indiquent que les lysimètres correspondant n'ont pas été échantillonnés (pas d'eau dans les lysimètres); la mention n/d indique que les données ne sont pas disponibles.*

Fréquences des valeurs de pH mesurés dans l'eau interstitielle des échantillons prélevés à Nicosie et à la butte expérimentale

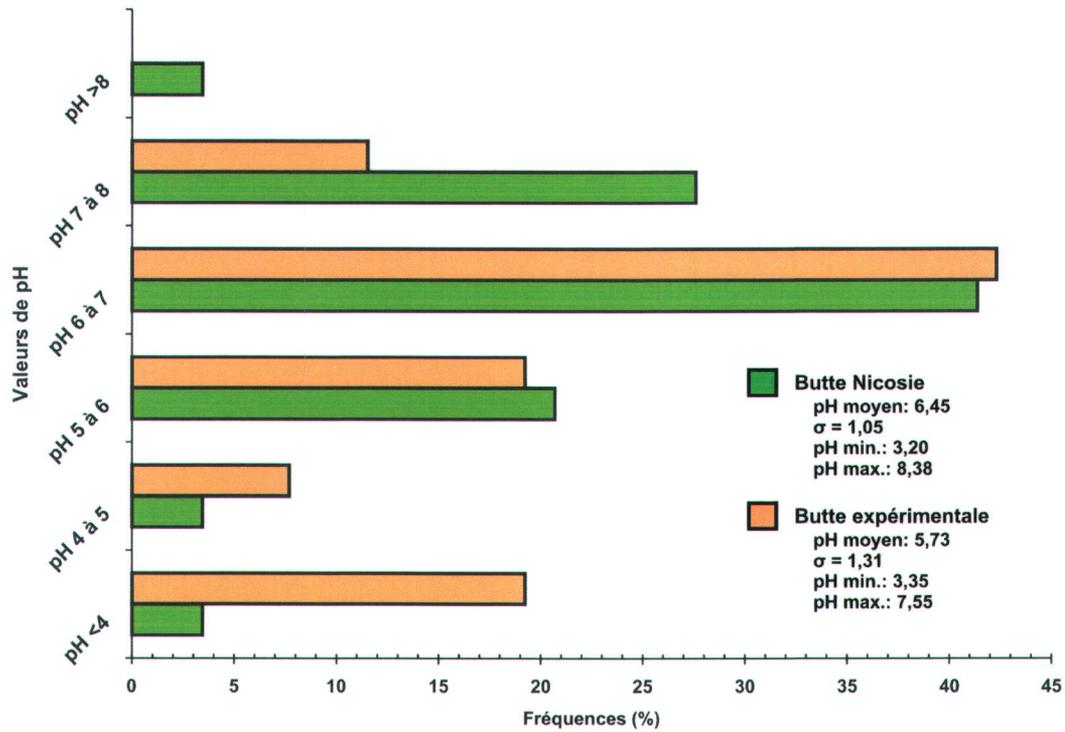


Figure 1.25. Histogramme présentant les valeurs de pH mesurées au site Nicosie et à la butte expérimentale.

### 1.6.3.2. Charges en métaux aux buttes Nicosie et expérimentale

Les données d'infiltration d'eau qui ont été obtenues avec les *drain gauges* et les concentrations observées dans l'eau des lysimètres cylindriques ont été utilisées pour calculer les charges annuelles de Pb, Cu, Sb et Zn transitant dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée des buttes Nicosie et expérimentale. Les tableaux 1.20 et 1.21 présentent les charges annuelles en métaux dissous calculées en mg/m<sup>2</sup>/année pour les deux sites. Pour calculer les charges annuelles en métaux dissous (Ch<sub>me</sub>) en mg/m<sup>2</sup>/année aux tableaux 1.20 et 1.21, la charge surfacique en métaux (ChS<sub>me</sub>) en mg/m<sup>2</sup> qui a été calculée selon l'équation (1), a été transformée en mg/m<sup>2</sup>/jour en divisant par le nombre totale de jour d'infiltration (657 jours pour Nicosie et 658 jours pour la butte expérimentale), puis ramené sur une base annuelle. L'infiltration entre deux échantillonnages (Inf<sub>Δt</sub>) dans l'équation (1) a été obtenue en multipliant l'infiltration du *drain gauge* enregistrée pour la période Δt en mm par 31 (1 mm d'infiltration correspondant à 31 cm<sup>3</sup>, tel que spécifié par le fabricant), puis transformé en L en approximant que 1 cm<sup>3</sup> d'eau d'infiltration correspond à 1 mL.

$$(1) \text{ChS}_{\text{me}} = [(\text{Inf}_{\Delta t} / \text{Surf}_{\text{DG}}) \cdot \text{Conc}_{\text{me}}] \cdot 10^4$$

où Inf<sub>Δt</sub> est l'infiltration entre deux échantillonnages (L); Surf<sub>DG</sub> est la surface du drain gauge (310 cm<sup>2</sup>); Conc<sub>me</sub> est la concentration du métal donné dans l'eau interstitielle (mg/L).

**Tableau 1.20. Charges annuelles de Cu, Pb, Sb et Zn dissous dans l'eau interstitielle calculées aux trois lysimètres cylindriques de la butte de tir Nicosie.**

Lysimètres	Charges (mg/m <sup>2</sup> /an)			
	Cu	Pb	Sb	Zn
Impact (0,75 m)	1,97	4,41	3,68	20,40
Impact (1,50 m)	9,82	18,05	10,81	227,18
Avant (0,75 m)	7,92	3,57	3,58	16,18

**Tableau 1.21. Charges annuelles de Cu, Pb, Sb et Zn dissous dans l'eau interstitielle calculées aux trois lysimètres cylindriques de la butte de tir expérimentale.**

Lysimètres	Charges (mg/m <sup>2</sup> /an)			
	Cu	Pb	Sb	Zn
Arrière (1,50 m)	37,85	191,21	269,77	20,01
Avant (1,10 m)	22,43	71,21	154,14	16,95
Côté (0,90 m)	10,31	88,74	50,68	8,70

Les résultats des tableaux 1.20 et 1.21 montrent que, pour Nicosie, les charges annuelles en Cu dans l'eau varient de 2 à 10 mg/m<sup>2</sup>/an, en Pb de 4 à 18 mg/m<sup>2</sup>/an, en Sb de 4 à 11 mg/m<sup>2</sup>/an et en Zn de 16 à 227 mg/m<sup>2</sup>/an. Pour la butte expérimentale, les charges annuelles varient de 10 à 38 mg/m<sup>2</sup>/an, de 89 à 191 mg/m<sup>2</sup>/an, de 51 à 270 mg/m<sup>2</sup>/an et de 9 à 20 mg/m<sup>2</sup>/an pour le Cu, le Pb, le Sb et le Zn, respectivement.

Dans le tableau 1.22, les charges des lysimètres impact 1,50 m et avant 0,75 m pour la butte Nicosie ont été appliquées à leurs superficies représentatives pour calculer les charges annuelles transitant dans la butte d'arrêt entière. Les charges du lysimètre impact 1,50 m ont été utilisées pour établir la charge annuelle de métaux transitant dans les casiers d'impact; et le lysimètre avant 0,75 m a été utilisé pour établir la charge annuelle au pied de la butte d'arrêt (figure 1.26). Dans le cas de la butte expérimentale, le lysimètre arrière est celui dans lequel les plus grandes charges ont transité (tableau 1.21) et a donc été utilisé pour calculer les charges annuelles maximales en Cu, Pb, Sb et Zn transitant à travers la surface totale de la butte expérimentale. Au site de Nicosie, les charges les plus élevées en Sb, en Cu et en Zn sont dans la moitié inférieure de la butte d'arrêt, où sont localisés les casiers d'impact (figure 1.26), ce qui n'est pas surprenant, puisque la majorité des balles tirées finissent leur course dans les casiers d'impact.

**Tableau 1.22. Charges annuelles appliquées sur les surfaces représentatives des différents lysimètres des buttes Nicosie et expérimentale.**

Surface représentative	Largeur (m)	Hauteur (m)	Superficie (m <sup>2</sup> )	Lys. pour charge surf.	Charges de métaux dissous dans l'eau (g/année)			
					Cu	Pb	Sb	Zn
Casiers d'impact Nicosie	57,0	4,7	265,1	Arrière 1,50 m	2,60	4,78	2,86	60,21
Pied de la pente Nicosie	57,0	2,5	142,5	Avant 0,75 m	1,13	0,51	0,51	2,31
Surface totale butte expérimentale	6,1	4,6	28,1	Arrière	1,06	5,37	7,57	0,56

Abréviations: Lys., lysimètre; surf., surface.

Dans l'ensemble, à la butte expérimentale, les charges en Cu et Zn dissous dans l'eau sont moins élevées qu'à Nicosie, mais les charges en Pb, et en Sb, sont plus élevées (tableau 1.22).

Ceci permet de conclure que le Pb et le Sb sont rapidement disponibles dans l'eau interstitielle. La figure 1.26 montre les charges calculées sur les différentes parties du site de Nicosie, ainsi que les charges totales pour le Cu, le Pb, le Sb et le Zn dissous. Malgré la charge totale de 63 g/an en Zn, ce métal, tout comme le Cu (charge totale de 4 g/an), montre des concentrations dans les lysimètres systématiquement sous le critère de l'eau potable (1 mg/L pour le Cu et 5 mg/L pour le Zn). En ce qui concerne le Pb (charge totale de 5 g/an) et le Sb (charge totale de 3 g/an), ces métaux dissous sont préoccupants du fait qu'ils montrent des concentrations le plus souvent au-dessus de leur critère respectif pour l'eau potable (0,01 mg/L pour le Pb et 0,006 mg/L pour le Sb).

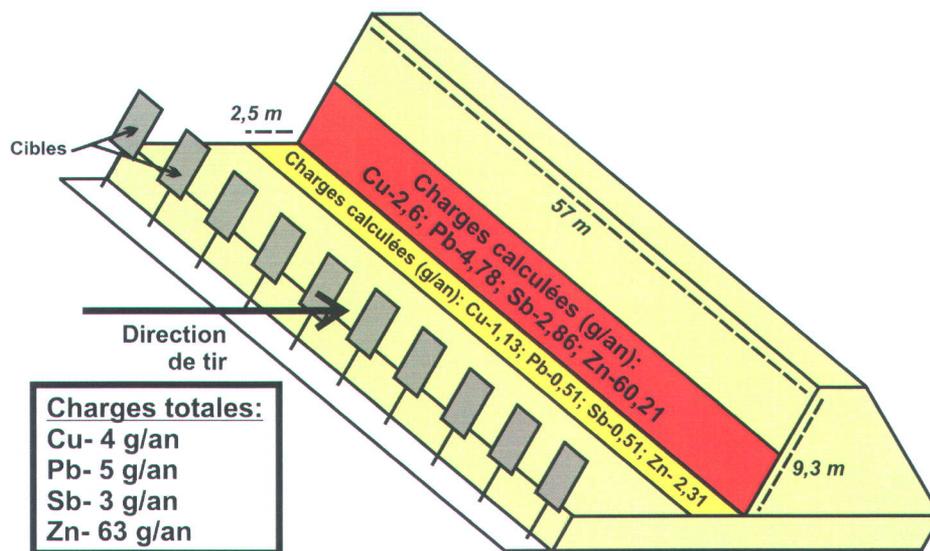


Figure 1.26. Schéma 3-D de la butte Nicosie indiquant les charges annuelles calculées en métaux dissous dans les casiers d'impact (rouge) et au pied de la pente de la butte d'arrêt (jaune).

L'étude de la qualité de l'eau interstitielle à la butte de tir en opération Nicosie et à la butte expérimentale a permis de faire différentes observations. Il serait important de faire un suivi des concentrations en Pb et Sb dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée des buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens puisque des concentrations en Pb et Sb plus élevées que les critères de l'eau potable ont souvent été rencontrées, indiquant une migration de ces contaminants en profondeur. Aussi, même si la nappe phréatique à Nicosie (située à une profondeur de 8 m) n'est pas polluée en métaux (tableau 1.18), les sites de tir caractérisés

par des nappes peu profondes (<2 m, par exemple) pourrait potentiellement voir leurs eaux souterraines affectées par le Pb et le Sb, de nombreuses concentrations en Pb et Sb supérieures aux critères du MDDEP ayant été observées à 1,5 m de profondeur à Nicosie (figure 1.20). Pour le Cu et le Zn, les concentrations des lysimètres cylindriques sont toutes sous les limites de l'eau potable. Cependant, ils pourraient également faire l'objet d'un suivi, puisque les analyses d'eau qui seraient réalisées pour le suivi du Pb et du Sb pourraient également inclure le Cu et le Zn afin de s'assurer que les concentrations de ces métaux demeurent sous leurs limites de l'eau potable respectives. De plus, dans le cas du Zn, les résultats ont démontrés une mobilité importante à Nicosie, compte tenu des concentrations relativement faibles du Zn dans les sols (figure 1.16 et tableau 1.9). Récemment, Clausen et Korte (2009) ont fait un constat similaire concernant la mobilité du Zn.

### ***1.6.3.3. Estimation du taux annuel de dissolution***

Le taux annuel de dissolution ( $t_{diss}$ ) des métaux a été calculé en utilisant les concentrations en métaux dans les sols des 30 premiers cm des casiers d'impact, le volume approximatif de sol dans la moitié inférieure de la butte Nicosie, la masse volumique du sable et les charges annuelles en métaux dissous dans l'eau interstitielle (tableau 1.23). Le taux annuel de dissolution ( $t_{diss}$ ) des métaux a été calculé avec l'équation (2). Les contenus en métaux dans les sols indiqués dans le tableau 1.23 correspondent aux moyennes des concentrations du haut, du centre et du bas des casiers dans les intervalles 0-15 cm et 15-30 cm. Le volume total de la partie inférieure de la butte d'arrêt correspond à 80 m<sup>3</sup> (57 m x 4,65 m x 0,3 m), ce qui avec une masse volumique de sable moyenne de 1 900 kg/m<sup>3</sup> (la masse volumique de sable sec variant de 1 500 à 2 300 kg/m<sup>3</sup>; Hansbo, 1975; Holtz and Kovacs, 1981) correspond à des masses de métaux variant de 67 kg pour le Zn à 4 137 kg pour le Pb (tableau 1.23).

$$(2) t_{diss} = [Ch_{me}/(Conc_{me}(Vol_{sab} \cdot \rho_{sab}))] \cdot 100\%$$

où  $Ch_{me}$  est charge annuelle d'un métal donné dissous dans l'eau interstitielle (kg/année);  $Conc_{me}$  est le concentration du métal donné dans la butte (kg métal/kg de sol);  $Vol_{sab}$  est le volume de sable dans la butte (m<sup>3</sup>);  $\rho_{sab}$  est la densité du sable (kg/m<sup>3</sup>).

Avec les charges en métaux dissous annuelles calculées, on obtient des taux annuels de dissolution des métaux variant de 0,0001% pour le Pb à 0,09% pour le Zn (tableau 1.23). Ces

données indiquent d'un côté que sur une base annuelle, seulement une infime partie des métaux présents dans les sols de la butte d'impact sont dissous dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée, mais d'un autre côté que les métaux des sols sont une source potentielle de contamination pour une très longue période de temps. En utilisant l'équation (3), le temps de dissolution des métaux ( $T_{diss}$ ) nécessaire pour solubiliser les masses de métaux dans la butte Nicosie ont été calculés. Pour le Pb, avec le taux annuel de dissolution des métaux dans la butte présenté au tableau 1.23, il faudrait un temps de dissolution de 865 000 ans pour dissoudre l'ensemble du Pb des casiers d'impact. Pour le Cu, le Sb et le Zn, cette période correspond à 193 600 ans, 29 600 ans et 1 100 ans, respectivement. Ces valeurs sont données à titre indicatif, puisqu'elles impliquent que les conditions hydrauliques et physico-chimiques resteraient inchangées pendant ces périodes.

$$(3) T_{diss} = Ma_{me} / (Ma_{me} \cdot t_{diss})$$

où  $Ma_{me}$  est la masse d'un métal donné dans la butte (kg);  $t_{diss}$  est le taux de dissolution annuel calculé pour ce métal.

**Tableau 1.23. Masses de métaux dans les 30 premiers cm des casiers de la butte Nicosie et charges annuelles de métaux dissous calculées avec le lysimètre arrière 1,50 m, avec le taux de dissolution et le temps de dilution des métaux calculés.**

Concentrations en métaux des sols (mg/kg)	Volume de sol ( $m^3$ )	$\rho$ sable ( $kg/m^3$ )	Masse de métal dans les sols (kg)	Charge de métaux dissous dans l'eau (g/année)	Taux annuel de dissolution des métaux (%)	Temps pour dissolution des métaux (années)
Cu - 3 334	80	1 900	504	3	0,0005	193 610
Pb - 27 386			4 137	5	0,0001	864 895
Sb - 562			85	3	0,003	29 625
Zn - 443			67	60	0,09	1 111

Un calcul similaire a été effectué pour la butte expérimentale. Les masses de métaux dans le sol ont été calculées avec le nombre de balles tirées, soit 1 000 balles de calibre 5,56 mm et 1 000 balles de calibre 7,62 mm (total de 2 000 balles tirées), en supposant que la totalité des balles ont été tirées dans la butte (c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de ricochets). Le tableau 1.24 présente les masses de métaux pour les 2 calibres de balles. Avec les masses de métaux dans les balles et la quantité de balles tirées, des données similaires à celles présentées dans le tableau 1.23 sont présentées pour la butte expérimentale au tableau 1.25.

**Tableau 1.24. Masses de Pb, Cu, Sb et Zn dans chacune des balles de calibre 5,56 mm et 7,62 mm.**

Calibre de la balle	Masses de métaux dans une balle (mg)			
	Cu	Pb	Sb	Zn
5,56 mm	1 125	2 058	42	125
7,62 mm	2 680	4 503	500	298

**Tableau 1.25. Masses de métaux dans la butte expérimentale et charges annuelles de métaux dissous calculées pour 2 000 balles avec le lysimètre arrière, avec le taux de dissolution et le temps de dilution des métaux calculés.**

Métaux	Masse Mx (kg)	Charge de métaux dissous dans l'eau (g/année)	Taux annuel de dissolution des métaux (%)	Temps pour dissolution des métaux (années)*
Cu	3,81	1	0,03	3 810
Pb	6,56	5	0,08	1 312
Sb	0,54	8	1,40	68
Zn	0,42	1	0,13	420

\* En supposant un taux de dissolution constant des métaux.

Les masses de métaux produites dans la butte expérimentale par le tir de 2 000 balles correspondent à 3,81 kg pour le Cu; 6,56 kg pour le Pb; 0,54 kg pour le Sb et 0,42 kg pour le Zn (tableau 1.25). Ce qui indique que l'introduction de 1 000 balles 5,56 mm et de 1 000 balles 7,62 mm pourrait être une source de Pb dans l'eau interstitielle pendant 1 312 ans, de Cu pendant 3 810 ans, de Sb pendant 68 ans et de Zn pour 420 ans (tableau 1.25). Naturellement, les temps dissolution sont beaucoup moins élevés que pour la butte Nicosie en raison du nombre de balles tirées beaucoup plus important dans la butte Nicosie.

Les résultats de la butte expérimentale indiquent que pour 1 000 balles tirées (ratio 5,56:7,62 de 1:1) dans un casier d'impact, des charges de 0,5 g/an de Cu; de 2,5 g/an de Pb; 4 g/an d'Sb et de 0,5 g/an de Zn pourraient potentiellement être libérées dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée. Ceci indique que chaque balle tirée génère en moyenne (moyenne d'une balle 5,56 mm et 7,62 mm) 4 mg/année de Sb; 2,5 mg/année de Pb; 0,5 mg/année de Cu et 0,5 mg/année de Zn dissous dans l'eau en supposant un taux de dissolution des métaux constant pendant tout le temps nécessaire pour dissoudre entièrement cette balle.

L'étude de la mobilité *in situ* des métaux dans la zone non-saturée des sites Nicosie et de la butte expérimentale, ainsi que de la forme des contaminants dans les sols montrent que le transport des métaux dans les buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère se ferait en 4 étapes: (1) l'apport initial de métaux dans les sols par les balles; (2) la formation de fines particules métalliques produites par l'abrasion subie par les balles lors de leur entrée dans les buttes de sable, suivie de l'altération (carbonatation et oxydation) de ces particules suite à leur exposition à l'eau, à l'air et au CO<sub>2</sub> atmosphérique menant à la formation de produits d'altération (ex.: massicot, cérusite, hydrocérusite; Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Vantelon *et al.*, 2005; Rooney *et al.*, 2007); (3) la dissolution des produits d'altération par l'eau interstitielle; et (4) le transport vertical des métaux sous forme dissoute dans la zone non-saturée. La mobilité des métaux dissous est influencée par les propriétés physico-chimiques des sols et de l'eau interstitielle du sol (ex.: présence de minéraux argileux, de matière organique, d'oxydes Fe-Mg et les conditions pH-Eh de l'eau) peuvent contribuer à réduire la mobilité (par adsorption) ces derniers dans les zones saturée et non-saturée. L'annexe 10 présente un modèle conceptuel du transport des métaux.

#### ***1.6.3.4. Spéciation des métaux dans l'eau interstitielle***

De la modélisation de l'équilibre chimique a été réalisée à l'aide des résultats d'analyse chimique de l'eau interstitielle. Cette modélisation a été faite à l'aide du logiciel MineQL+ version 4.5 dans le but d'établir la spéciation du Pb, du Cu, du Sb et du Zn dissous dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée sous la butte Nicosie. Les paramètres suivants ont été utilisés pour réaliser la modélisation: le pH de l'eau interstitielle, les concentrations en anions obtenues en chromatographie ionique (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), et les concentrations en métaux (Pb, Cu, Sb et Zn) et autres cations obtenues à l'ICP-AES (Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, TiO<sup>2+</sup> et V<sup>3+</sup>). Le Pb, le Cu et le Zn sont entrés dans le logiciel sous forme de cations de valence 2+, alors que le Sb est entré sous forme de Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>. Une modélisation de l'équilibre chimique a été réalisée pour chacun des trois lysimètres sous la butte Nicosie, avec des échantillons ponctuels d'eau pour lesquels le plus de paramètres étaient disponibles. La modélisation avec MineQL+ exige de respecter la balance des charges positives et négatives pour être valide. Le tableau 1.26 présente les valeurs des paramètres utilisés pour chaque modélisation.

Tableau 1.26. Liste de paramètres utilisés pour les modélisations de la spéciation aqueuse des métaux avec MineQL+.

Lysimètre	Lys. avant 0,75 m	Lys. impact 1,50 m	Lys. impact 0,75 m
pH de l'eau inters.	4,65	5,75	6,32
<b>Paramètres (mol/L)</b>			
Al <sup>3+</sup>	3,078E-05	2,193E-05	8,963E-05
Ca <sup>2+</sup>	4,993E-04	5,407E-04	5,426E-04
Cl <sup>-</sup>	4,159E-04	4,780E-05	3,105E-05
Cu <sup>2+</sup>	5,256E-07	1,408E-07	3,946E-08
Fe <sup>3+</sup>	1,545E-05	6,471E-05	4,561E-05
K <sup>+</sup>	7,164E-05	1,183E-04	5,905E-05
Mg <sup>2+</sup>	5,493E-05	7,172E-05	5,649E-05
Mn <sup>3+</sup>	9,614E-05	na	1,250E-06
Na <sup>+</sup>	1,443E-04	1,592E-04	8,015E-05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,719E-05	9,928E-06	1,782E-04
Pb <sup>2+</sup>	8,697E-09	8,686E-08	3,959E-08
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4,033E-07	1,887E-07	1,307E-06
S <sup>0</sup>	6,459E-04	na	4,999E-04
Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	4,501E-08	1,741E-07	5,377E-08
Si <sup>4+</sup>	1,538E-04	na	1,499E-04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,119E-04	8,553E-04	5,363E-04
Sr <sup>2+</sup>	7,350E-07	na	5,794E-07
TiO <sup>2+</sup>	2,026E-07	6,430E-08	5,850E-07
V <sup>3+</sup>	na	1,527E-08	na
Zn <sup>2+</sup>	2,080E-07	2,818E-06	2,446E-07

Le potentiel ORP n'a pas été considéré pour les modélisations, car les valeurs des trois échantillons montraient des conditions oxydantes (ORP = 108 à 176 mV). La mention «na» signifie que les paramètres n'ont pas été analysés. Abréviations: Lys., lysimètre; inters., interstitielle.

Sauvé *et al.* (1997) ont rapporté des proportions importantes de Pb complexé avec de la matière organique dans les eaux interstitielles de sols contaminés. Rooney *et al.* (2007) ont aussi étudié la spéciation du Pb dissous dans l'eau interstitielle d'un sol de butte de tir contaminé en Pb (contaminé artificiellement par particules – *pellets* – de Pb) et rapportent aussi que la forme dominante du Pb était le Pb complexé à la matière organique. Par contre, les contenus en matière organique (i.e. en carbone organique total, COT) des sols dans le cadre de ces études étaient respectivement de 10,8% et de 6,7%. Dans notre étude, les contenus en COT des sols des buttes sont très faible de <0,2% à 1,3% (tableau 1.7). Dans notre étude, la matière organique n'a donc pas été considérée pour la modélisation de la spéciation aqueuse de métaux, le sol étant trop pauvre en matière organique. La figure 1.27 démontre que la majorité (80% à 90%) du Pb, du Cu et du Zn dissous dans les eaux interstitielles est présent sous forme de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Cette observation est comparable aux résultats de Rooney *et al.* (2007) qui rapportent que le Pb non-complexé avec de la matière organique était majoritairement sous forme de  $Pb^{2+}$ ; ce qui indique qu'en l'absence de matière organique, le Pb dissous serait majoritairement sous forme de  $Pb^{2+}$ . La figure 1.27 montre la même tendance pour le Cu et le Zn. De petites proportions de Pb, Cu, and Zn étaient sous forme de  $PbSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $PbOH^+$  (lysimètre impact 0,75 m) et de  $CuOH^+$  et  $PbOH^+$  (lysimètres impact 1,50 m et 0,75 m). La présence de l'association Pb et Cu avec  $OH^-$  est liée à l'augmentation du pH, puisque le pH de l'eau interstitielle évolue de 4,65 à 6,32 du lysimètre avant 0,75 au lysimètre impact 0,75 (tableau 1.26). La spéciation du Zn semble moins influencée par le pH, puisqu'il n'y a pas eu formation de  $ZnOH^+$ . Le Sb pour sa part est présent sous forme de  $SbO_3^-$  peu importe les variations du pH.

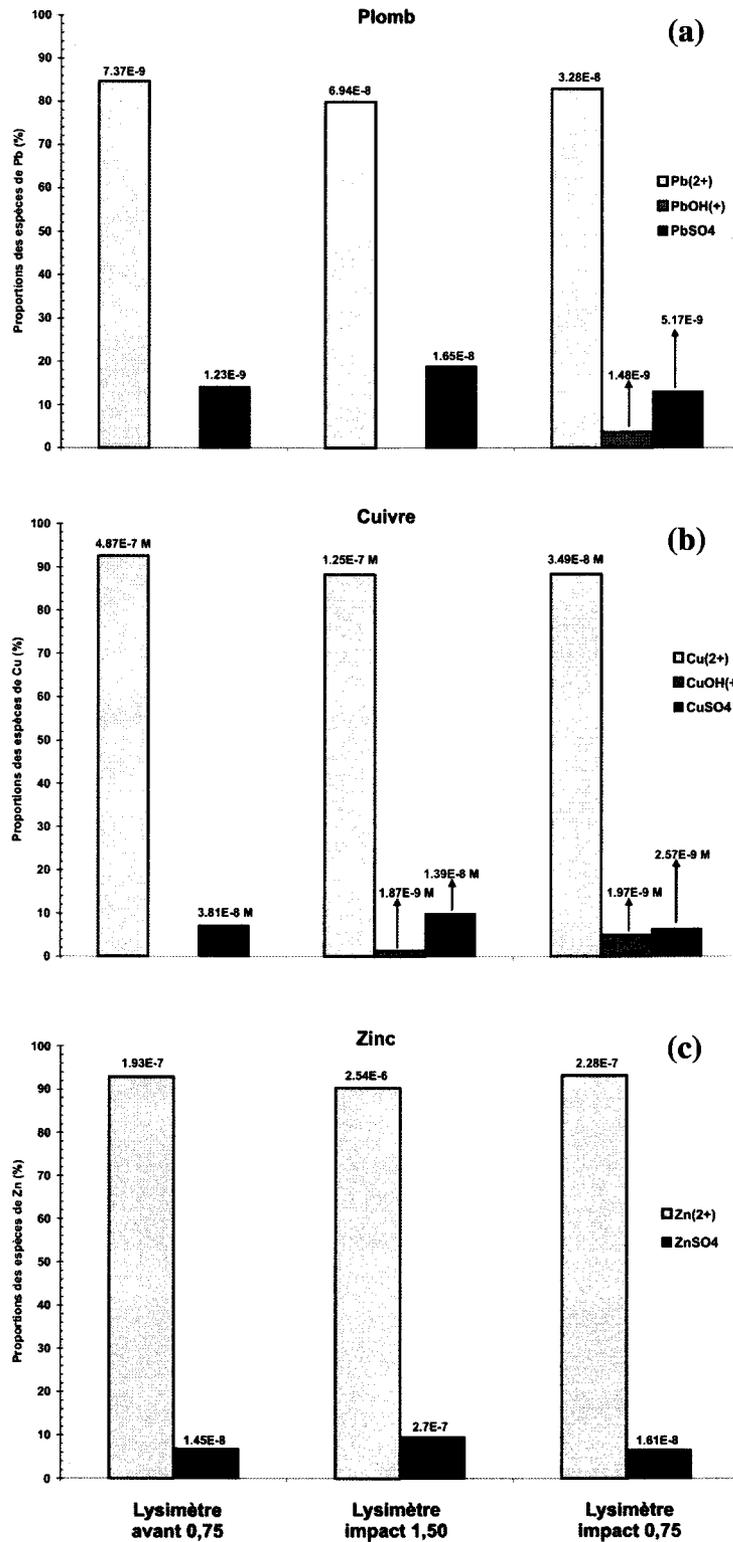


Figure 1.27. Espèces de plomb (a), cuivre (b) et zinc (c), ainsi que leurs proportions et concentrations obtenues suite à la modélisation avec MineQL+ dans les trois lysimètres cylindriques de Nicosie.

Dans le but de voir l'effet du pH de l'eau interstitielle sur les concentrations des espèces  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans l'eau interstitielle, de la modélisation a été réalisée en faisant varier le pH de l'eau interstitielle de 3,5 à 9,5 (figure 1.28). Les résultats montrent peu de variations des concentrations en  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  pour des pH 3,5 à 7; alors qu'entre 7 et 9,5 les concentrations en  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  diminuent abruptement; cette diminution étant attribuée à l'influence de l'anion  $\text{OH}^-$ . En effet, comme l'indique la figure 1.27, les espèces  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  et  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  sont présente pour le lysimètre impact 0,75 (pH 6,32). Dans le cas du Zn la diminution des concentrations en  $\text{Zn}^{2+}$  avec l'augmentation du pH est moins marquée; à pH 9 et 9,5,  $\text{Zn}^{2+}$  représentant respectivement encore 30% et 5% des espèces de Zn. Ceci indique que l'activité de  $\text{Zn}^{2+}$  est influencée de façon moins importante par les variations de pH que ne le sont les activités de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

Globalement, ces résultats confirment que le pH de l'eau interstitielle est un paramètre qui influence fortement la spéciation des métaux dissous. En effet, les résultats démontrent que les concentrations des espèces  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  décroissent avec une augmentation du pH, augmentation qui favorise la formation de d'hydroxo-complexes solubles dans l'eau interstitielle du sol pauvre en matière organique.

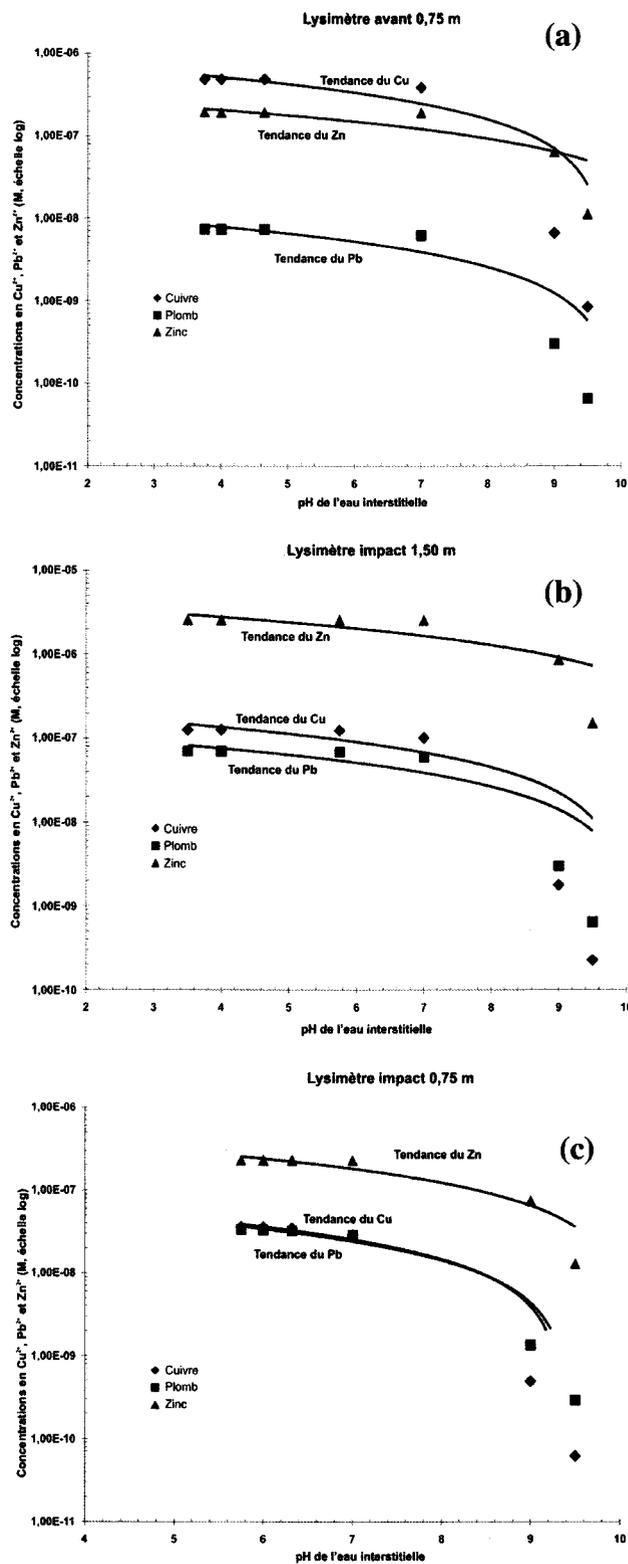


Figure 1.28. Relation entre le pH de l'eau interstitielle et les concentrations en  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans l'eau interstitielle obtenu avec MineQL+ pour les lysimètres avant 0,75 m (a), impact 1,50 m (b) et impact 0,75 m (c).

## ***1.8. Conclusions et recommandations***

La réalisation du présent projet de doctorat a permis de nombreuses contributions originales concernant les impacts potentiels des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens sur l'environnement et sur le personnel qui les fréquente. Les principales contributions présentées dans la thèse sont les suivantes:

- La réalisation d'une étude multidisciplinaire incluant la caractérisation des sols, l'évaluation des alternatives de traitement et un suivi *in situ* de la mobilité des métaux dans les sols.
- Il a été démontré qu'en plus des concentrations élevées en Pb, Cu et Zn, les buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, présentent aussi des concentrations élevées en Sb.
- Il a été démontré par l'évaluation de la disponibilité des métaux avec le TSSG que les sols des buttes d'arrêt présentent un potentiel de toxicité pour les humains, particulièrement les fractions fines des sols (i.e., <53 µm).
- Il a été démontré que les méthodes de concentration gravimétrique (i.e., le jig et la table de Wilfley) peuvent traiter efficacement d'importantes proportions des sols (plus de 60%), à des concentrations inférieures au critère D du MDDEP (<5 000 mg/kg) pour le Pb.
- Il a été démontré que l'efficacité des méthodes de lixiviations chimiques pour le traitement des sols des buttes est limitée par la forme particulière des contaminants, et même pour le traitement des fractions granulométriques fines (i.e., <53 µm), les méthodes de concentrations gravimétrique devraient être privilégiées.

- Il a été démontré que le Pb et le Sb sont mis en solution dans l'eau interstitielle sous les buttes d'arrêt étudiées à des concentrations supérieures aux critères de l'eau potable du MDDEP (respectivement 0,01 et 0,006 mg/L) jusqu'à une profondeur de 1,5 m dans la zone non-saturée.
- Les résultats de l'étude de la butte expérimentale ont démontré que les métaux sont disponibles rapidement dans l'eau interstitielle pour subir un transport vertical, alors que des concentrations en Pb et Sb supérieures aux critères de l'eau potable du MDDEP étaient rencontrées à une profondeur de 1,5 m 6 mois après le tir de 2 000 balles dans la butte.
- Les charges et les taux annuels de dissolution des métaux calculés ont démontré que de très faibles proportions des métaux des buttes sont annuellement mises en solution dans l'eau interstitielle, et donc que les métaux des buttes d'arrêt sont une source potentielle de pollution pour de très longues périodes de temps; de l'ordre de centaines de milliers d'année dans le cas du Pb pour la butte Nicosie.

Les sections suivantes présentent les conclusions en fonction des principaux objectifs du projet (1.8.1), ainsi que des recommandations concernant la gestion de sols contaminés des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légère militaires canadiens et certaines perspectives de recherche (1.8.2).

### **1.8.1. Conclusions**

La caractérisation des sols de quatre buttes d'arrêt de sites de tir militaires canadiens a permis d'établir que des concentrations élevées en métaux, particulièrement en Pb, Cu et Sb, sont présentes dans les sols, le plus souvent supérieures aux critères du CCME et du MDDEP. Le profil de contamination en profondeur indique que la pollution se limite surtout aux 30 premiers centimètres sous la surface. Une légère augmentation des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn est observée dans l'intervalle de profondeur de 50-90 cm et s'explique par une migration de fines particules (<10 µm) en profondeur, mais également par une possible migration des métaux dissous qui reprécipiteraient à cette profondeur. L'étude au MEB-EDS

a démontré que les métaux étaient présents dans les sols sous forme de particules métalliques variablement altérées, principalement par carbonatation, le Pb étant le plus souvent en association avec du C et du O, ce qui est aussi montré aussi dans des études antérieures (Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Hardison *et al.*, 2004; Vantelon *et al.*, 2005; Dermatas *et al.*, 2006; Rooney *et al.*, 2007). L'activité de l'ion  $Pb^{2+}$  (i.e., la mobilité du Pb) serait donc contrôlée par dissolution de la cérusite ( $PbCO_3$ ), conformément aux résultats de Vantelon *et al.* (2005) qui indiquent que la cérusite est le produit d'altération final des particules de Pb dans les sites de tir à l'arme légère. L'étude de la disponibilité des métaux à l'aide des essais de lixiviation a démontré que les sites de tir à l'arme légère présentent un potentiel du point de vue de la mobilité potentielle des métaux dans l'environnement, particulièrement pour le Pb et le Sb. Les résultats du TCLP ont démontré que les sols des buttes d'arrêt étudiés constituent des déchets dangereux et qu'ils ne pourraient être enfouis dans un site d'enfouissement sanitaire ou servir de couche de recouvrement dans de tels sites aux États-Unis (le TCLP étant un test états-unien), puisque les concentrations en Pb et Sb dépassent les limites prescrites pour ce test. Selon le cadre réglementaire du Québec, ces sols, qui dépassent le critère D du MDDEP, ne pourraient pas être enfouis dans un site d'enfouissement des sols contaminés. La disponibilité des métaux dans l'environnement et le risque potentiel pour l'eau interstitielle et la nappe phréatique ont aussi été démontrés par les essais SPLP. Le TSSG a démontré l'existence d'un potentiel de toxicité pour les humains de ces sols en cas d'ingestion par inhalation de poussières fines (i.e.  $<53 \mu m$ ) de sol, puisque des concentrations élevées en métaux (particulièrement en Pb) peuvent potentiellement être transférées à l'organisme via la digestion. En fait, les sols ont démontré un potentiel de disponibilité des métaux important, relativement aux environnements simulés par les trois tests de lixiviation.

Le principal objectif des essais de traitements des sols était d'établir le potentiel des méthodes de séparation gravimétrique pour le traitement des sols des buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens. Les résultats ont montré que, pour les deux filières de traitement, le jig et la table de Wilfley ont permis de réduire considérablement (jusqu'à 90%) les masses de métaux des fractions granulométriques grossières (0,5-3 mm et 53-500  $\mu m$  pour la première

filière; 1-4 mm et 250 µm-1 mm pour la deuxième filière). La lixiviation chimique et le Kelsey jig sur les fractions fines des deux filières de traitement ont mené à des enlèvements de masses de métaux beaucoup moindres. Dans le cas de la lixiviation chimique, la nature particulière de la contamination peut expliquer ce constat. Par contre, cette méthode pourrait s'avérer efficace pour affiner la décontamination par séparation gravimétrique. Globalement, il a été démontré que les méthodes gravimétriques sont efficaces pour le traitement des sols >53 µm et que de telles méthodes ont permis de respecter le critère D de 5 000 mg/kg pour le Pb pour 3 sols sur les 4 traités (Wainwright, Shilo et Valcartier; voir tableaux 1.15 et 1.16), ce qui permet de diminuer le coût de gestion de ces sols, en évitant l'enfouissement dans des sites pour déchets dangereux. En fait, en tenant compte des concentrations initiales en Pb très élevées des sols des buttes d'arrêt, le respect du critère commercial C du Québec (1 000 mg/kg) ou industriel du CCME (600 mg/kg) pour le Pb serait probablement impossible à atteindre, peu importe la technique utilisée. Par contre, l'usage des sols dans des buttes d'arrêt dans des sites de tir militaires ne devrait pas être considéré comme industriel ou commercial, puisque les exercices militaires ne constituent pas une activité industrielle ou commerciale. Les sables avec des concentrations en Pb inférieures à 5 000 mg/kg après traitement pourraient être retournés dans les buttes d'arrêt. Le traitement gravimétrique permettrait également de retourner des masses non-négligeables de métaux dans la production industrielle, puisque les concentrés de jig et de table de Wilfley, ainsi que les fractions non-traitées (>4 mm et <53 µm; voir filière de traitement proposée, figure 1.18) pourraient être recyclés. La séparation gravimétrique s'est également avérée efficace dans le traitement du Sb.

Les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn dans l'eau interstitielle de la zone non-saturée de la butte d'arrêt Nicosie et de la butte expérimentale ont démontré que les concentrations en Cu et en Zn sont systématiquement inférieures aux limites pour l'eau potable du MDDEP. Par contre, dans la vaste majorité des cas, le Pb et le Sb ont montré des concentrations supérieures aux critères. Le fait que des concentrations supérieures aux limites de l'eau potable en Pb et en Sb aient été retrouvées à 1,50 m de profondeur dans le lysimètre impact 1,50 de la butte Nicosie indique que les sites où la nappe phréatique est peu profonde seraient

vulnérables. Les solubilités relatives des métaux observées aux sites aux buttes expérimentale et Nicosie montrent une évolution des concentrations (en ordre décroissant de concentration) de Pb>Sb>Cu>Zn à Zn>Sb>Pb>Cu dans le cas de la butte Nicosie. Ceci indiquerait une augmentation des concentrations en Zn en fonction du temps, la butte Nicosie étant polluée depuis beaucoup plus longtemps que la butte expérimentale. Ces résultats indiquent une migration verticale des métaux dans la zone non-saturée et donc que les concentrations en métaux (particulièrement en Pb et en Sb) devrait être suivie de près afin d'éviter une contamination potentielle de la nappe phréatique. Les concentrations en Zn devraient également être suivies, ce métal semble être plus soluble avec le temps. Des mesures comme l'utilisation de couches d'amendements ou de barrières réactives pourraient être envisagées pour limiter la mobilité verticale des métaux dans les buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens. Les charges annuelles qui ont été calculées pour les deux sites ont démontré qu'en termes de masse, une très petite fraction des métaux disponibles dans les buttes de tir est mise en solution dans l'eau interstitielle. Par contre, particulièrement dans le cas de Nicosie, il a été démontré que les métaux sont une source de contamination potentielle de l'eau interstitielle de la zone non-saturée pour une période de temps extrêmement longue (i.e. de l'ordre de milliers d'années), ce qui renforce le fait de devoir procéder au remplacement et au reprofilage périodique des sables des buttes d'arrêt. De plus, chaque balle tirée est responsable en moyenne de 7,5 mg de métaux dissous dans l'eau interstitielle par année (4 mg/an de Sb; 2,5 mg/an de Pb; 0,5 mg/an de Cu et 0,5 mg/an de Zn). La modélisation de l'équilibre chimique effectuée sur les échantillons des lysimètres de la butte Nicosie pour établir la spéciation des métaux dissous dans l'eau interstitielle a montré que le Pb, le Cu et le Zn étaient principalement sous forme de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Ceci démontre que dans l'eau interstitielle d'un sol pauvre en matière organique, ces métaux sont principalement sous leur forme cationique de valence +2, ce qui est en accord avec les résultats de Rooney *et al.* (2007) qui ont souligné que le Pb non-complexé avec de la matière organique était sous forme de  $Pb^{2+}$  dans l'eau interstitielle d'un site de tir à l'arme légère. Des concentrations moins importantes de métaux étaient sous forme de  $PbSO_4$ , de  $CuSO_4$ , de  $ZnSO_4$ , de  $CuOH^+$  et de  $PbOH^+$ . Les résultats de modélisation montrent aussi que le pH de l'eau interstitielle influence beaucoup les concentrations en ions métalliques dissous: les concentrations des

espèces  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  augmentent avec un pH qui diminue, ce qui indique que la solubilité via la formation de complexes solubles est plus importante à des pH alcalin. Le Sb était sous forme de  $\text{SbO}_3$  dans les trois lysimètres, peu importe les variations du pH de l'eau interstitielle.

### **1.8.2. Recommandations et perspectives de recherches**

Cette section présente sous forme de points des recommandations générales et des mesures qui devraient être prises concernant les sols contaminés des buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens, de même que certaines perspectives de recherche.

- Les essais de lixiviation afin de caractériser la disponibilité des métaux des sols montrent qu'il est important de continuer les recherches dans le domaine de la stabilisation et du traitement des sols des buttes d'arrêt des sites de tir militaires canadiens, dans le but de minimiser les impacts environnementaux liés à ces sites, notamment en développant de nouvelles façons de construire les buttes d'arrêt pour minimiser la dispersion dans l'environnement des métaux et les contacts de ces sols avec les militaires sur les bases.
- La réalisation d'une étude de risque pour la santé humaine spécifique qui tiendrait compte du taux et du temps d'exposition des militaires aux sols contaminés des buttes d'arrêt et aux poussières et une étude de risque écotoxicologique contribuerait à augmenter la compréhension des impacts environnementaux potentiels des sites de tir à l'arme légère militaire canadiens.
- Un traitement périodique des sols devrait être envisagé. Les sols des buttes d'arrêt devraient être excavés périodiquement sur une profondeur de 0,5 m et traités. Cette profondeur s'appuie sur le profil des concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn entre la surface et 90 cm qui a démontré que la pollution des sols se limite surtout aux premiers 30 cm sous la surface (voir tableau 1.9). Le fait de traiter les sols de la surface à 50 cm permettrait de garder une certaine marge de sécurité quant à la profondeur atteinte par la contamination.

- Le moment où les sols des buttes d'arrêt devraient être excavés et traités pourrait être déterminé par les concentrations en métaux des sols. En fait, comme le Pb est le métal qui présente les concentrations les plus élevés dans les sols, les concentrations en Pb pourraient être utilisées comme indicateurs. Les critères du CCME sont applicables partout au Canada (en dehors du Québec) et sont déterminés en fonction d'une utilisation agricole, résidentielle (ou pour les parcs), commerciale ou industrielle d'un terrain. L'utilisation de sol dans les buttes d'arrêt des sites de tir militaires est considérée comme industrielle (commerciale pour le Québec). Pour les bases situées en dehors du Québec (Wainwright, Shilo, Gagetown), les sols des buttes d'arrêt devraient être traités lorsque les concentrations des sols en Pb sont supérieures à 600 mg/kg. Au Québec, le critère commercial (C) pour le Pb est de 1 000 mg/kg, donc les sols de la butte de tir de Valcartier devraient théoriquement être traités lorsque les concentrations en Pb sont au-dessus de 1 000 mg/kg. Par contre, il serait peu réaliste de traiter les sols des buttes d'arrêt en fonction de ces critères compte tenu de la grande utilisation des sites de tir, ces critères seraient dépassés très souvent et les sols devraient être traités à intervalles trop rapprochés. Le critère d'enfouissement D du MDDEP du Québec qui correspond à 5 000 mg/kg pour le Pb (5 fois le critère C, voir tableau 1.3) pourrait être utilisé comme valeur seuil. Il est donc recommandé d'utiliser la valeur de 5 000 mg/kg du Pb comme balise à partir de laquelle les sols des buttes d'arrêt pourraient être traités, en utilisant la méthode de traitement proposée à la figure 1.18. Le traitement périodique des sols en fonction de leurs teneurs en métaux contribuerait à diminuer de façon importante la mobilité potentielle des métaux dans la zone non-saturée via le transport par dissolution dans l'eau interstitielle.
- Les concentrations élevées en Pb des sols (14 000 mg/kg à 27 000 mg/kg; tableau 1.5) sur lesquels les essais de traitement par concentration gravimétrique ont été réalisés et les résultats de ces essais permettent conclure que le traitement de sables excavés concentrés à ~5 000 mg/kg de Pb avec le protocole proposé (voir figure 1.18) permettrait d'obtenir des masses non-négligeables de sable avec des concentrations en

Pb (et en Cu, Sb et Zn) qui seraient probablement de l'ordre du critère industriel du CCME ou du critère C du MDDEP. De plus, les métaux des fractions granulométriques non-traitées (i.e., >4 mm et <53 µm) et des concentrés pourraient probablement être recyclés.

- Le seul tamisage des sols à quelques millimètres dans le but d'enlever les balles et les résidus de balles est une mesure peu efficace, du fait que les fractions fines des sols sont très contaminées, et qu'elles ne sont pas enlevées par tamisage. Il a été constaté que les métaux dans les fractions fines des sols étaient fortement disponibles dans les fluides d'extractions des tests de lixiviation. Le traitement des sols par concentration gravimétrique (dont le tamisage constitue la 1<sup>ère</sup> étape) est une méthode beaucoup plus efficace pour l'enlèvement des métaux et dans le protocole proposé, les sols de granulométrie <53 µm seraient retirés, pour être recyclés dans une fonderie.
- Afin de limiter la production de particules fines, les sables utilisés pour confectionner les buttes d'arrêt ne devraient pas être de granulométrie trop fine. En effet, il a été démontré (données non-présentées dans la thèse) que des sables de granulométries fines avaient tendance à créer de plus grandes quantités de fines particules métalliques par abrasion des balles qui percutent dans les casiers d'impact. Des sables commerciaux dont le diamètre moyen des particules est entre 0,5 à 1,5 mm (ex: sables Témisca de grade 20) devraient donc être utilisés.
- Des mesures de protection devraient être prises par le personnel militaire ou civil qui manipule les sols lors d'opérations de tamisage ou de reprofilage des buttes d'arrêt, telles que le port de masques, de gants et de vêtements de protections appropriés.
- La détermination du moment où les sols seront traités devrait également tenir compte de la mobilité potentielle des métaux. Le suivi de la qualité de l'eau interstitielle à l'aide de lysimètres cylindriques dans la zone non-saturée des buttes d'arrêt étant complexe et onéreux, un tel suivi serait difficilement réalisable dans l'ensemble des

250 sites de tir à l'arme légère militaires canadiens. Le potentiel de mobilité des métaux devrait donc être caractérisé à l'aide de tests SPLP qui seraient réalisés parallèlement aux analyses de sols totaux prélevés dans les casiers d'impact.

- La comparaison des concentrations en métaux dans l'eau interstitielle obtenues dans les échantillons des lysimètres cylindriques et des résultats des essais SPLP a démontré que le SPLP a tendance à surestimer les concentrations en métaux dans l'eau interstitielle. Le SPLP demeure néanmoins un essai index qui est un bon indicateur de la disponibilité potentielle des métaux, mais il serait adéquat d'établir une relation entre les concentrations SPLP et les concentrations de l'eau interstitielle des lysimètres cylindriques. Cela permettrait de prédire les concentrations dans l'eau interstitielle des sols avec plus de précision et de manière plus réaliste à partir des concentrations des essais SPLP réalisés en laboratoire, en intégrant un facteur de correction à appliquer, déterminé par une étude statistique. Ainsi, une concentration en métaux seuil d'un lixiviat SPLP à partir de laquelle le sol devrait être traité pourrait être déterminée, sur la base que les concentrations réelle de l'eau interstitielle de la zone non-saturée du sol seraient supérieures aux critères pour l'eau potable.
- Des tests en colonne pourraient également être développés pour évaluer le potentiel de migration verticale des métaux des sols. Ces tests seraient faits avec les sols des buttes d'arrêt et les pH des eaux de pluies mesurés aux différents sites de tir. Ces tests en colonne tiendraient compte de la variabilité des conditions de précipitation d'un site à l'autre, ce qui permettrait d'être plus représentatif que l'essai SPLP.
- Le suivi de la qualité de l'eau interstitielle pourrait également être effectué à l'aide d'une cartouche d'échange cationique, dans laquelle les ions métalliques sont remplacés par des ions  $H^+$ . Les métaux de la cartouche sont récupérés périodiquement par lixiviation acide et les concentrations correspondantes de l'eau interstitielle sont obtenues en fonction du volume d'eau ayant transité dans la cartouche (qui doit être mesuré). Par contre, cela impliquerait l'installation d'un lysimètre enfouis auquel une

telle cartouche doit être reliée. Une cartouche a été testée et les résultats préliminaires ont été assez concluants, mais des modifications devraient être faites au protocole de lixiviation de la cartouche et de mesure du volume d'eau transitant.

- L'essai de différents amendements qui pourraient éventuellement limiter la disponibilité des métaux des sols pour l'eau interstitielle est une autre option à considérer.
  
- Il serait adéquat de classer les sites de tir à l'arme légère militaires canadiens en termes d'impacts potentiels selon les critères suivants:
  - Les concentrations en Pb, Cu, Sb et Zn des sols totaux des buttes d'arrêt.
  - La caractérisation de la profondeur de la nappe phréatique, pour estimer la vulnérabilité de cette dernière à la contamination; de même qu'un suivi de la qualité de la nappe pour les sites où cette dernière est peu profonde (2 m et moins, par exemple).
  - Un suivi du potentiel de disponibilité des métaux pour l'eau interstitielle à l'aide de tests SPLP, qui devraient être faits de façon périodique (sur une base annuelle, par exemple).
  - Un suivi de l'impact potentiel des sols contaminés pour le personnel fréquentant les sites de tir devrait également être fait de façon périodique à l'aide de tests TSSG.

## ***1.9. Références***

Ackermann, S., Gieré, R., Newville, M. et Majzlan, J. (2009). *Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges*. *Sci. Total Environ.* 407, 1669-1682.

Alex-Sol, Institut national de la recherche scientifique (INRS) (1999). *Soil and sediment decontamination by a physical, chemical and biological metal-separation process*. St. Lawrence Technologies data sheets. Environment Canada, Eco-Technology Innovation Section, Montréal, QC, Canada.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Pollution Control Federation (WPCF) (1999). *Standards methods for examination of water and wastewaters*, 20<sup>th</sup> ed. Washington, DC, USA.

American Society for Testing and Material International (ASTM) (2004). *Standard test method for shake extraction of solid waste with water*, Designation: D 3897-85. West Conshohoken, PA, USA.

ART Engineering LCC (2009). *Soil Washing, Soil Decontamination, Soil Cleaning, Sediment Treatment, Soil and Groundwater Remediation Project Experience*. Disponible à: <http://www.art-engineering.com/Projects%20Soil%20Treatment.htm#top>.

Association Française de Normalisation (AFNOR) (1988). *Déchets: Essai de lixivation X31-210*. AFNOR T95J, Paris, France.

Aubertin, M., Bussière, B. et Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des résidus miniers*. Presses Internationales de Polytechnique, Corporation de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal (Québec).

Australian Standards (1997a). 4439.2-1997. *Wastes, sediments and contaminated soils, part 2: Preparation of leachates – Zero headspace procedure.*

Australian Standards (1997b). 4439.3-1997. *Wastes, sediments and contaminated soils, part 3: Preparation of leachates – Bottle leaching procedure.*

Bannon, D.I., Drexler, J.W., Fent, G.M., Casteel, S.W., Hunter, P.J., Brattin, W.J. et Major, M.A. (2009). *Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability.* Environ. Sci. Technol. 43, 9071-9076.

Bennett, J.R., Kaufman, C.A., Koch, I., Sova, J., et Reimer, K.J. (2007). *Ecological risk assessment of lead contamination at rifle and pistol ranges using techniques to account for site characteristics.* Sci. Total Environ. 374, 91-101.

Bricka, R.M., Rivera, Y.B. et Deliman, P.N. (1998). *Vertical migration potential of metal contaminants at small arms firing ranges, Camp Edward military reservation, Massachusetts.* U.S. Army Corps of Engineers. Waterways Experiment Station. Document prepared for Massachusetts Military Reservation. 93 pages plus annexes.

Bruell, R., Nikolaidis, N.P. et Long, R.P. (1999). *Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil.* Environ. Eng. Sci. 16, 403-414.

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 abandonnés. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda (Québec).

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (2007). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine – tableaux sommaires, mis à jour*, in: *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, Winnipeg, Canada.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (1999a). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead*. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (1999b). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Copper*. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (1999c). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Zinc*. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.

Cao, X. et D. Dermatas (2008). *Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing lead leachability in contaminated shooting range soils*. Environ. Monit. Assess. 139, 1-13.

Cao, X., Ma, L.Q., Hardison Jr, D.W. et Harris W.G. (2003a). *Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges*. J. Environ. Qual. 32, 526-534.

Cao, X., Ma, L.Q., Hardison Jr, D.W. et Harris, W.G. (2003b). *Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA*. Sci. Total Environ. 307, 179-189.

Casteel, S. W., Weis, C. P., Henningsen, G. M. et Brattin, W. J. (2006). *Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using young swine*. Environ. Health. Perspect. 114, 1162-1171.

Chen, M., Daroub, S.H., Ma, L.Q., Harris, W.G. et Cao, X. (2002). *Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA*. Soil Sediment Contam. 11, 1-17.

Clausen, J. et Korte, N. (2009). *The distribution of metals in soils and pore water at three U.S. military training facilities*. Soil Sediment Contam. 18, 546-563.

CRC (1988). *Handbook of Chemistry and Physics*. 68<sup>ième</sup> édition. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. page B208.

Darling C.T.R. et Thomas, V.G. (2003). *The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water*. Sci. Total Environ. 313, 235-243.

Davies, B.E. (1995). *Lead in: Heavy metals in soil*, B.J. Alloway, ed., Blackie Academic and Professional, London, UK, 206-223.

Davydova, S. (2005). *Heavy metal as toxicants in big cities*. Microchem. J. 79, 133-136.

Dermatas, D., Menounou, M., Dadachov, M., Dutko, P., Shen, G., Xu, X., et Tsaneva, V. (2006). *Lead leachability in firing range soil*. Environ. Eng. Sci. 23, 88-101.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. et Richer-Lafèche, M. (2008a). *Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications*. J. Hazard. Mater. 152, 1-31.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., et Richer-Lafèche, M. (2008b). *Metal-contaminated soils remediation practices and treatment technologies*. Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage. 12, 188-209.

Djedidi, Z., Drogui, P., Ben Cheikh, R., Mercier, G. et Blais, J.F. (2005). *Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery*. J. Environ. Eng. (ASCE) 131, 305-314.

Drexler, J. W. et Brattin, W. J. (2007). *An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: with validation*. Hum. Ecol. Risk. Assess. 13, 383-401.

Dungan R.S. and Dees, N.H. (2009). *The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands*. J. Environ. Manage. 90, 539-548.

Electronic Code of Federal Regulations (2008), *Title 40: Protection of Environment. Part 266–Standards for the management of specific hazardous wastes and specific types of hazardous waste management facilities*, appendix VII to part 266–health-based limits for exclusion of waste-derived residues. Available at:

<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=7db35ea09fe1a6fe19b33c93ae76dd03&rgn=div5&view=text&node=40:26.0.1.1.1&idno=40#40:26.0.1.1.1.9.27.23.7>.

Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) (1997). *Joint Small Arms Range Remediation, Cost and Performance Report*, USDOD, Arlington, VA.

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). (2007a). *Remediation technologies screening matrix and reference guides, version 4.0*. Disponible à: [http://www.frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html).

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). (2007b). *The table 3-8 completed projects: Ex situ physical /chemical treatment for soil, sediment, sludge*. Disponible à: [http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3\\_8\\_nfr.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3_8_nfr.html).

Gallego, S.M., Benavides, M.P. et Tomaro, M.L (1996). *Effect of heavy metal ion excess on sunflower leaves: evidence for involvement of oxidative stress*. Plant Sci. 121, 151-159.

German Institute for Standardization (GIS) DIN 38414-4 (1984). *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of leachability by water (S4)*.

Gill, C.B. (1991). *Materials Benefication*. Springer-Verlag. New-York, USA. p. 245.

Girouard, G. (1996). *Développement technologique en assainissement de sols et les marchés potentiels*. Conférence présentée aux Assises AQTE/ AESEQ, le 10 avril 1996, St-Hyacinthe, Québec, Canada.

Goldhaber, S.B. (2003). *Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity*. Regul. Toxicol. Pharm. 38, 232-242.

Gosselin, A., Blackburn, D. et Bergeron, M. (1999). *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques*. Section Éco-innovation technologique. Programme de développement et de démonstration technologiques. Direction de la Protection de l'Environnement. Environnement Canada. 134 pages.

Grice, J.D., Nickel, E.H. et Gault, R.A. (1991). *Ashburtonite, a new bicarbonate-silicate mineral from Ashburton Downs, Western Australia: Description and structure determination*. Am. Mineral. 76, 1701-1707.

Hardison Jr., D.W., Ma, L.Q., Luongo, T. et Harris, W.G. (2004). *Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering*. Sci. Total Environ. 328, 175-183.

Hansbo, S. (1975). *Jordmateriallära*. Almqvist and Wiksell Förlag AB, Stockholm, Sweden

Hettiarachchi, G. M., et Pierzynski, G.M. (2004). *Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review*. Environ. Prog. 23, 78-93.

Hintikka, V., Parvinen, P., Stén, P., Laukkanen, J. et Leppinen, J. (2001). *Remediation of soils contaminated by lead and copper-containing rifle bullets*. Geological Survey of Finland, 32, 151–157.

Holtz, R.D. et Kovacs, W.D. (1981). *An introduction to geotechnical engineering*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA.

Honders, A., Maas, Th. et Gadella, J.M. (2009). *Ex-situ treatment of contaminated soil – the Dutch Experience. Service Center Ground (SCG)*. The Netherlands. Disponible à : <http://www.scg.nl/SCG/files/treatment.pdf>.

International Agency for Research on Cancer (1989). IARC Monograph 47, Lyon, France.

Johnson, C.A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P. et Wenger, C. (2005). *Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges*. J. Environ. Qual. 34, 248-254.

Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) (2003). *Characterization and Remediation of Soils at Closed Small Arms Firing Ranges*, Technical/Regulatory Guidelines, Washington, DC.

Jones, T.A. et Erasmus, W. (2006). *Efficient enhanced gravity recovery of zircon using the Kelsey centrifugal jig*. The South African Institute of Mining and Metallurgy. DMS and gravity concentration operations and technology in South Africa. W. Dworzanowski, éditeur. Johannesburg. 87-108.

Kelly, E.G. et Spottishwood, D.J. (1982). *Introduction to Mineral Processing*. John Wiley & Sons. New York, USA. Page 479.

Knox, R.C., Sabatini, D.A. et Canter, L.W. (1993). *Subsurface transport and fate processes*. Lewis Publisher. Boca Raton, Florida, USA.

Lin, Z. (1996). *Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden*. Environ. Geol. 27, 370-375.

Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U. et Herbert, R. (1995). *The chemical and mineralogical behavior of Pb in shooting range soils from central Sweden*. Environ. Pollut. 89, pp. 303-309.

Link, W.F. (1965). *Solubility and metal-organic compounds*. Volume 1, 4<sup>ième</sup> édition. American Chemical Society 9. 14 pages.

Mann, M.J. (1999). *Full-scale and pilot-scale soil washing*. J. Hazard. Mater. 66, 119-136.

Manninen, S. et Tanskanen, N. (1993). *Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 24, 410-414.

Marino, M.A., Brica, R.M. et Neale C.N. (1997). *Heavy metal soil remediation; the effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process*. Environ. Prog. 16, 208-214.

Matthess, G. (1984). *Unsaturated zone pollution by heavy metals* In *Pollutants in porous media – The unsaturated zone between soil surface and groundwater* (chapter 6). B. Yaron, G. Dagan & J. Goldshmid (editors). Ecological studies 47. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 296 pages.

Mattigod, S.V., Sposito, G. et Page, A.L. (1981). *Factors affecting the solubilities of trace metals in soils*. In *Chemistry in the soil environment*. D.E. Baker (editor). ASA Special Publication No. 40. American Society of Agronomy. Madison, WI, USA.

McLean, J.E. et Bledsoe, B.E. (1992). *Behavior of metals in soils. Ground water issue*. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. 25 pages.

Mellor, A. et McCartney, C. (1994). *The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England Soil*. Soil Use Manag.10, 124-129.

Mercier, G., Blais, J-F. et Chartier, M. (2007). *Décontamination à l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par des procédés miniers et lixiviation chimique*, J. Environ. Eng. Sci. 6, 53-64.

Mercier, G., Duchesne, J. et Carles-Gibergues, A (2002a). *A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead*. Environ. Pollut. 118, 285-296.

Mercier, G., Duchesne, J. et Blackburn, D. (2002b). *Mineral processing technology followed by chemical leaching to remove mobile metals from contaminated soils*. Water Air Soil Pollut. 135, 105-130.

Mercier, G. (2000). *Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Québec, Canada. 277 pages.

Mercier, G., Chartier, M. et Couillard, D. (1996). *Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments*. Water Res. 30, 2452-2464.

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) (1999), *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Les Publications du Québec, Québec city, Canada.

Murray, K., Bazzi, A., Carter, C., Ehlert, A., Harris A., Kopec, M., Richardson, J. et Sokol, H. (1997). *Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range*. J. Soil Contam. 6, 79-93.

Neale, C.N., Bricka, R.M. et Chao, A.C. (1997). *Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils*. Environmental Progress 16, 274-280.

Nedwed, T. et Clifford, D.A. (2000). *Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high concentration chloride solutions*. Environ. Prog. 19, 197-206.

Netherlands Standardization Institute (NSI) NEN 7341 (1995a). *Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of availability of inorganic compounds for leaching*, 1st ed., Delft, Netherlands.

Netherlands Standardization Institute (NSI) NEN 7349 (1995b). *Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the cascade test*. 1st ed., Delft, Netherlands.

North Atlantic Treaty Organization's Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS). (1998). *Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater*. Pilot Study, Phase II final report No. 219. Brussels, Belgium.

Prasad, K.V.S.K, Paradha Saradhi, P. et Sharmila, P. (1999). *Concerted action of antioxidant enzymes and curtailed growth under zinc toxicity in Brassica juncea*. Environ. Exp. Bot. 42, 1-10.

Rais, D., Nowack, B., Schulin, R. et Luster, J. (2006). *Sorption of trace metals by standards and micro suction cups in the absence and presence of dissolved organic carbon*. J. Environ. Qual. 35, 50-60.

Rikers, R.A., Rem, P., Dalrnijn, W.L. et Honders A. (1998). *Characterization of heavy metals in soil by high gradient magnetic separator*. J. Soil Contam. 7, 163-190.

Rooney, C.P., McLaren, R.G. et Condron, L.M. (2007). *Control of lead solubility in soil with lead shot: Effect of soil pH*. Environ. Pollut. 147, 149-157.

Rooney, C.P., McLaren, R.G. et Cresswell, R.J. (1999). *Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot*. Water Air Soil Pollut. 116, 535-548.

Ruby, M.Y., Davis, A. et Nicholson, A. (1994): *In situ formation of lead phosphate in soils as a method to immobilize lead*. Environ. Sci. Technol. 28. 646-654.

Sauvé, S., McBride, M.B. et Hendershot, W.H. (1997). *Speciation of lead in contaminated soils*. Environ. Pollut. 98, 149-155.

Schwartz, J., Landrigan, P.J., Feldman, R.G., Silbergeld, E.K. Baker, E.L. et Von Lindern I.H. (1988). *Threshold effect in lead-induced peripheral neuropathy*. J. Pediatr. 112, 12-17.

Smith, R.M. et Martell, A.G. (1976). *Critical stability constants, Inorganic Complexes, Vol. 4*, Plenum Press, New York, USA.

Stansley, W. et Roscoe, D.E. (1996). *The uptake and effects of lead in small mammals and frogs at a trap and skeet range*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 30, 220-226.

Steele, M.C et Pichtel, I. (1998) *Ex-situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants*. J. Environ. Eng. (ASCE) 124, 639-645.

Streit, B. (1991). *Lexikon Ökotoxikologie*, Chemie Verlag, Weilheim, Germany.

Suthersan, S.S. (1999). *Contaminant characteristics and partitioning* In *Remediation engineering design concepts* (chapter 2). Taylor Francis CRC press. Newtown, Pennsylvania, USA. 384 pages.

Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan, Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research. Center for Deep Geological Environments.

Tanner, M.S. (1998). *Role of copper in Indian childhood cirrhosis*, *AJCN* 67, 1074S–1081S.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M. (1979). *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. *Anal. Chem.* 51. 844-851.

Thorbjornsen, K. et Myers, J. (2007). *Identification of metals contamination in firing-range soil using geochemical correlation evaluation*. *Soil Sediment Contam.* 16. 337-349.

Townsend, T., Dubey, B. et Tolaymat, T. (2006). *Interpretation of synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) results for assessing risk to groundwater from land-applied granular waste*. *Environ. Eng. Sci.* 23, 239-251.

Townsend, T., Jang, Y.C. et Tolaymat, T. (2003). *A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making*, report #03-01(A). Prepared for the Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. University of Florida, Gainesville, FL, USA.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2007). *Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human Health Risk Assessment*. Washington, DC, 2007; Disponible à:

[http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf).

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2006). *Estimation of Relative Bioavailability of Lead in Soil and Soil- Like Materials Using In Vivo and In Vitro Methods*. Washington, DC. Disponible à:

[http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/lead\\_tsd\\_main.pdf](http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/lead_tsd_main.pdf).

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) test method 1310B (2004). *Extraction procedure (EP) Toxicity test method and structural integrity test, test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods*. Disponible à:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1310b.pdf>.

U.S. Environmental Protection Agency. (2000). *Innovative remediation technologies: Field-scale demonstration projects in North America, 2<sup>nd</sup> edition*. EPA/542/B/00/004. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency. (1995a). *BESCORP Soil Washing System for Lead Battery Site Treatment*. Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/503. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

U.S. Environmental Protection Agency. (1995b). *Bergman USA soil sediment washing technology*. Applications Analysis Report, EPA/540/AR-92/075. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

U.S. Environmental Protection Agency. (1995c). *Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites*, EPA/540/R-95/512. Office of Research and Development, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) test method 1312 (1994). *Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods*. Disponible à:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf>.

U.S. Environmental Protection Agency. (1993). *Toronto Harbour Commissioners (THC) Soil Recycle Treatment Train, Applications Analysis Report*, EPA/540/AR-93/517, Risk Reduction Engineering Laboratory. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) test method 1311 (1992). *Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods*. Disponible à:

<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>.

Van Benschoten, J.E., Matsumoto et M.R. Young, W.H. (1997). *Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils*. J. Environ. Eng. (ASCE) 123, 217-224.

Vantelon, D., Lanzirrotti, A., Scheinost, A.C., et Kretzschmar, R. (2005). *Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-X-ray fluorescence and absorption spectroscopy*. Environ. Sci. Technol. 39, 4808-4815.

Wasay, S.A., Bamngton, S.F. et Tokunaga, S. (1998). *Remediation of soil polluted by heavy metals using salts or organic acids and chelating agents*. Environ. Tech. 19, 369-380.

Weiss, N.L., ed. (1985). *SME Mineral Processing Handbook, Vol.1*. Society of Mining Engineers, New York, USA.

Wills, B.A. (1988). *Mineral Processing Technology*., 4ième édition. Oxford Pergamon Press. 855 pages.

Yakubovich, O.V., Massa, W. et Chukanov, N.V. (2008). *Crystal structure of britvinite  $[Pb_7(OH)_3F(BO_3)_2(CO_3)][Mg_{4.5}(OH)_3(Si_5O_{14})]$ : A new layered silicate with an original type of silicon-oxygen networks*. Crystallogr. Rep. 53, 206-215.

Xintaras, C. (1992). Analysis paper : Impact of lead contaminated soil on public health. Published by the US. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia, U.S.A.



**Chapitre 2. Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges**

Article soumis à *Environmental Technology* le 24 mars 2010, accepté le 22 juillet 2010.

Auteurs: Mathieu Laporte-Saumure, Richard Martel et Guy Mercier



## 2.1. Résumé

Les sols des buttes d'arrêt de sites de tir à l'arme légère (STAL) provenant de quatre Bases des Forces Canadiennes (BFC) ont été caractérisés selon différents aspects: les concentrations des sols en Cu, Pb, Sb et Zn, la distribution granulométrique, leur minéralogie, la distribution verticale en profondeur de la contamination (BFC 3), en plus d'une caractérisation au microscope électronique à balayage (SEM-EDS). La disponibilité des métaux dans les sols a également été évaluée à l'aide de trois tests de lixiviation: le *toxicity characteristics leaching procedure* (TCLP), qui représente le lixiviat d'un site d'enfouissement sanitaire; le *synthetic precipitation leaching procedure* (SPLP) qui représente des conditions de terrain; et le test de simulation du suc gastrique (TSSG), qui représente le lixiviat de l'estomac humain au cours du processus de digestion, donc le transfert potentiel de métaux dans l'organisme en cas d'ingestion de sols. Les analyses de sols et des extraits de tests de lixiviation ont été réalisés à l'aide d'un appareil *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES). Les résultats ont montrés des concentrations maximales en métaux des sols totaux de 27 100 mg Pb/kg, de 7 720 mg/kg Cu/kg, de 1080 mg Zn/kg et de 570 mg Sb /kg. L'étude des sols au SEM-EDS a montré la présence de quantités significatives de carbonates de Pb résultant de l'altération des particules initiales de Pb métallique. L'évaluation de la disponibilité des métaux à l'aide des tests de lixiviation a démontré que les critères du TCLP pour le Pb et le Sb ont été dépassés. Pour le SPLP et le TSSG, les critères de l'eau potable du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) ont été dépassés pour le Pb et le Sb. La caractérisation de la disponibilité des métaux montre que les buttes d'arrêt des SATL posent un risque potentiel pour l'environnement, l'eau souterraine et les humains, ce qui devrait influencer la gestion de ces sols afin de minimiser la dispersion potentielle des métaux dans l'environnement.



## **2.2. Abstract**

Backstop soils of four Canadian Force Bases (CFBs) small arms firing ranges (SAFRs) were characterized in terms of their total soil Cu, Pb, Sb and Zn concentrations, grain size distribution, mineralogy, chemical properties, vertical in-depth contamination distribution (CFB 3), and scanning electron microscope (SEM-EDS) characterization. Metal availability from the soils was evaluated with three leaching tests: the toxicity characteristics leaching procedure (TCLP), representing a landfill leachate; the synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), representing field conditions; and the gastric juice simulation test (GJST), representing the leachate of the human stomach during the digestive process and therefore, the potential metal transfer to humans in the case of soil ingestion. Soils and leaching tests extracts metal analyses were conducted with an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) instrument. Total soil results showed maximal concentrations of 27 100 mg/kg for Pb, 7 720 mg/kg for Cu, 1 080 mg/kg for Zn, and 570 mg/kg for Sb. SEM-EDS showed significant amounts of Pb-carbonates, which resulted from the alteration of the initial metallic Pb particles. Metal availability evaluation with the leaching tests showed that TCLP Pb and Sb thresholds were exceeded. For the SPLP and the GJST, the Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) of Québec drinking water thresholds were exceeded by Pb and Sb. The metal availability assessment showed that SAFR backstop soils may pose a potential risk to the environment, groundwater and humans, and affect the management of such soils in order to minimize potential metal dispersion in the environment.

**Keywords:** Contaminated soils; metal availability; TCLP; SPLP; GJST



### **2.3. Introduction**

Small arms firing ranges (SAFRs) are known to be an important source of Pb pollution (Murray *et al.*, 1997). Several studies have demonstrated that SAFRs, whether used for recreational or military activities, are sources of Pb pollution. In the U.S.A. alone, 80 000 tons/year of Pb are used in the production of small arms bullets (USEPA, 2001). A significant portion of this Pb will eventually contaminate the soils of the many SAFRs located in the U.S.A. Contamination is usually concentrated in the backstop of SAFRs, where the bullets impact. Total soil Pb maximal concentrations up to 97 600 mg/kg were reported in different studies (e.g., Manninen and Tanskanen, 1993; Mellor and McCartney, 1994; Stansley and Roscoe, 1996; Murray *et al.*, 1997; Rooney *et al.*, 1999; Clausen and Korte, 2009). In other studies, Lin *et al.* (1995), Lin (1996), and Cao *et al.* (2003a) investigated the corrosion crusts that develop on Pb particles in backstop soils. Results showed that metallic Pb in the backstop soils is transformed to lead oxides, lead carbonates, lead sulfates, and lead phosphates, as a consequence of weathering. Identification of the secondary mineral phases of Pb (i.e., Pb-minerals developed by weathering) in the soil is important, since these phases control the potential mobility of Pb in the soil pore water and potentially in the water table (Lin, 1996). Hardison *et al.* (2004) highlighted that bullets undergo abrasion as they enter the backstop soil, forming fine particles of metallic Pb, which can be rapidly transformed into more soluble products than the initial metallic Pb.

In Canada, hundreds of SAFR are located in the Canadian Force Bases (CFBs) across the country. In Canadian military SAFR, 5.56 mm calibre bullets are most often used, and these consist of a Pb-Sb core (approximately 95% of the bullet), and a Cu-Zn jacket (approximately 5% of the bullet). The core has a Pb/Sb ratio of 98/2, and the jacket Cu/Zn ratio is 90/10, which leads to bullet compositions of 93.1% Pb, 1.9% Sb, 4.5% Cu, and 0.5% Zn. Thus, Canadian military SAFRs are a potential source of Pb, Sb, Cu and Zn pollution. Most studies on SAFR soils were done on firing ranges in the U.S.A. (e.g., Chen *et al.*, 2002; Cao *et al.*, 2003b; Clausen and Korte, 2009) or in Europe (e.g., Manninen and Tanskanen, 1993; Mellor and McCartney, 1994; Lin, 1996; Ackermann *et al.*, 2009). Even though some studies of

Canadian SAFRs were published (e.g., Darling and Thomas, 2003; Bennett *et al.*, 2007), to our knowledge, no previous studies that specifically dealt with Canadian military SAFRs have been published. Evaluating Pb, Sb, Cu and Zn availability in SAFR soils is important, since lead has degenerative effects on the human nervous system (Schwartz *et al.*, 1988; Davies, 1995; CCME, 1999a; Hardison *et al.*, 2004). Davies (1995) has also shown a direct correlation between soil and dust Pb concentrations, and Pb levels in human blood. Antimony may pose threats to human health (Ackermann *et al.*, 2009), and is identified as a potential carcinogenic substance by the International Agency for Research on Cancer (IARC, 1989); ingestion of Sb compounds can lead to digestive system irritation, and fertility problems in women (Streit, 1991). Copper and Zn are essential trace elements for humans (Goldhaber, 2003), but at certain levels can become toxic to humans and plants. High levels of Cu in the body can cause diarrhoea and liver damage to humans, and Zn has been reported to cause gastrointestinal irritation and vomiting (Tanner, 1998; Goldhaber, 2003). Both Cu and Zn at high levels harm most plants by inhibiting their growth (Gallego *et al.*, 1996; Prasad *et al.*, 1999; CCME, 1999b, 1999c).

Metal availability from metal-contaminated soils may be assessed by several leaching tests. The Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP; USEPA test method 1311, 1992), the Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP; USEPA test method 1312, 1994), and the Extraction Procedure (EP) Toxicity Test (USEPA, test method 1310B, 2004) are some of the most commonly used leaching tests in the U.S.A. Other leaching tests, such as the water test (ASTM, 2004) can also be used (Dungan and Dees, 2009). In Australia, other leaching tests such as the Australian Standards AS 4439.2-1997 and AS 4439.3-1997 are used (Australian Standard, 1997a, 1997b; Halim *et al.*, 2005). In Europe, several regulatory leaching tests such as the DIN 38414 S4 batch test (GIS, 1984) are used in Germany, the AFNOR X 31-210 batch test (AFNOR, 1988) in France, the NEN 7341 (NSI, 1995a) and the NEN 7349 (NSI, 1995b) in the Netherlands (Townsend *et al.*, 2003). These leaching tests are used to define regulatory limits for waste disposal. Failure to pass the tests means that the waste is considered hazardous, and has to be stabilized (Halim *et al.*, 2005) or treated prior to

disposal, or has to be disposed in specific sites, which are able to accept such hazardous waste (e.g., the Stablex facility in Blainville, Québec, Canada).

This study focuses on the characterization of backstop soils of SAFRs from four CFBs located in Alberta (CFB 1), Manitoba (CFB 2), Québec (CFB 3) and New Brunswick (CFB 4). The objectives are: (1) to characterize the backstop soils, and (2) to use leaching tests to assess metal availability from these soils. Backstop soil characterization (objective 1) includes quantification of total soil Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations in the SAFR backstop soils, grain size distribution and metal contents of different soil size fractions (SFs), soil mineralogy (in X-ray diffractometry), chemical properties, vertical in-depth contamination distribution in CFB 3 SAFR backstop, and scanning electron microscope (SEM-EDS) characterization. SAFR backstop soils metal availability (objective 2) was assessed with three leaching tests, each representing a specific medium, and addressing a problem regarding SAFR backstop soils. The TCLP simulates a domestic landfill leachate and provides insight into whether the soils can be used as soil layers on, or disposed of in, domestic landfills; the SPLP simulates an acid rain leachate and provides insight into whether the metals have mobility potential in the unsaturated zone, and the potential risk to groundwater in field conditions; and the Gastric Juice Simulation Test (GJST; Mercier *et al.*, 2002) simulates the leachate of the human stomach in the digestive process, and provides insight regarding the potential transfer of metals from the soils to the human body in the case of ingestion of contaminated soil particles through wind dispersed dust inhalation. Even though the TCLP and SPLP were used in several studies on SAFR soils (e.g., Bruell *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2002; Cao *et al.*, 2003a, 2003b; Hardison *et al.*, 2004; Townsend *et al.*, 2006; Dermatas *et al.*, 2006; Cao and Dermatas, 2008), the potential hazards of SAFR soils to humans was rarely examined. Recently, Bannon *et al.* (2009) assessed Pb oral bioavailability with *in vivo* and *in vitro* methods, and concluded that risk assessment and/or remediation of SAFR should assume a high relative bioavailability of Pb in the SAFR soils; highlighting the importance of assessing the potential risk to humans of SAFR soils with a test like the GJST when performing a metal availability evaluation on such soils. In this study, the TCLP, the SPLP,

and the GJST for each SAFR backstop soil were done on four SFs to assess particle size influence in the leaching process.

## ***2.4. Materials and methods***

### **2.4.1. Physicochemical analyses**

In order to quantify the Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations in the SAFR backstop soils, composite samples were taken from the impact compartments of the most-used firing lanes in the case of CFBs 1, 3 and 4, and from all impact compartments at CFB 2. This was done in order to take the worst-case scenario in terms of metal pollution, into consideration. Impact compartments are sub-divisions of the backstop berm. They are rectangular-shaped 3 m by 4 m structures delimited by wooden boards («2 by 6 inches») and correspond to «bullet pockets». Each shooting lane has its impact compartment, in which the majority of the bullets impact. In the case of CFB 2 SAFR, all impact compartments were sampled, since no firing lanes were used more than others at that site. At SAFRs 1 and 4, the composite samples consisted of 100 sub-samples from the 0 to 30 cm depth interval, and of 200 sub-samples at SAFRs 2 and 3; which lead to obtain two ~40 kg samples of each SAFR backstop. The two ~40 kg buckets were mixed together and homogenized (on plastic tarps) to obtain ~80 kg samples. After homogenization, the ~80 kg samples were put back into the two buckets, and representative 2 kg samples of each SAFR backstop were taken (1 kg in each bucket). To ensure representativeness of the 1 kg samples, soils from the top, middle, and bottom of the buckets were carefully taken. The 2 kg samples were dried out at 105°C for approximately 24 hours and sieved into four SFs (>2 mm, 0.5-2 mm, 53-500 µm, <53 µm) in order to establish their grain size distribution, and to quantify the metal contents in each SF. Bullets were removed from the <2 mm SF before the analyses. These specific SFs were selected in order to perform remediation assays on the SAFR soils. The results of these assays were published in Laporte-Saumure *et al.* (2010a). For the analyses, representative samples of all four SFs were pulverized with a Bleuler Mill shatter-box crusher. These samples were obtained by passing the soils of each SF through a sample splitter until approximate masses of 30 to 40 g were obtained. After crushing, the samples of each SF were digested (total) as follows: 10 mL of concentrated trace metal HNO<sub>3</sub> were added to ~0.5 g masses of soils at an approximate

temperature of 100 to 140°C (reaction time of 1 hour). Then, 4 mL of concentrated HClO<sub>4</sub> were added at the same temperature (reaction time of 1 to 2 hours). After cooling down for 10 to 15 minutes, 10 mL of 48% concentrated HF were added to the samples at room temperature for a reaction time of 12 to 16 hours, to complete the digestion. 2.5 mL of concentrated trace metal HCl were then added while heating to recuperate any solids that would be left. The liquid volume was then completed to 50 ml with ultra-pure water. The total digestion protocol is slightly modified from the protocol described in APHA, AWWA, and WPCF (1999). Metal concentrations were then quantified with a Varian Vista Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) instrument. To ensure that there was no contamination from one sample to the other, some quartz (SiO<sub>2</sub>) was crushed twice after each sample pulverization. Several quartz powders were analysed, and their metal concentrations were extremely low relative to the soil concentrations (100 to 1 000 times lower).

To establish the major minerals found in the SAFR backstop soils, samples of each CFB were passed through a Siemens D-5000 X-ray diffractometer. Two-theta values from 5° to 80° with a step size of 0.02° and 1.2 seconds count time were used to conduct the analyses. The chemical properties evaluated in this study were the total carbon contents, the organic and inorganic carbon contents, and the pH. Carbon was quantified using a Leco CHNS-932 analyser, on pulverized samples of all SFs of each of the SAFR backstop soils. The total carbon and the organic carbon contents were quantified with the Leco analyser, and the inorganic carbon was calculated from the difference between total and organic carbon. First, the total carbon was quantified, and then the soil was washed out with 0.1 N sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), to remove inorganic carbon. The soil was then reanalysed for total organic carbon content. Total inorganic carbon was then quantified, assuming it was the difference between the two analyses. Soil pH was measured on 1:2 soils/distilled water ratios, using a Fisher Scientific AR 25 Dual Channel pH/ion meter.

#### **2.4.2. Vertical extent of the contamination of SAFR 3 backstop soil**

The backstop of SAFR 3 was sampled in four depth intervals (0 to 15 cm, 15 to 30 cm, 30 to 50 cm and 50 to 90 cm), in order to establish a vertical profile of the metal contamination.

SAFR 3 was chosen for this part of the study because of accessibility reasons (i.e., the closest site geographically). Sampling was done with the aid of a manual auger (20 cm height; 5 cm diameter), which was rinsed with distilled water and hydrochloric acid (HCl, 10% concentrated) after each sampling event. Two to three sub-samples from each depth interval were taken in the 15 impact compartments of the backstop, which provided 30 to 40 composite sub-samples, representative of each depth interval. The samples of each depth interval were passed through a sample splitter until approximate masses 30 to 40 g were obtained, which were crushed and analysed following the procedure described in section 2.4.1.

#### **2.4.3. SEM-EDS soil characterization**

The SEM (Carl Zeiss, model EVO 50) was used to determine the chemical form of the metallic particles in the backstop soils. Thin sections of soils from the four SF of all SAFRs (total of 16 thin sections) were examined. Thin sections were prepared as follows: approximately 5 g of soils was put in epoxy, glued on a glass plate after drying out, and polished to a thickness of 30  $\mu\text{m}$ . Thin sections were observed in backscattered electron mode, to appreciate the density variations between the mineral phases, which depends on the atomic weight of each mineral phase, allowing the identification of dense metal-bearing particles. Major elements present in metal-bearing phases identified can be obtained using X-ray energy dispersive spectrometry (EDS; Oxford Instruments model Inca X-sight EDS detector), which is coupled with the SEM. The EDS is a semi-quantitative method of analysis that produces specific spectra of each chemical element found in a given mineral phase from the electronic signals emitted by the SEM. Unlike X-ray diffraction, specific mineral species cannot be identified with the EDS. Still, it is a useful tool that provides a good indication of the nature and proportions of the metallic phases present in contaminated soils, and helps to perform a comprehensive characterization of metal contamination. In this study, the EDS was used to do point scans. Dahlin *et al.* (2002) highlighted the importance of solid speciation (chemical form) of the metallic phases in the characterization of heavy metal-contaminated soils, since it not only governs metal mobility and extractability (and plant availability), but also the effectiveness of contaminated soil remediation efforts. In terms of mineral processing technologies (physical separation), the liberation degree of the metallic phases (i.e. if they are

carried by, or adsorbed on soil particles) is particularly important (Dermont *et al.*, 2008; Laporte-Saumure *et al.*, 2010a). SEM has been used in many studies to establish the solid phase speciation of heavy metal-contaminated soils (Yarlagadda *et al.*, 1995; Mercier *et al.*, 2001; Dahlin *et al.*, 2002; Jensen *et al.*, 2006). Four major features were taken into account for the SEM-EDS study: (1) the relative abundance (%) of each of the metallic phases identified; (2) the mean surface proportion (%) of Cu, Pb, Sb, or Zn occupying the surface of a metallic phase (100% meaning that a particle is only occupied by metals, and that there are no metal-carrying phases, i.e., that the liberation degree is 100%); (3) the metal-carrying phases (if applicable); and (4) the mean diameter of the metallic particles (mm). Note that the relative proportions of metallic phases correspond to the proportion of a given metal particle (e.g., Pb with C and O) relative to the total number (n) of Cu, Pb, Sb and Zn particles observed and analysed by SEM-EDS.

#### **2.4.4. Leaching tests**

Three different leaching tests were used to establish soil metal availability on the four SFs of each SAFR: the TCLP, the SPLP and the GJST. The TCLP extractant fluid was a buffered solution of pH 4.93 obtained by mixing 5.7 ml of glacial acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) with 63.4 ml of 1 N sodium hydroxide (NaOH) and 1 L of distilled water. The SPLP extractant was an unbuffered solution made by adjusting 1 L of distilled water to pH 4.20 with a 60/40 ratio mix of concentrated sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) and  $\text{HNO}_3$ . The TCLP and the SPLP were done with 1:20 soil/extractant ratios (in this case, 50 g of soil for 1 L of extractant), and the soil was mixed for 18 ( $\pm 2$ ) hours in a heads-up, heads-down rotary mixer. After required reaction time was reached, resulting solutions were filtered (with GFF fiberglass filters), acidified (5% v/v with concentrated  $\text{HNO}_3$ ), and analysed with a Varian Vista ICP-AES. The GJST extraction fluid was a solution of 0.75 ml glacial  $\text{CH}_3\text{COOH}$  for 1 L of distilled water (Mercier *et al.*, 2002). Five grams of soil were placed in 100 ml (L/S ratio of 20) of solution and agitated for 160 minutes, at a constant temperature of approximately 37°C. During this period, the pH was adjusted to 4 (with concentrated HCl) after 40 minutes, to 2.5 after 80 minutes, and to 2 after 120 minutes. These pH variations simulate those of the stomach in the process of digestion. The solution obtained was then filtered (with GFF fiberglass filters), acidified (5% v/v with concentrated  $\text{HNO}_3$ ), and analysed with a Varian Vista ICP-AES.

In this study, TCLP leached concentrations were compared to the USEPA TCLP Pb and Sb thresholds of 5 mg/L and 1 mg/L, respectively (Electronic Code of Federal Regulations, 2008). There are no defined TCLP thresholds for Cu and Zn. In this study, the SPLP leached concentrations were compared to the *Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec* (MDDEP) of Québec drinking water criteria (1 mg/L for Cu, 0.01 mg/L for Pb, 0.006 mg/L for Sb, and 5 mg/L for Zn; MDDEP, 1999). GJST were also compared to MDDEP drinking water thresholds since these thresholds are determined by the relative toxicity of each metal to humans.

## ***2.5. Results and discussion***

### **2.5.1. Grain-size distribution and soil Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations**

Grain-size proportions and Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations in the four SAFR backstop soils are given in Table 2.1. The 53-500  $\mu\text{m}$  and 0.5-2 mm SF were the most abundant in the backstop soils. SAFRs 1, 2, and 3 are made of medium-grained sand, and SAFR 4 of coarse-grained sand. Metal concentrations were compared to the MDDEP of Québec criteria (MDDEP, 1999), and the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) criteria (CCME, 2007), which provide specific guidelines for contaminated soils that are used for commercial or residential purposes. More specifically, metal concentrations in the SAFRs were compared to the industrial CCME criteria and the MDDEP commercial (C) criteria (Table 2.1) for Cu, Pb, Sb, and Zn in this study. With concentrations up to 204 200 mg/kg (Table 2.1), Pb was above both criteria for all SFs in the four SAFRs. Copper was above the criteria in most cases, and Zn in a few cases. Antimony (concentrations up to 2 660 mg/kg) was above the CCME provisional industrial criterion of 40 mg/kg, which is very high, considering the average Sb concentration of the upper continental crust (0.30 mg/kg; Wedepohl, 1995). Bullets represented 6%, 3%, 5%, and 7% of the total soil sample for SAFRs 1, 2, 3, and 4, respectively. In the <2 mm soils, the highest Pb, Cu, Sb, and Zn masses were mostly concentrated in the 0.5-2 mm and 53-500  $\mu\text{m}$  SFs (with SAFR 1 as an exception for Cu, Pb and Zn). Still, significant metal masses (particularly for Pb) were found in the <53  $\mu\text{m}$ , which were found to be particularly available in leaching test leachates.

In Table 2.1, Cu, Pb, Sb and Zn concentrations were recalculated for the total soil (defined as including all four SF), with respect to each SF proportion. Copper content was up to 7 720 mg/kg, which is above both CCME and MDDEP C criteria. Lead (up to 27 100 mg/kg), and Zn (up to 1 080 mg/kg) were above both criteria and the CCME criterion, respectively. For Sb, total soil concentrations (up to 570 mg/kg) were all above the CCME provisional criterion. The fact that the highest Pb concentration (SAFR 1) was not associated with the highest Cu concentration (SAFR 3) could be explained by the time period over which the SAFRs were in operation and/or different leaching rates for each metallic species. Still, the highest Pb and Sb (SAFR 1); and Cu and Zn (SAFR 3) concentrations were found in the same soil, which reflects the structural compositions of the bullets: a Pb-Sb core and Cu-Zn jacket. In fact, using the total soil metal contents in Table 2.1, calculated Pb/Sb, and Cu/Zn ratios show variations from 99/1 to 98/2 and 88/12 to 89/11, respectively. These ratios reflect the ones found in the 5.56 mm calibre bullet (section 1.1), which are the most frequently used bullets in Canadian military SAFR.

### **2.5.2. Soil mineralogy and chemical properties**

Major minerals identified with X-ray diffraction shows that all backstop soils contained quartz ( $\text{SiO}_2$ ), albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), orthoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), illite ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ), and hornblende ( $\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{1.7}\text{Mg}_{3.6}\text{Fe}_{1.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{6.4}\text{O}_{22}(\text{OH})$ ). SAFRs 2 and 3 soils also contained clinocllore ( $(\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), and SAFR 4, microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Mineral proportions were not quantified, but visual inspection of the sands showed that the most abundant minerals were quartz, feldspars (albite, orthoclase, and microcline), and illite (a clay-mica). Hornblende and clicochlore (SAFRs 2 and 3) were considered accessory minerals. Even with the very high Pb concentrations in the soils, note that no Pb minerals were identified with X-ray diffraction. Lead concentrations were still not high enough for Pb minerals to be identified in X-ray diffraction. As shown in Table 2.1, the carbon content of most soils was low, some concentrations being even below the detection limit of the carbon analyser (0.1%). The pH values indicated that SAFRs 1, 2, and 3 backstop soils were mildly basic; and SAFR 4 soil was mildly acidic. This could be explained by the presence of wood chips in SAFR 4 backstop, contributing to the lowering of the pH.

### **2.5.3. Vertical extent of contamination in SAFR 3 backstop**

Figure 2.1 shows a diagram of the Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations as a function of depth in the backstop of SAFR 3. The concentrations in the soils in the first depth interval (0-15 cm) were approximately 35 000 mg/kg for Pb, 4 500 mg/kg for Cu, 750 mg/kg for Sb, and 550 mg/kg for Zn. Zinc concentrations were all below the MDDEP commercial threshold and dropped below the CCME industrial threshold within the first 12 cm (Figure 2.1). Copper concentrations were over the MDDEP threshold in the first 20 cm under the surface, and dropped below the CCME threshold at a depth of approximately 25 cm. Lead concentrations were initially more than 35 times higher than the MDDEP threshold (as well as the CCME criterion) and dropped below it between 25 and 40 cm under the surface. Antimony concentrations in-depth profile followed the same trend as the other metals, as concentrations dropped under the CCME criterion below 20 cm. Figure 2.1 also showed concentration increases for all metals in the 40 to 70 cm depth interval. A recent SEM investigation (Laporte-Saumure *et al.*, 2010b) of soils <53 µm from the 50-90 cm depth interval showed the presence of Pb-Sb microparticles lower than 10 µm in diameter, which may explain this increase. Also, since the SPLP results confirmed a potential of metal mobility under acid rain (see section 3.5), the concentration increases may indicate a metal vertical migration in the soil solution, followed by in-depth reprecipitation.

### **2.5.4. SEM-EDS soil characterization**

SEM-EDS characterization of the metallic particles reflected the initial composition of the bullets: Pb and Sb were found in association (Pb-Sb alloy of the bullet core), as well as Cu and Zn (Cu-Zn alloy of the bullet jacket). Table 2.2 shows the main metallic phases identified. Metals were found to be in the form of discrete particles variably altered, essentially by carbonation and oxidation, as Cu, Pb, Sb, and Zn were mostly found in association with C and O. This observation is consistent with others who have confirmed that metallic Pb fragments are subject to alteration after their impact in SAFR backstops, and are rapidly transformed into potentially more soluble Pb phases (Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Hardison *et al.*, 2004; Vantelon *et al.*, 2005; Dermatas *et al.*, 2006; Rooney *et al.*, 2007). These studies have shown that the principal weathering products found in the

corrosion crusts of metallic Pb particle surfaces in SAFRs are hydrocerussite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ), massicot (or litharge,  $\text{PbO}$ ), anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) and hydroxypyromorphite ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Our SEM-EDS investigation (Table 2.2) showed that Pb associated with O and C is the most important metallic phase (33 to 39%; Table 2.2). The Si (found in association with O and C) was probably related to the surrounding sands, since Pb-Si-O-C-minerals such as ashburtonite (Grice *et al.*, 1991) and britvinite (Yakubovich, 2008) exist, but are very rare, and occur in very specific environments. Moreover, Pb is associated with Cu (ashburtonite) or Mg (britvinite) in these minerals. Copper and Zn associated with O and C represented 13 to 18%, of the metallic particles identified. Figure 2.2 shows SEM images of some Cu, Pb, Sb, and Zn particles. The high liberation degree of the particles can be seen in the pictures, as no carrying phases to which the metals were bonded or adsorbed were identified (Table 2.2). Some studies have reported that binding surfaces such as clays, organic matter, and ferromanganese oxides (Bruell *et al.*, 1999; Tessier *et al.*, 1982; McLean and Bledsoe, 1992; Yong *et al.*, 1990; Yong and Phadungchewit, 1993) can be responsible for Pb retention in soils (Dermatas *et al.*, 2006). Lead particles associated with Fe were rarely identified in our study, as shown by the absence of this phase on Table 2.2. The high liberation degree of the heavy metal particles in SAFR soils is an indication that physical treatment (mineral technology), such as gravimetric separation would probably be a good remediation alternative for the SAFR soils (Laporte-Saumure *et al.*, 2010a).

The fact that Pb was dominantly found associated with C and O is consistent with other findings (Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Hardison *et al.*, 2004; Vantelon *et al.*, 2005; Dermatas *et al.*, 2006; Rooney *et al.*, 2007), and leads to the conclusion that  $\text{Pb}^{2+}$  activity (i.e. the Pb mobility) in the SAFR soils would mostly be controlled by the dissolution of cerussite (or hydrocerussite, since the EDS is unable to identify the presence of H), which is in accordance with the findings of Vantelon *et al.* (2005), that proposes cerussite as the final weathering product found in the corrosion crust of corroding Pb bullet surfaces in shooting ranges. Table 2.1 shows that the total inorganic carbon (TIC) contents of the SAFR soils are low, ranging from less than 0.1% to 0.9%. A simple calculation shows that C

accounts for 4.5% of the atomic weight of cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ). With 0.1% TIC in a SAFR backstop soil, if the entire C is associated with cerussite, 2.22% of the soil would be cerussite. Since Pb accounts for 77.5% of the cerussite molecule, 1.72% (17 200 mg/kg) of Pb would be needed to form 2.22% of cerussite. Data in Table 2.1 shows that in many SFs, the Pb content of the SAFR soils is high enough to allow the formation of this proportion of cerussite.

### **2.5.5. Leaching tests**

TCLP, SPLP, and GJST leached Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations are presented in Table 2.3. Results presented in these tables consist of the average concentration in the extractant solutions of 3 replicates for each SF, with the standard deviations. The standard deviation values highlight the great heterogeneities found in the backstop soils, especially in the case of Pb for the TCLP and the GJST. In the coarse SF (>2 mm), the soil heterogeneity can be explained by the presence of bullets that may create localized high concentrations.

The maximum concentrations of the TCLP extracts were 45, 999, 10 and 8 mg/L for Cu, Pb, Sb and Zn. Lead and Sb concentrations were above the U.S. EPA thresholds of 5 mg/L, and 1 mg/L in all SF (with exception of Sb in the >2 mm at SAFR 2; Table 2.3). The highest TCLP leached Zn concentrations were found in the >2 mm and <53  $\mu\text{m}$  SF. Copper, Pb, Sb, and Zn concentrations in the SPLP extracts were up to 0.8, 12, 2 and 0.4 mg/L, respectively; as Pb and Sb concentrations were systematically higher than their respective MDDEP drinking water thresholds of 0.01 and 0.006 mg/L (Table 2.3). Lead concentrations in the SPLP extracts were up to two orders of magnitude above the MDDEP drinking water threshold. Antimony concentrations showed a tendency to be higher in the finer SF, and were also up to two orders of magnitude higher than the threshold. Both Zn and Cu concentrations were lower than the drinking water criteria. Copper concentrations in both TCLP and SPLP leachates increased from the coarser to the finer SF. The highest Cu concentrations were systematically found in the <53  $\mu\text{m}$  SF leachates (Table 2.3), indicating that the leaching of Cu has the tendency to be more dependent on the particles' specific surfaces in the environments simulated by the TCLP and the SPLP than the other metals. Overall, the correlation analysis between maximal concentrations in the soils, and in TCLP and SPLP

leachates per SF indicated no correlation for Cu and Zn (with exception to Zn for SAFRs 2 and 3 in the case of the TCLP). For the TCLP, Sb and Pb showed a correlation in SAFR 1, and in SAFRs 3 and 4, respectively; and for the SPLP, respectively in SAFRs 2 and 3; and SAFRs 1, 2, and 4, indicating a closer relationship between leached concentrations, and total soil concentrations for Sb and Pb, than in the case Cu and Zn.

The highest metal concentrations were found in the GJST leachates, for which 192, 2090, 4.5 and 24 mg/L were leached for Cu, Pb, Sb, and Zn. The high Pb concentrations in the GJST leachates are not only explained by the low final pH (2) and the high temperature (37°C) of the extractant solution, but most importantly by the nature of the acid used for the test (HCl). Chlorine anions ( $\text{Cl}^-$ ) allow the formation of chlorocomplexes with  $\text{Pb}^{2+}$ , such as  $\text{PbCl}_3^-$  and  $\text{PbCl}_4^{2-}$ , which have an increasing effect on Pb solubility (Mercier *et al.*, 1996; Nedwed and Clifford, 2000). Considering the formation constants found in Smith and Martell (1976),  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  are predicted to form much lower concentrations of chlorocomplexes than  $\text{Pb}^{2+}$ . No data on the formation of  $\text{Sb}^{5+}$  chlorocomplexes was found. Thus, the higher Cu, Sb, and Zn concentrations in the GJST leachates were mostly related to the lower pH and the higher temperature conditions prevailing during the test. GJST results (Table 2.3) showed concentrations above the MDDEP drinking water thresholds in all SFs for Pb, Cu, and Sb. Copper and Zn concentrations were higher in the finer SF (<53  $\mu\text{m}$ ) compared to the others, and Zn concentrations were above the MDDEP threshold only in the finer SF (with exception to the >2 mm and 0.5-2 mm SFs of SAFR 1). All four metals show very high concentrations in the <53  $\mu\text{m}$  SF.

All the SAFR backstop soils were characterized by a similar mineralogy; thus, no relationship can be made between the metal availability as evaluated by the leaching tests and the soil mineralogy. This leads to the conclusion that in this study, metal availability was mainly controlled by the chemical nature of the altered metal particles. The soil pH had no significant influence on the TCLP, SPLP and GJST extracts metal concentration (Tables 2.1 and 2.3). The same observation was made by Dermatas *et al.* (2006). The final pH of the extractant solutions was found to be the most important controlling factor in the leaching

process amongst others. As shown on Figure 2.3, there was a Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations decrease associated with an increase of the final pH of the extractant solutions. The final pH of SPLP extracts were high (6.5 to 8.5) compared to the initial pH of the extractant solution (4.20). A similar observation was made by Dungan and Dees (2009). This could be attributed to the fact that the SPLP extractant is an unbuffered solution, and that the soils have relatively important buffering capacities. The buffering capacity is probably related to the presence of carbonate minerals in the soils, including Pb-carbonates, since the SEM-EDS characterization showed that Pb was mostly associated with C and O.

#### **2.5.6. Interpretation of metal availability**

The leaching tests used in this study each provided insight into metal availability in SAFR backstop soils in different conditions. The TCLP and the SPLP respectively simulated landfill conditions and field conditions, and the GJST provided insight into the potential risk to humans of these soils. Table 2.4 presents the Cu, Pb, Sb, and Zn leachability ratios from the soils for the TCLP, the SPLP, and the GJST. For the TCLP and the SPLP, the data is shown for the <2 mm soils because of the great concentration variations observed in the >2 mm SF (Table 2.3). The GJST data is presented for the <53  $\mu\text{m}$  soils since it is the SF most likely to be ingested by the military personnel via inhalation of wind dispersed dust, as dust is defined as <63  $\mu\text{m}$ , and particles <70  $\mu\text{m}$  are subjected to be carried by the wind (Shao, 2008).

TCLP leached concentrations of all SAFRs were above USEPA criteria for both Pb and Sb (Table 2.3), and the leachability ratios were respectively up to 77% and 53% (Table 2.4), showing a high metal availability. These results indicate that the SAFR backstop soils would be considered hazardous waste and should not be placed in a landfill, and should be stabilized or treated prior to disposal, and thus would have to be disposed of in specific sites able to accept such hazardous waste. The high liberation degree of the contaminating metal particles (i.e., present as discrete particles) indicates that these soils could be efficiently treated with gravimetric techniques such as the jig and the shaking table (Laporte-Saumure *et al.*, 2010a). Moreover, the metals could probably be recycled in a smelter facility, and could be returned to industrial production.

Both SPLP Cu and Zn results were below their respective threshold values (Table 2.3). Lead and Sb concentrations were two to three orders of magnitude above their respective MDDEP drinking water criteria, indicating that the SAFR backstop soils exhibited a potential for Pb and Sb migration via metal dissolution in the unsaturated zone that may pose a risk to groundwater. The maximal Pb and Sb leachability ratios were respectively of 0.6% and 9% (Table 2.4), showing a higher availability for Sb than for Pb, and indicating that despite relatively low leachability ratios, the high Pb and Sb total soil concentrations still led to Pb and Sb concentrations in the SPLP leachates over the thresholds.

GJST results in the <53  $\mu\text{m}$  showed that all SAFRs exhibited concentrations above the MDDEP drinking water threshold for Cu, Pb, Sb, and Zn (Table 2.3). This observation indicates that the SAFRs under study may pose a risk to humans due to their toxicity. This is supported by GJST leachability ratios in the <53  $\mu\text{m}$  SF respectively up to 100%, 97%, 9%, and 91% for Cu, Pb, Sb, and Zn (Table 2.4); and potential Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations available to humans in the <53  $\mu\text{m}$  soils respectively up to 190 times, 209 000 times, 750 times, and 5 times above their MDDEP drinking water thresholds (Table 2.3). The fact that metals are highly available in the fine particles is an important observation, since the military personnel can be exposed to these small particles, by ingestion of wind dispersed dust through inhalation or by sieving operations on the backstop soils, thus adding to the hazards and toxicity of the SAFR backstop soils to humans.

The evaluation of metal availability with leaching tests has proven to have implications on the management practices to be used for SAFR backstop soils: SAFR soils should not be disposed of in domestic landfills; SAFR soils represent a potential risk to groundwater, because of the soils' metal release potential in the environment in field conditions; and SAFR soils may represent a significant toxicity to humans (if ingested). In fact, these soils would be considered hazardous only on the basis of their total soil Pb concentrations (Table 2.1). These observations reinforce the fact that the environmental impacts of SAFRs should be addressed, whether from a stabilization or a remediation point of view.

Taking into account the variations between the environmental conditions in which the SPLP was performed (the laboratory), and the prevailing conditions on the field, an *in situ* sampling of the pore water under the backstops would be a great addition to the evaluation of metal availability with leaching tests, and would give a better understanding of the metal migration phenomena in SAFR backstop soils through dissolution in water or particle transport. Such a sampling is currently underway at SAFR 3.

## **2.6. Conclusions**

It was well established that the SAFR backstop soils are an important source of heavy metal contamination. Lead showed the highest concentrations, as reported by previous studies of shooting range soils. This study highlighted that Canadian SAFRs were also an important source of Sb pollution.

The in-depth metal concentration profile of SAFR 3 showed that contamination was mostly limited to a 30 to 40 cm depth from the surface of the soil, but it also showed that concentrations increased around the 70 cm depth. The Pb-Sb microparticles of diameters lower than 10  $\mu\text{m}$  that were identified with the SEM at this depth may account for this observation. The concentration increase may also be in part explained by a metal vertical migration in the soil solution, followed by in-depth reprecipitation, as SPLP results showed a mobilization potential (over the drinking water criteria).

This SEM-EDS soil characterization showed that Pb was mostly associated with C and O, which is consistent with other findings (Lin *et al.*, 1995; Lin, 1996; Cao *et al.*, 2003a; Hardison *et al.*, 2004; Vantelon *et al.*, 2005; Dermatas *et al.*, 2006; Rooney *et al.*, 2007), which indicated that  $\text{Pb}^{2+}$  activity (i.e. the Pb mobility) in the SAFR backstop soils is probably controlled by the dissolution of cerussite, the final alteration product of the initial metallic particles (Vantelon *et al.*, 2005).

The most influential parameter on the leachates metal concentrations in all tests has proven to be the leachates' final pH. The assessment of metal availability with the TCLP, the SPLP,

and the GJST showed that the SAFR soils were a concern in terms of management practices. The metals of concern in terms of the potential for metal mobility in SAFR backstop soils were proven to be Pb and Sb. The high concentrations of TCLP extracts for Pb and Sb showed that the SAFR soils should be stabilized or treated prior to disposal. This observation was reinforced by the SPLP results that showed a potential risk to groundwater. The GJST results indicated a potential toxicity of these soils to the military personnel through ingestion of small particles (i.e.  $<53 \mu\text{m}$ ) via dust inhalation. Metal availability assessment indicates that SAFR soils should be considered hazardous materials in the three environments simulated by the leaching tests. Therefore, this study shows that research into stabilization of metals in SAFR soils, and/or to remediate the backstop soils of such installations must continue in order to address the environmental problem linked to SAFRs. New ways of designing SAFR backstop should be developed to minimize heavy metal dispersion and human contact through ingestion of wind dispersed dust inhalation (e.g., installation of bullet catchers).

## ***2.7. Acknowledgements***

The authors would like to acknowledge the Director of Land and Environment (DLE) of the National Defence and the Canadian Forces for funding; the Canadian Force Bases (CFB) Environment Officers Kelly Sturgess (CFB 1), Garnet Shearer (CFB 2), and Sheldon Down (CFB 4); Sylvie Brochu of Defence Research and Development Canada (DRDC-Valcartier), for site access and her critical review of the paper; the Range Control staff of CFB 3, especially Master Warrant Officer Lafleur; Myriam Chartier for her useful laboratory assistance; and Michelle Bordeleau and René Rodrigue for chemical analyses.



## 2.8. References

Ackermann, S., Gieré, R., Newville, M., and Majzlan, J. (2009). *Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges*. *Sci. Total Environ.* 407, 1669-1682.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Pollution Control Federation (WPCF) (1999). *Standards methods for examination of water and wastewaters*, 20<sup>th</sup> ed. Washington, DC, USA.

American Society for Testing and Material International (ASTM) (2004). *Standard test method for shake extraction of solid waste with water*, Designation: D 3897-85. West Conshohoken, PA, USA.

Association Française de Normalisation (AFNOR) (1988). *Déchets: Essai de lixivation X31-210*. AFNOR T95J, Paris, France.

Australian Standards (1997a). 4439.2-1997. *Wastes, sediments and contaminated soils, part 2: Preparation of leachates – Zero headspace procedure*.

Australian Standards (1997b). 4439.3-1997. *Wastes, sediments and contaminated soils, part 3: Preparation of leachates – Bottle leaching procedure*.

Bannon, D.I., Drexler, J.W., Fent, G.M., Casteel, S.W., Hunter, P.J., Brattin, W.J., and Major, M.A. (2009). *Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability*. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9071-9076.

Bennett, J.R., Kaufman, C.A., Koch, I., Sova, J., and Reimer, K.J. (2007). *Ecological risk assessment of lead contamination at rifle and pistol ranges using techniques to account for site characteristics*. *Sci. Total Environ.* 374, 91-101.

Bruell, R., Nikolaidis, N.P., and Long, R.P. (1999). *Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil*. Environ. Eng. Sci. 16, 403-414.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (2007). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine – tableaux sommaires, mis à jour*, in: *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, Winnipeg, Canada.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (1999a). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead*. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (1999b). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Copper*. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (1999c). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Zinc*. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.

Cao, X. and D. Dermatas (2008). *Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing lead leachability in contaminated shooting range soils*. Environ. Monit. Assess. 139, 1-13.

Cao, X., Ma, L.Q., Hardison Jr, D.W., and Harris W.G. (2003a). *Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges*. J. Environ. Qual. 32, 526-534.

Cao, X., Ma, L.Q., Hardison Jr, D.W., and Harris, W.G. (2003b). *Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA*. Sci. Total Environ. 307, 179-189.

Chen, M., Daroub, S.H., Ma, L.Q., Harris, W.G., and Cao, X. (2002). *Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA*. Soil Sediment Contam. 11, 1-17.

Clausen, J. and Korte, N. (2009). *The distribution of metals in soils and pore water at three U.S. military training facilities*. Soil Sediment Contam. 18, 546-563.

Dahlin, C.L., Williamson, C.A., Collins, W.K., and Dahlin, D.C. (2002). *Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils*. Environ. Forensics 3, 191-201.

Darling C.T.R. and Thomas, V.G. (2003). *The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water*. Sci. Total Environ. 313, 235-243.

Davies, B.E. (1995). *Lead in: Heavy metals in soil*, B.J. Alloway, ed., Blackie Academic and Professional, London, UK, 206-223.

Dermatas, D., Menounou, M., Dadachov, M., Dutko, P., Shen, G., Xu, X., and Tsaneva, V. (2006). *Lead leachability in firing range soil*. Environ. Eng. Sci. 23, 88-101.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M. (2008). *Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications*, J. Hazard. Mater. 152, 1-31.

Dungan R.S. and Dees, N.H. (2009). *The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands*. J. Environ. Manage. 90, 539-548.

Electronic Code of Federal Regulations (2008), *Title 40: Protection of Environment. Part 266—Standards for the management of specific hazardous wastes and specific types of*

*hazardous waste management facilities*, appendix VII to part 266–health-based limits for exclusion of waste-derived residues. Available at:

<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=7db35ea09fe1a6fe19b33c93ae76dd03&rgn=div5&view=text&node=40:26.0.1.1.1&idno=40#40:26.0.1.1.1.9.27.23.7>.

Gallego, S.M., Benavides, M.P., and Tomaro, M.L (1996). *Effect of heavy metal ion excess on sunflower leaves: evidence for involvement of oxidative stress*. Plant Sci. 121, 151-159.

German Institute for Standardization (GIS) DIN 38414-4 (1984). *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of leachability by water (S4)*.

Goldhaber, S.B. (2003). *Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity*. Regul. Toxicol. Pharm. 38, 232-242.

Grice, J.D., Nickel, E.H., and Gault, R.A. (1991). *Ashburtonite, a new bicarbonate-silicate mineral from Ashburton Downs, Western Australia: Description and structure determination*. Am. Mineral. 76, 1701-1707.

Halim, C.E., Scott, J.A., Amal, R., Short, S.A., Beydoun, D. Low, G., and Cattle, J. (2005). *Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing the hazards of Pb-contaminated soils*. J. Hazard. Mater. B120, 101-111.

Hardison Jr., D.W., Ma, L.Q., Luongo, T., and Harris, W.G. (2004). *Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering*. Sci. Total Environ. 328, 175-183.

International Agency for Research on Cancer (1989). IARC Monograph 47, Lyon, France.

Jensen, P.E., Ottosen, L.M., and Pedersen, A.J. (2006). *Speciation of Pb in industrially polluted soils*. Water Air Soil Pollut. 170, 359-382.

Laporte-Saumure, M., Martel, R., and Mercier, G. (2010a). *Evaluation of physicochemical methods for treatment of Pb, Cu, Sb and Zn in Canadian small arm firing ranges*. Water Air Soil Pollut. DOI 10.1007/s11270-010-0376-2. Available online.

Laporte-Saumure, M., Varfalvy, V., Martel, R., Mercier, G., Deschênes-Rancourt, C., Trépanier, L., and Brochu, B. (2010b). *Suivi de la qualité de l'eau interstitielle dans la zone non-saturée d'une butte de tir expérimentale et de la butte de tir en opération Nicosie à BFC e Valcartier (Phase V); et établissement de la signature isotopique du plomb dans les sols des buttes de tir (in French)*, Confidential research report R-1160, INRS-ETE, Québec city, Canada.

Lin, Z. (1996). *Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden*. Environ. Geol. 27, 370-375.

Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U., and Herbert, R. (1995). *The chemical and mineralogical behavior of Pb in shooting range soils from central Sweden*. Environ. Pollut. 89, pp. 303-309.

Manninen, S. and Tanskanen, N. (1993). *Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 24, 410-414.

McLean, J.E. and Bledsoe, B.E. (1992). *Behavior of metals in soils, ground water issue*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, USA.

Mellor, A. and McCartney, C. (1994). *The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England Soil*. Soil Use Manag.10, 124-129.

Mercier, G., Duchesne, J., and Carles-Gibergues, A (2002). *A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead*. Environ. Pollut. 118, 285-296.

Mercier, G., Duchesne, J., and Blackburn, D. (2001). *Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods*. J. Environ. Eng. 127, 348-358.

Mercier, G., Chartier, M., and Couillard, D. (1996). *Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments*. Water Res. 30, 2452-2464.

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) (1999), *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Les Publications du Québec, Québec city, Canada.

Murray, K., Bazzi, A., Carter, C., Ehlert, A., Harris A., Kopec, M., Richardson, J., and Sokol, H. (1997). *Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range*. J. Soil Contam. 6, 79-93.

Nedwed, T. and Clifford, D.A. (2000). *Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high concentration chloride solutions*. Environ. Prog. 19, 197-206.

Netherlands Standardization Institute (NSI) NEN 7341 (1995a). *Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of availability of inorganic compounds for leaching*, 1st ed., Delft, Netherlands.

Netherlands Standardization Institute (NSI) NEN 7349 (1995b). *Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the cascade test*. 1st ed., Delft, Netherlands.

Prasad, K.V.S.K, Paradha Saradhi, P., and Sharmila, P. (1999). *Concerted action of antioxidant enzymes and curtailed growth under zinc toxicity in Brassica juncea*. Environ. Exp. Bot. 42, 1-10.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., and Condrón, L.M. (2007). *Control of lead solubility in soil with lead shot: Effect of soil pH*. Environ. Pollut. 147, 149-157.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., and Cresswell, R.J. (1999). *Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot*. Water Air Soil Pollut. 116, 535-548.

Schwartz, J., Landrigan, P.J., Feldman, R.G., Silbergeld, E.K. Baker, E.L., and Von Lindern I.H. (1988). *Threshold effect in lead-induced peripheral neuropathy*. J. Pediatr. 112, 12-17.

Shao, Y. (2008). *Physics and modelling of wind erosion*, 2<sup>nd</sup> edition, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, Vol. 37, Springer-Verlag, Dordrecht, Netherlands, 459 p.

Smith, R.M., and Martell, A.G. (1976). *Critical stability constants*, Inorganic Complexes, Vol. 4, Plenum Press, New York, USA.

Stansley, W. and Roscoe, D.E. (1996). *The uptake and effects of lead in small mammals and frogs at a trap and skeet range*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 30, 220-226.

Streit, B. (1991). *Lexikon Ökotoxikologie*, Chemie Verlag, Weilheim, Germany.

Tanner, M.S. (1998). *Role of copper in Indian childhood cirrhosis*, AJCN 67, 1074S–1081S.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1982). *Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationship with grain size: implications for geochemical exploration*. J. Geochem. Explor. 6, 77-104.

Townsend, T., Dubey, B., and Tolaymat, T. (2006). *Interpretation of synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) results for assessing risk to groundwater from land-applied granular waste*. Environ. Eng. Sci. 23, 239-251.

Townsend, T., Jang, Y.C., and Tolaymat, T. (2003). *A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making*, report #03-01(A). Prepared for the Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. University of Florida, Gainesville, FL, USA.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) test method 1310B (2004). *Extraction procedure (EP) Toxicity test method and structural integrity test, test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods*. Available at:  
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1310b.pdf>.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2001). *Best management practices for lead at outdoor shooting ranges*, EPA-902-B01-001, United States Environmental Protection Agency, region 2, USA.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) test method 1312 (1994). *Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods*. Available at:  
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf>.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) test method 1311 (1992). *Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods*. Available at:  
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>.

Vantelon, D., Lanzirrotti, A., Scheinost, A.C., and Kretzschmar, R. (2005). *Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied*

by micro-X-ray fluorescence and absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4808-4815.

Wedepohl, K.H. (1995). *The composition of the continental crust.* *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.

Yakubovich, O.V., Massa, W., and Chukanov, N.V. (2008). *Crystal structure of britvinite  $[Pb_7(OH)_3F(BO_3)_2(CO_3)][Mg_{4.5}(OH)_3(Si_5O_{14})]$ : A new layered silicate with an original type of silicon-oxygen networks.* *Crystallogr. Rep.* 53, 206-215.

Yarlagadda, P.S., Matsumoto, M.R., Van Benschoten, J.E., and Kathuria, A. (1995). *Characteristics of heavy metals in contaminated soils.* *J. Environ. Eng.* 121, 276-286.

Yong R.N., and Phadungchewit, Y. (1993). *pH Influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soil.* *Can. Geotech. J.* 30, 821–833.

Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y., and Galvez, R. (1990). *Buffer capacity and lead retention in some clay materials.* *Water Air Soil Pollut.* 53, 53–67.



## 2.9. Tables

Table 2.1. Size fraction proportions and their Cu, Pb, Zn and Sb contents; and recalculated Cu, Pb, Zn and Sb whole-soils content for SAFR 1, 2, 3 and 4 backstops. Total carbon (TC), total inorganic carbon (TIC), total organic carbon (TOC) contents, and pH of the different SF are also shown, as well as MDDEP commercial «C» (MDDEP, 1999) and CCME industrial (CCME, 2007) criteria for Cu, Pb, Zn, and Sb.

Soil Size fractions	SF prop. (%)	Cu analysis (mg/kg)	Cu by SF (mg/kg)	Pb analysis (mg/kg)	Pb by SF (mg/kg)	Sb analysis (mg/kg)	Sb by SF (mg/kg)	Zn analysis (mg/kg)	Zn by SF (mg/kg)	TC (%)	TIC (%)	TOC (%)	pH
<b>SAFR 1</b>													
>2 mm	8.8	7690	680	174 000	15 300	560	50	1000	90	0.5	0.1	0.4	8.1
0.5-2 mm	10.6	1320	140	13 300	1410	2660	280	200	20	0.7	-	0.7	7.8
53-500 µm	73.5	1020	750	10 800	7910	240	170	140	110	0.3	0.1	0.2	7.4
<53 µm	7.1	3640	260	34 700	2460	970	70	530	40	1.3	0.1	1.2	7.5
<b>Calculated total soil metal content</b>			<b>1830</b>		<b>27 100</b>		<b>570</b>		<b>260</b>				
<b>SAFR 2</b>													
>2 mm	3.6	23 300	840	204 200	7350	360	10	2990	110	1.2	0.9	0.3	7.2
0.5-2 mm	12.7	13 000	1650	20 900	2650	360	50	1540	200	1.1	0.5	0.6	8.0
53-500 µm	79.4	360	280	4000	3150	80	60	60	50	0.4	-	0.4	7.6
<53 µm	4.2	2600	110	34 500	1450	700	30	440	20	3.3	0.8	2.5	7.4
<b>Calculated total soil metal content</b>			<b>2880</b>		<b>14 600</b>		<b>150</b>		<b>380</b>				
<b>SAFR 3</b>													
>2 mm	11.6	61 400	7130	32 500	3770	610	70	8290	960	<DL	-	<DL	8.0
0.5-2 mm	16.0	1530	250	17 900	2870	340	60	240	40	0.3	0.1	0.2	8.1
53-500 µm	68.4	400	270	8760	5990	160	110	100	70	0.3	-	0.3	8.1
<53 µm	4.0	1800	70	42 900	1720	730	30	350	10	1.3	0.1	1.3	7.6
<b>Calculated total soil metal content</b>			<b>7720</b>		<b>14 400</b>		<b>270</b>		<b>1080</b>				
<b>SAFR 4</b>													
>2 mm	18.6	70	10	16 709	3110	340	60	60	10	0.3	-	0.3	5.9
0.5-2 mm	47.5	12 600	5960	19 044	9050	358	170	1470	700	5.2	0.2	5.0	6.0
53-500 µm	29.4	1140	340	14 238	4190	200	60	180	50	1.9	0.2	1.7	6.0
<53 µm	4.6	2490	120	52 985	2440	1200	60	440	20	3.6	0.5	3.1	6.0
<b>Calculated total soil metal content</b>			<b>6430</b>		<b>18 800</b>		<b>350</b>		<b>780</b>				
<b>MDDEPQ</b>													
<b>Commercial «C» criteria</b>			<b>500</b>		<b>1000</b>		<i>n/a</i>		<b>1500</b>				
<b>CCME</b>													
<b>Industrial criteria</b>			<b>91</b>		<b>600</b>		<b>40</b>		<b>360</b>				

The mention <DL indicates that TC and TOC concentrations were lower than the analytical method detection limit of 0.2%. Analytical uncertainties (mg/kg): Cu, 5.1; Pb, 122.4; Sb, 5; and Zn, 1.5. Abbreviation: SF, size fractions; prop., proportions. The Sb CCME industrial criterion is provisional.

**Table 2.2. SEM-EDS principal identified metallic phases, and their relative proportions.**

<b>Cu, Pb, Sb or Zn phases (mean of 4 SF)</b>	<b>SAFR 1 n=32-43 (%)</b>	<b>SAFR 2 n=32-45 (%)</b>	<b>SAFR 3 n=31-43 (%)</b>	<b>SAFR 4 n=31-38 (%)</b>
<b>Pb with O, C</b>	38	33	39	34
<b>Pb with O, C, Si</b>	29	31	15	24
<b>Pb-Sb with O, C</b>	13	12	16	21
<b>Cu-Zn with O, C</b>	14	18	13	10
<b>Pb-Sb with O, C, Si</b>	6	6	17	11
<b>TOTAL</b>	100	100	100	100
<b>Mean surface proportion of Cu, Pb, Sb or Zn (%)</b>	79	91	88	74
<b>Metal carrying phases</b>	None	None	None	None
<b>Mean diameter of Cu, Pb Sb or Zn particles (mm)</b>	1.46	1.46	1.38	1.75

One thin section of 4 SF for each SAFR backstop soils was observed with the SEM, for a total of 16 thin sections. This table summarizes the principal observed metallic phases. Indicated proportions and diameters for a given SAFR are an average of 4 SF. «n» is the minimal and maximal number of EDS analyzed particles for the 4 thin sections (one per SF) for each SAFR backstop soils.

Table 2.3. Cu, Pb, Sb, and Zn concentrations in TCLP, SPLP, and GJST leachates for the >2 mm, 0.5-2 mm, 53-500 µm, and <53 µm soils SF.

Soil SF	TCLP leached conc. (mg/L)				SPLP leached conc. (mg/L)				GJST leached conc. (mg/L)			
	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn
<b>SAFR 1</b>												
>2 mm	0.04	<b>622</b>	<b>2.9</b>	2.8	0.04	<b>5.0</b>	<b>0.2</b>	0.040	<b>16</b>	<b>949</b>	<b>4.4</b>	<b>5.3</b>
SD	0.01	121	0.5	0.5	0.01	7.3	0.1	0.003	12	330	1.6	0.2
0.5-2 mm	5.4	<b>834</b>	<b>5.2</b>	3.11	0.5	<b>3.0</b>	<b>1.2</b>	0.19	<b>47.0</b>	<b>744</b>	<b>2.4</b>	<b>7.2</b>
SD	2.6	82	1.8	0.05	0.2	1.3	0.3	0.08	2.8	76	0.4	0.6
53-500 µm	9.0	<b>313</b>	<b>5.15</b>	1.66	0.44	<b>2.0</b>	<b>0.63</b>	0.15	<b>15.8</b>	<b>294</b>	<b>2.4</b>	2.8
SD	0.3	24	0.02	0.04	0.05	0.3	0.08	0.05	1.2	8	0.5	0.1
<53 µm	45.2	<b>764</b>	<b>3.3</b>	7.9	0.8	<b>1.4</b>	<b>2.2</b>	0.10	<b>193</b>	<b>1571</b>	<b>3.8</b>	<b>24.4</b>
SD	1.1	114	1.7	0.3	0.2	0.3	0.3	0.01	3	51	1.2	0.8
<b>SAFR 2</b>												
>2 mm	0.7	<b>972</b>	0.4*	4.8	0.03*	<b>12</b>	<b>0.08*</b>	0.05*	—	—	—	—
SD	0.8	604	—	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—
0.5-2 mm	1.3	<b>999</b>	<b>5.3</b>	0.94	0.15	<b>3.3</b>	<b>0.9</b>	0.06	<b>10</b>	<b>481</b>	<b>2.3</b>	2.3
SD	0.5	279	1.4	0.09	0.02	0.6	0.4	0.02	4	99	0.3	0.6
53-500 µm	3.7	<b>159</b>	<b>2.5</b>	1.03	0.29	<b>2.2</b>	<b>0.51</b>	0.08	<b>9.0</b>	<b>254</b>	<b>1.5</b>	1.8
SD	0.3	43	0.6	0.01	0.02	0.2	0.05	0.01	0.3	9	0.1	0.1
<53 µm	12.3	<b>585</b>	<b>2.0</b>	4.0	0.74	<b>1.3</b>	<b>1.9</b>	0.14	<b>84.7</b>	<b>1390</b>	<b>3.3</b>	<b>12.5</b>
SD	0.5	234	0.4	0.5	0.01	0.1	0.5	0.01	0.8	15	0.6	0.4
<b>SAFR 3</b>												
>2 mm	1.5	<b>684</b>	<b>10.3</b>	4.6	0.03	<b>4.2</b>	<b>0.2</b>	0.03	<b>58.9</b>	<b>476</b>	<b>3.2</b>	4.9
SD	1.2	40	5.2	0.9	0.03	6.9	0.1	0.01	54.9	467	1.2	3.9
0.5-2 mm	2.2	<b>660</b>	<b>6.5</b>	1.5	0.23	<b>5.4</b>	<b>0.44</b>	0.07	<b>19.1</b>	<b>482</b>	<b>2.8</b>	2.5
SD	1.6	241	1.6	0.2	0.02	1.3	0.06	0.01	2.9	140	0.6	0.3
53-500 µm	4.4	<b>327</b>	<b>5.8</b>	0.99	0.24	<b>2.8</b>	<b>0.37</b>	0.07	<b>9.2</b>	<b>300</b>	<b>2.5</b>	2.2
SD	0.4	77	1.3	0.07	0.01	0.1	0.03	0.02	0.8	48	0.4	0.1
<53 µm	15.3	<b>859</b>	<b>1.8</b>	3.3	0.43	<b>2.6</b>	<b>1.6</b>	0.10	<b>100</b>	<b>2090</b>	<b>2.7</b>	<b>15.5</b>
SD	1.6	59	0.5	0.2	0.07	1.4	0.1	0.03	2	72	0.3	0.2
<b>SAFR 4</b>												
>2 mm	1.9	<b>469</b>	<b>6.9</b>	2.1	0.06	<b>0.6</b>	<b>0.13</b>	0.04	<b>75.5</b>	<b>282</b>	<b>3.7</b>	4.5
SD	3.1	115	1.3	0.4	0.06	0.9	0.03	0.01	23.7	120	3.0	0.7
0.5-2 mm	3.2	<b>570</b>	<b>7.1</b>	0.8	0.29	<b>1.9</b>	<b>0.41</b>	0.22	<b>16.9</b>	<b>696</b>	<b>3.2</b>	2.2
SD	0.7	33	1.5	0.1	0.04	0.5	0.05	0.03	3.2	20	1.0	0.2
53-500 µm	5.9	<b>495</b>	<b>5.4</b>	0.64	0.33	<b>2.7</b>	<b>0.31</b>	0.23	<b>16.4</b>	<b>659</b>	<b>2.8</b>	1.40
SD	0.3	30	1.8	0.02	0.02	0.2	0.09	0.03	1.1	22	0.9	0.03
<53 µm	12.1	<b>770</b>	<b>2.1</b>	1.60	0.710	<b>4.5</b>	<b>0.31</b>	0.40	<b>58</b>	<b>1970</b>	<b>4.5</b>	<b>5.00</b>
SD	0.2	9	0.5	0.01	0.002	0.9	0.08	0.08	1	9	0.3	0.09

Indicated concentrations (conc.) are average values of 3 parallel samples for each backstop soil size fractions (SF). Standard deviation (SD) values are given under each average concentration. Values followed by an asterisk are not average concentrations, since only one replicate of the tests were done in these cases. Analytical uncertainties (mg/L): Cu, 0.005; Pb, 0.02; Sb, 0.05; and Zn, 0.004. Concentrations over the USEPA TCLP limits of 5 mg/L for Pb and 1 mg/L for Sb are shown in bold. Concentrations over the MDDEP of Québec drinking water limits of 1 mg/L for Cu, 0.01 mg/L for Pb, 0.006 mg/L for Sb and 5 mg/L for Zn are shown in bolded italics.

**Table 2.4. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations in the <2 mm soils; and TCLP, SPLP, and GJST leached concentrations, and leachability ratios.**

<b>Site</b>	<b>SAFR 1</b>	<b>SAFR 2</b>	<b>SAFR 3</b>	<b>SAFR 4</b>
<b>TCLP leachability ratios in the &lt;2 mm soil (%)</b>				
Cu	18.1	3.53	13.6	1.18
Pb	63.2	76.6	68.8	57.7
Sb	17.4	41.0	52.7	35.7
Zn	25.8	8.45	17.3	1.62
<b>SPLP leachability ratios in the &lt;2 mm soil (%)</b>				
Cu	0.76	0.28	0.74	0.08
Pb	0.33	0.61	0.55	0.24
Sb	2.84	8.94	4.04	2.12
Zn	1.70	0.57	1.08	0.49
<b>GJST leachability ratios in the &lt;53 µm soil (%)</b>				
Cu	100	64.7	100	46.6
Pb	90.5	80.7	97.4	74.4
Sb	7.87	9.43	7.42	7.50
Zn	91.4	56.8	88.3	22.7

Leachability ratios were calculated as the leachable concentrations to the total soil concentrations ratios in %, for each metal, for each SAFR.

## 2.10. Figures

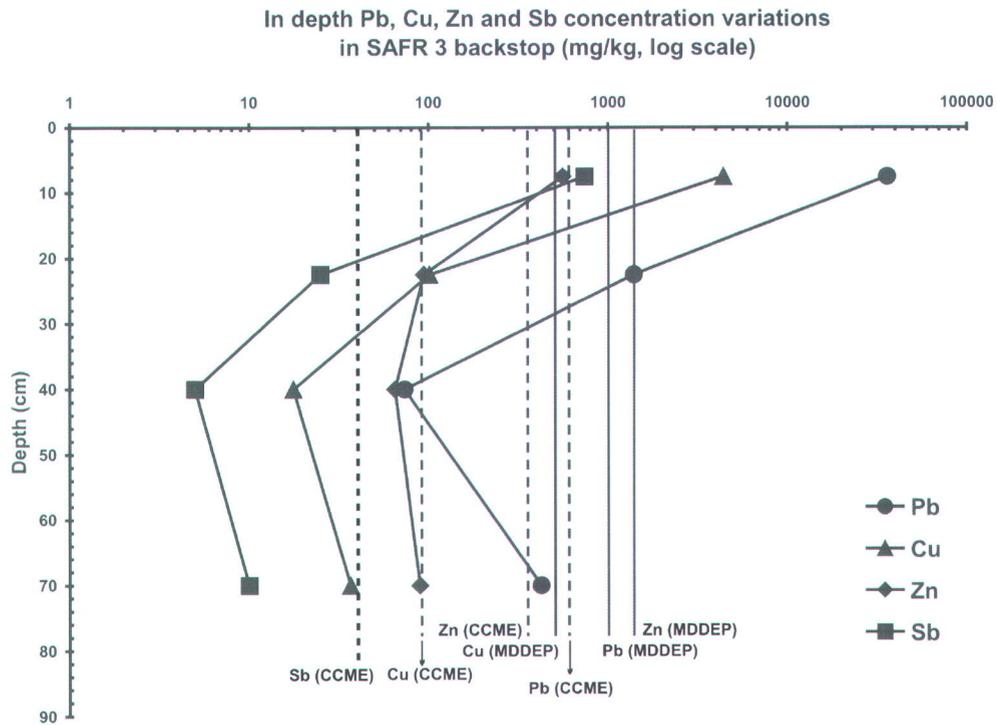


Figure 2.1. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations in SAFR 3 backstop, for the 0 to 90 cm depth interval. Plain lines show MDDEP «C» commercial criteria for Cu (500 mg/kg), Pb (1000 mg/kg) and Zn (1500 mg/kg), and dashed lines show CCME industrial criteria for Cu (91 mg/kg), Pb (600 mg/kg), Zn (360 mg/kg) and Sb (40 mg/kg; provisional criteria).

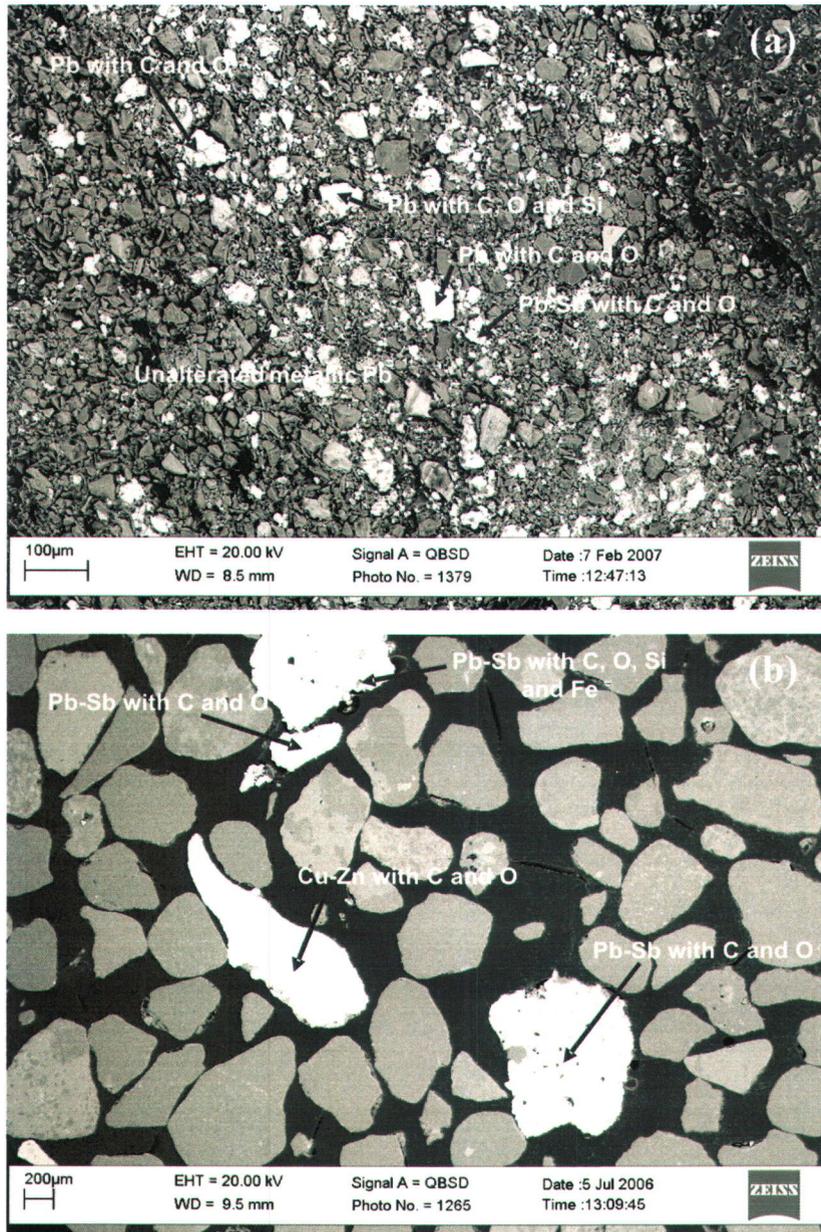


Figure 2.2. SEM images of (a) SAFR 3 <math>< 53 \mu\text{m}</math> SF, (b) SAFR 2 0.5-2 mm SF.

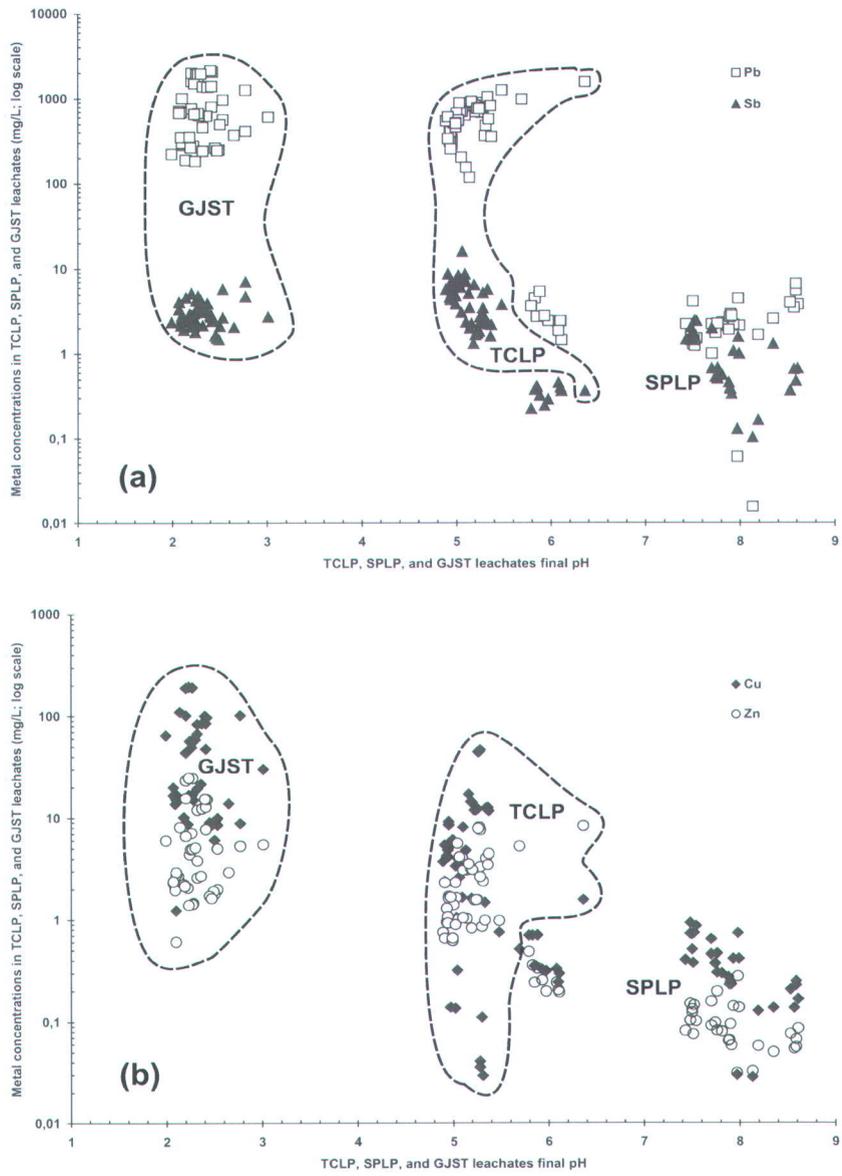


Figure 2.3. Graphs showing the relationship between the TCLP, SPLP and GJST leachates final pH and (a) Pb and Sb, and (b) Cu and Zn concentrations.



### **Chapitre 3. Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb and Zn in Canadian small arm firing ranges backstop soils**

Article publié dans *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 213 (2010), p. 171-189.

Auteurs: Mathieu Laporte-Saumure, Richard Martel et Guy Mercier



### ***3.1. Résumé***

Cet article présente les résultats de traitements physicochimiques sur des sols contaminés en Pb, Cu, Sb et Zn provenant des buttes d'arrêt de sites de tir à l'arme légère (STAL) militaires canadiens dans le but d'évaluer le potentiel de ces méthodes de réhabilitation pour le traitement des buttes d'arrêt des STAL. Le but des essais de traitement était l'atteinte du critère commercial «C» du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP), ou de façon plus réaliste d'atteindre des concentrations inférieures au critère de l'enfouissement D du MDDEP. Deux filières de traitements (FT) ont été évaluées. La FT-1 consiste en des essais de jig et de table de Wilfley (TW) respectivement sur les fractions granulométriques (FG) 0,5-3 mm et 53-500 µm, des essais de lixiviation chimique sur la FG <53 µm. La FT-2 a consisté en des essais de jig sur la FG 1-4 mm, de spirale et de TW sur la FG 250 µm-1 mm et enfin des essais de Kelsey jig sur la FG <250 µm. Dans le cas des deux FT, les FG non-traitées (>3 mm pour la FT-1 et >4 mm pour la FT-2), ainsi que les concentrés de séparation gravimétrique pourraient être recyclés dans des fonderies. Les résultats montrent que les FG fines (<53 µm pour la FT-1 et <250 µm pour la FT-2) ont été très difficiles à traiter. Même avec des proportions massiques de métaux enlevées atteignant 78% pour le Pb, les concentrations étaient encore très élevées suite à la lixiviation chimique; le Kelsey jig a montré des résultats des proportions d'enlèvement massiques des métaux décevantes, atteignant 47% pour le Pb. Pour les deux FT, les proportions massiques de Pb enlevées à l'aide du jig et de la TW ont atteint 98%, alors que jusqu'à 77% de la masse initiale des FG respectives a été traitée. Les calculs de l'efficacité de tout le procédé dans les sols traités ont démontrés que la FT-1 a permis de traiter 65% de la masse initiale de sol contaminé et pour la FT-2, 36%. Les FT 1 et 2 ont démontré que la TW a été efficace pour traiter des sol de FG variant de 53 µm à 1 mm et le jig pour les sols de FG variant de 1-4 mm. Notre étude démontre que les techniques de concentration gravimétrique sont prometteuses pour le traitement des sols de buttes d'arrêt de STAL et que d'avantage de recherches devraient être faites concernant le traitement des FG inférieures à 53 µm.



### **3.2. Abstract**

This paper presents the results of physicochemical treatment on Pb-Cu-Sb-Zn-contaminated Canadian small arm firing range (SAFR) backstop soils in order to evaluate the potential of such methods for remediation of SAFR backstop soils. Remediation target for the treatment assays was to attain the Québec Department of Environment commercial C criterion or more realistically, to reach the soil burial D criterion. Two treatment lines (TL) were evaluated. TL-1, consisting of jig and Wilfley table (WT) treatments on the 0.5-3 mm, and 53-500  $\mu\text{m}$  soil size fractions (SF), respectively, and chemical leaching on the  $<53 \mu\text{m}$  SF; and TL-2, consisting of jig on the 1-4 mm SF, spiral and WT treatments on 250  $\mu\text{m}$ -1 mm SF, and Kelsey jig assays on the  $<250 \mu\text{m}$  SF. For both TL, the untreated SF ( $>3 \text{ mm}$  for TL-1;  $>4 \text{ mm}$  for TL-2), and the gravimetric separation concentrates could be sent for recycling in smelter facilities. Results showed that the finer SF ( $<53 \mu\text{m}$  SF for TL-1;  $<250 \mu\text{m}$  SF for TL-2) were very difficult to treat. Even with metal removed mass proportions up to 78% for Pb, concentrations were still very high after chemical leaching; and the Kelsey jig showed deceiving metal removed mass proportions (up to 47% for Pb). In both TL, the jig and the WT showed Pb removed mass proportions up to 98% and treated mass proportions up to 77% in their respective SF. Whole process efficiencies in the cleaned soils showed that TL-1 led to the remediation of up to 65% of the initial total soil, and TL-2, 36%. TL-1 and TL-2 results showed that the WT effectively treated soils of 53  $\mu\text{m}$ -1 mm SF, and the jig, soils of the 1-4 mm SF. Our study shows that gravimetric concentration techniques are very promising for the treatment of SAFR backstop soils, and further research has to be done in order to treat the SF lower than 53  $\mu\text{m}$ .

Keywords: Small arm firing range, metal contamination remediation, soil washing, gravimetric concentration technologies



### **3.3. Introduction**

#### **3.3.1. Small arm firing range backstop soils and metal contamination**

Small arm firing ranges (SAFR) are a known source of Pb contamination. In the U.S. alone, 80 000 tons/years of Pb are used in the production of small arm bullets (USEPA 2001). An important portion of this Pb will eventually contaminate the soils of the many small arm firing ranges found in this country. Contamination is usually concentrated in the backstop soil of SAFR, where the bullets impact. Different studies showed soil with Pb maximal concentrations of 54 000 mg/kg (Manninen and Tanskanen 1993), 75 000 mg/kg (Mellor and McCartney, 1994), 10 620 mg/kg (Stansley and Roscoe 1996), 2 256 mg/kg (Murray et al. 1997), 6 724 mg/kg (Rooney et al. 1999), and 97 600 mg/kg (Clausen and Korte 2009). Hardison et al. (2004) highlighted that bullets are submitted to abrasion as they enter the backstop soil, and that a portion of the bullets form fine particles of metallic Pb, which can be rapidly transformed by alteration into more soluble products than the initial metallic Pb, such as hydrocerussite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ) and massicot ( $\text{PbO}$ ); and thus may pose a risk to groundwater contamination. Recently, Bannon et al. (2009) concluded that risk assessment and/or remediation of SAFR should assume a high relative bioavailability of Pb in the SAFR soils, highlighting the importance of finding ways to remediate such soils. SAFR are an environmental concern in regards to the potential Pb mobility in the vadose zone, and eventually in the water table; and to the potential availability of Pb via small soil particles or wind spread dust for the military personnel. Data relative to Pb and other metals mobility in Canadian SAFR backstop soils have showed a mobility potential in SPLP (synthetic precipitation leaching procedure; USEPA test method 1312, 1994), and GJST (gastric juice simulation test; Mercier et al. 2002a) leachates; as well as in pore water from sampling lysimeters in the vadose zone under an in-use SAFR backstop (Laporte-Saumure et al. 2007; 2009).

In Canada, hundreds of SAFR are found in the Canadian Force Bases across the country. Bullets used in military SAFR consist of a Pb-Sb core (~95% of the bullet), and a Cu-Zn jacket (~5% of the bullet). Depending on the bullet caliber used, Pb/Sb ratio of the core varies

from 90/10 (7.62 mm caliber) to 98/2 (5.56 mm caliber). The jacket has a 90/10 Cu/Zn ratio. This leads to bullet compositions of 85.5% to 93.1% Pb, 1.9% to 9.5% Sb, 4.5% Cu, and 0.5% Zn. Consequently, along with Pb contamination, Canadian military SAFR are a potential source of Sb, Cu and Zn soil contamination.

### **3.3.2. Soil washing**

Soil washing can be defined as the use of physical separation (using mineral processing technologies), chemical extraction (using leaching or dissolving process), or a combination of both methods (Dermont et al. 2008a) in order to remove contaminants (such as metals) from the soil in which they are contained. In metal-contaminated soils remediation, the major distinction between chemical extraction and mineral processing technologies, such as gravimetric concentration is that the use of chemical leaching generates a highly contaminated acid liquid waste which has to be treated after the process, whereas in gravimetric concentration, only water is used in the process, and the water can be recycled several times (Gosselin et al. 1999) before treatment. Gravimetric concentration was used at both laboratory and industrial scales in several metal-polluted soils remediation studies. The papers of Dermont et al. (2008a; 2008b) provide good reviews of metal remediation projects involving physical separation and/or chemical extraction. The estimated cost of physical separation varies from 70 U.S.\$/ton for easy to remediate large sites to 187 U.S.\$/ton for difficult to remediate small sites (FRTR 2007a; Dermont et al., 2008b), which makes it one of the least expensive contaminated soils remediation technology amongst others (e.g. *in situ* containment, solidification/stabilization, biological extraction; Dermont et al. 2008b). For chemical leaching technologies, the estimated cost is to vary from 358 to 1 717 U.S.\$/ton (FRTR 2007a). In Canada, studies of NATO/CCMS (1998), Alex-Sol and INRS (1999), Mann (1999) and Mercier et al. (2002b; 2007); and in the U.S., other studies of the USEPA (USEPA 1993; 1995a; 1995b) and the FRTR (2007b) can be cited as examples of the application of physical separation and/or chemical extraction to metal-contaminated soil remediation for soil originating from other sources than SAFR. Soil washing involving gravimetric concentration processes was used for SAFR soils in the U.S. (e.g. ART engineering LLC 2009; ESTCP 1997; Van Benschoten et al. 1997; USEPA 1995c, 2000; ITRC 2003) and in Europe (e.g. Hintikka et al. 2001; Honders et al. 2009). To our

knowledge, gravimetric technologies were never used to remediate metal-contaminated Canadian SAFR backstop soils, and the potential efficiency of such treatment methods for Sb-contaminated soils has never been investigated.

### **3.3.3. Regulations**

In Canada, several regulations can apply relatively to the management or the allowed metals concentrations in contaminated soils. In the province of Québec, the Department of Environment (*Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs*; MDDEP) provides guidelines on the maximal Pb, Cu and Zn allowed concentrations as a function of soil usage (whether it is for commercial or residential purposes). Outside Québec, the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) provides such guidelines. Table 3.1 shows the maximal allowed Pb, Cu and Zn concentrations for both criteria for commercial or industrial use. Note that Sb has no defined criterion. MDDEP «D» criterion is also indicated. This criterion is defined by the MDDEP (MDDEP of Québec 1999) as 5 times the «C» criterion and corresponds to the highest allowed concentrations for soils to be disposed in authorized contaminated soils landfill sites in the province of Québec. The respect of D criterion is economically important in the management of contaminated soils, since the disposal of >D soils can cost up to 200 CAN\$/ton (in hazardous waste facilities), and soils <D, around 60 CAN\$/ton.

### **3.3.4. Aim of the study**

The main objective of this study is to establish the efficiency of soil washing technologies by applying two lines of treatment (Figure 3.1) on Pb-, Cu-, Zn- and Sb-contaminated Canadian small arm firing backstop soils. Treatment line one (TL-1) consists of a combination of gravimetric concentration on two coarse soil size fractions (SF), and chemical leaching (high saline) on the fine SF. It was applied on backstop soils from 4 Canadian military SAFR (referred to as SAFR 1, 2, 3 and 4). Treatment line two (TL-2) consists of using only gravimetric concentration on three soil size fractions, and was applied on backstop soils from one Canadian military SAFR (SAFR 3). The ultimate objective of the soil treatment is to reach the Québec commercial «C» criterion, but more realistically, in regards to the very high

initial metals concentrations of the backstop soils, the reach of concentrations below the «D» criterion would be considered as a very good achievement.

### ***3.4. Materials and method***

#### **3.4.1. Treatment line 1**

Backstop soils on which TL-1 assays were done consisted of 100 to 200 sub-samples (depending on the SAFR) that were taken at a 0 to 30 cm depth interval in three of the most used firing lanes, and then homogenized to obtain representative soil samples of the worst case scenario in terms of metal pollution. The soil samples were first sieved at 3 mm (2 mm, in the case of SAFR 2), then at 0.5 mm, and finally at 53  $\mu\text{m}$ . The >3 mm SF remain untreated, and could probably be sent for recycling at a smelter facility. Gravimetric concentration consisted of laboratory jig assays on the 0.5-3 mm SF and laboratory shaking table assays on the 53  $\mu\text{m}$ -0.5 mm SF (Figure 3.1). Treatment assays on the <53  $\mu\text{m}$  SF consisted of chemical leaching assays.

##### ***3.4.1.1. Gravimetric concentration***

Basically, the jig method uses a sedimentation process and consists of a tank submitted to upward and downward water pulses (Mercier et al. 2001). This tank contains the slurry of soil to be treated and a raggings bed (usually ball bearings) of a specific density (which forms a density barrier) that sits on a metallic screen. Upward pulses fluidize the raggings and cause an overflow of light soil particles; and downward pulses create an underflow of heavier and denser ones. This allows the denser particles to settle to the bottom of the tank. Laboratory jig assays on the 0.5-3 mm SF were made on ~100 g masses. The bottom of the 24 cm<sup>2</sup> surface jig consisted of a 6.35 mm apertures screen on which a 300 g layer of 7.14 mm diameter steel ball bearings ( $\rho=7.9 \text{ g/cm}^3$ ), and a 40 g layer of 5.56 mm diameter silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;  $\rho=3.2 \text{ g/cm}^3$ ) ball bearings were placed as density barriers. A water flow rate of 2.5 L/min was used for the assays. Jig separation produced a tailing (low density particles), a concentrate (high density particles) and in some cases, a middling fraction.

The shaking table (Wilfley table; WT) consists of an inclined table (0 to 6 degrees) characterized by the presence of longitudinally oriented grooves (Figure 3.2). The process is activated by a shaking movement along the same direction. As in the case of the jig method, the water current is used for particle transport. Since the water current is perpendicular to the grooves of the table, the light particles (low density) are strongly carried by the water current and are separated by falling down the slope, near the particle-feeding point. Since the shaking movement of the table is slower on the left-hand side than on the right-hand side, the heavy particles (high density) are carried along the grooves to the left-hand side of the table, away from the particle-feeding point. The WT (Outakumpu Technology, model no. 13A) used on the 53-500  $\mu\text{m}$  had a 1 m length and a 40.6 cm width. Assays were done with 400 g of soil introduced in slurry (70% solid/liquid ratio) that was attrited prior to the assays. Attrition was done with a Wemco attritor for 10 minutes at 2 000 rpm. Using the WT with attrited soil slurry instead of dry soil was proven to be an effective process to maximize metal removal from contaminated soils (Marino et al. 1997). Water was introduced at 3 points on the WT (Figure 3.2): a primary water flow of 3.5 L/min, an 8 L/min water flow along the table for particle transport, and an additional 3.5 L/min water flow was added for denser particles transport. As Figure 3.2 shows, 7 products were obtained with the WT. Products 1 and 2 (low density particles) were combined and represent the tailing; products 3 and 4 were combined to form the middling; and 2 denser fractions (5 and 6-7) formed the concentrates.

Representative samples of the concentrate and the tailing (and the middling fraction, if applicable) were taken, crushed (with a Bleuler Mill shatter-box) and digested as follow: 10 mL of concentrated trace metal  $\text{HNO}_3$  were added to ~0.5 g masses of soils at an approximate temperature of 100 to 140°C (reaction time of 1 hour). Then, 4 mL of concentrated  $\text{HClO}_4$  were added at the same temperature (reaction time of 1 to 2 hours). After cooling down for 10 to 15 minutes, 10 mL of 48% concentrated HF were added to the samples at room temperature for a reaction time of 12 to 16 hours, to complete the digestion. Afterwards, 2.5 mL of concentrated trace metal HCl were added. The resulting liquids were then analyzed for their Pb, Cu, Sb, and Zn contents with a Varian Vista inductively coupled plasma-atomic

emission spectrometry (ICP-AES) analyzer. Note that Sb was analyzed only for the jig assays in TL-1.

#### **3.4.1.2. Chemical leaching**

Chemical leaching assays were made on the <53  $\mu\text{m}$  SF. The method that was used was high saline acid leaching modified from the protocol of Djedidi et al. (2005). The salt added to the acidic solution is NaCl because of the chloride anions ( $\text{Cl}^-$ ) property to allow the formation of chlorocomplexes with  $\text{Pb}^{2+}$ , such as  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_3^-$  and  $\text{PbCl}_4^{2-}$ , which have an increasing effect on Pb solubility (Mercier et al. 1996; Nedwed and Clifford 2000). Chemical leaching procedure was as follow: 250 g of contaminated soils were combined with 320 g of NaCl and 1 L of distilled water, put in a reaction/agitation Phipps and Bird cell, and agitated for 25 minutes. The pH was maintained at 3 ( $\pm 0.2$ ) with 10% concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  during the procedure. After 25 minutes of agitation, the slurry was placed in a centrifuge for 10 minutes at 3 600 rpm, in order to separate the supernatant and solid phases. Supernatants were then filtered with Whatman No. 4 filters. 20 mL samples of the supernatant liquids were then acidified with 1 mL of concentrated  $\text{HNO}_3$  to avoid metal precipitation, and analyzed for their metal contents (with the ICP-AES). Solids were successively rinsed with 500 mL, 400 mL, and 300 mL of distilled water to remove the NaCl. To accelerate decantation, 2 mL of polymer solution (Magnafloc 10, 1 g/L concentrated) for 100 mL of slurry were used after the first and second rinsing. After the third rinsing, the slurry was filtered (Whatman No. 4), and the resulting soils were dried out, digested and analyzed for Pb, Cu and Zn contents following the procedure described in section 2.1.1.

#### **3.4.2. Treatment line 2**

TL-2 was applied on backstop soils of SAFR 3. As in TL-1, samples were taken at a 0 to 30 cm depth in three of the most used firing lanes and homogenized in order to obtain representative samples. TL-2 consists of using only gravimetric concentrations and was done in order to be applied on more important volumes of soils (semi-industrial scale) than in the case of TL-1, which was of laboratory scale; and to compare the relative effectiveness of the spiral and the WT, which are known as comparable methods. Sieving was done with an 18-inch (46 cm) diameter Sweco sieve at 4 mm, 1 mm and 250  $\mu\text{m}$ . The >4 mm SF is not treated

and could be sent for recycling at a smelter facility. A semi-industrial jig was used on the 1-4 mm SF, a semi-industrial spiral and a laboratory WT were used for the assays on the 1 mm-250  $\mu\text{m}$ . Finally, Kelsey jig (KJ) assays were done on the <250  $\mu\text{m}$  SF.

#### **3.4.2.1. Gravimetric concentration**

Three semi-industrial jig assays were done on 1-4 mm SF backstop soils masses varying from 6 to 9.5 kg. Semi-industrial jig assays were done with a Denver Duplex jig of a 930  $\text{cm}^2$  area with a 3 mm aperture screen, and steel ball bearings varying from 4 to 6 mm in diameter ( $\rho=7.9 \text{ g/cm}^3$ ). The jig had a fixed pulsation frequency and material feeding rate of 420 pulses/min and 180 g/min, respectively. Assay 1 was done for 10 min with a 5 L/min wash water flow rate, assay 2, for 20 min, with 10 L/min wash water flow rate, and assay 3, with a 20 L/min flow rate for 12 min. Like the laboratory jig, the semi-industrial jig produces a concentrate and a tailing.

On the 1 mm-250  $\mu\text{m}$  SF backstop soils, 6 spiral assays were done on masses varying from 1.2 to 1.8 kg, and 3 WT assays on ~400 g masses. WT assays were done with the same table as in TL-1, and in the same conditions that are described in section 2.1.1. The spiral can be described as a semi-circular (in section) helicoidally shaped conduit that can be up to a few meters high. The action of the spiral relies mostly on the centrifugal force, but other factors, such as gravity, friction forces, and hindered settling also contribute to material separation (Gill 1991). Material is fed in slurry in the upper part of the spiral, and wash water is introduced to carry it downward. While the material is in the spiral, heavy particles tend to concentrate near the central axis of the spiral, and are collected near the upper part of the apparatus. Light particles tend to concentrate away from the central axis, and are carried out to the bottom of the spiral, where they are collected. Mixed particles (middling), characterized by densities between those of the heavy and light particles are also produced by the spiral. Spiral assays were done with a Reichert FM1 spiral. Feeding rates varied from ~1 200 to 2 400 kg/h. Assays 1 to 3, and 4 to 6, were done with 20% and 30% solid/liquid ratios, respectively. Four products were obtained with the spiral: 2 concentrates, a middling and a tailing.

Three KJ (Kelsey model J-200 KCJ) assays were done on masses of ~700 g. The KJ is a modified jig that was designed to operate separation on fine materials (<350 µm SF). As in the case of the conventional jig, the KJ uses a density barrier for particle separation, but instead of being vertical, water pulsations are horizontal, and since the device is subjected to rotation, centrifugal force also contributes to particle separation. The paper of Jones and Erasmus (2006) provides a detailed explanation of the operation principles of the KJ. Basically, the KJ (Figure 3.3) consists of a cylinder composed of two compartments vertically separated by a screen. Material is fed in the form of a slurry (35% solid/liquid ratio for our assays) in the center of the cylinder and, as the ragging material (600-850 µm diameter magnetite particles, in this case) is introduced, the spinning motion of the KJ makes it sit at an even thickness (18 mm, in this case) on the vertical screen. At the feeding point, the slurry is introduced along with a continuous water flow. Horizontal pulsations cause alternate fluidization and compaction of the ragging material, allowing heavy and dense particles, along with the action of the gravitational force, to go through the ragging and the screen. Light and heavy particles are collected on each side of the screen with wash water. KJ assays were done with pulsation (3 mm amplitude) and rotation rates of 2 520 rpm and 3 000 rpm, respectively. Screen apertures varied from 300 µm (assays 1 and 2) to 425 µm (assay 3). Wash water flow were of 7.5 l/min, 3.5 l/min, and 3.6 l/min, for assays 1, 2 and 3, respectively. Feeding rate was 40 kg/h for all assays.

Representative samples of the tailings and the concentrates (and the middlings, if applicable) were crushed, digested, and analyzed for Pb, Cu, Sb and Zn contents following the procedure described in section 2.1.1.

### ***3.5. Results and discussion***

The total soil metal concentrations in the 4 soils on which TL-1 was applied varied from 16 000 to 38 000 mg/kg for Pb, 3 000 to 11 500 mg/kg for Cu, and 400 to 1 400 mg/kg for Zn; Sb was only analyzed in the >3 mm and 0.5-3 mm SF, and concentrations were up to 600 and 8 000 mg/kg, respectively. In the <3 mm soils, Pb and Cu masses were mostly concentrated in the 0.5-3 mm and 53-500 µm SF; and Sb and Zn masses were mostly

concentrated in the 0.5-3 mm SF. Soils of the >3 mm SF consisted mostly of bullets and bullets fragments, which were manually removed before analysis. For the soil processed in TL-2, total soil metal concentrations were of 43 000 mg/kg for Pb, 15 000 mg/kg for Cu, 600 mg/kg for Sb, and 2 000 mg/kg Zn. In the <4 mm soils, Pb and Sb masses were mostly concentrated in the 1-4 mm, 250  $\mu$ m-1 mm, and <250  $\mu$ m SF; and Cu and Zn masses were mostly concentrated in the >4 mm, 1-4 mm, and <250  $\mu$ m SF. Soils in the >4 mm SF were mostly composed of bullets and bullets fragments, which were manually removed before the analyses.

Results of the remediation assays for TL-1 and TL-2 are presented in two perspectives: (1) the metal (Pb, Cu, Sb and Zn) removed mass proportions, and (2) the whole process efficiency.

### 3.5.1. Calculations

Metal removed mass proportions (i.e. removal efficiencies) are defined as the removed Pb, Cu, Sb or Zn mass proportions (%) in the tailings (or middlings, in the case of the WT) relative to the initial metal masses in a given SF.

The whole process efficiency is evaluated with (1) the calculated Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the cleaned soil, and (2) the mass proportion of cleaned soil relative to the initial total soil (defined as including all SF). To illustrate how the whole process efficiency values were calculated, consider a fictive example in which SF-1 and SF-2 are the two treated SF out of a given initial contaminated total soil, and represent mass proportions of 45% and 30% of the initial total soil, respectively. If 85% of SF-1 is clean soil, and 80% of SF-2 is clean soil; then, for a mass of 1 kg of initial contaminated total soil, a mass of 750 g would be SF-1 (450 g) and SF-2 (300 g) soils. Consequently, 85% of the 450 g of SF-1 (i.e. 383 g) would be clean soil, and 80% of 300 g of SF-2 (i.e. 240 g) would be clean soil, for a total of 623 g of clean soil, i.e. 83% (623/750) of the mass of SF-1 and SF-2 soils. This leads to 62% (0.83 of 75%) of clean soil with respect to the initial contaminated total soil mass. Masses (mg) of Pb, Cu, Sb and Zn in the clean fractions of SF-1 and SF-2 are obtained with the metal concentrations (mg/kg) and masses (kg) of the clean fractions; and Pb, Cu, Sb and Zn

concentrations are calculated for the total reconstituted cleaned soil masses. In the example, if the 0.383 kg mass of SF-1 clean fraction has a Pb concentration of 1 000 mg/kg and for SF-2, if the 0.240 kg mass has a Pb concentration of 1 100 mg/kg, there would be 380 mg of Pb in the clean fraction of SF-1, and 264 mg of Pb in the clean fraction of SF-2 for a total mass of 644 mg of Pb in 0.623 kg of reconstituted treated soil, or a 1 034 mg/kg Pb concentration in the treated soil, which represents 62% of the initial contaminated total soil. In this study, the results of these calculations on the reconstituted treated soils of both TL (TL-1 and TL-2) were used in order to evaluate the whole process efficiency.

### **3.5.2. Treatment line 1**

#### ***3.5.2.1. Jig and Wilfley table on >53 $\mu$ m SF***

Copper, Pb, Sb (for the 0.5-3 mm SF) and Zn concentrations of the concentrate, middling (when applicable) and tailing fractions obtained with the jig (on the 0.5-3 mm SF) and the WT (on the 53-500  $\mu$ m SF) assays are presented on Table 3.2. The initial concentrations (prior to remediation), and Pb, Cu, Sb (for the 0.5-3 mm SF) and Zn removed mass proportions are also showed. Indicated results are the best obtained of three jig or WT assays for each SAFR soil.

Jig results showed that proportions of 55 to 91% of initial treated mass of 0.5-3 mm soils were recovered in the tailings (the treated soil fraction). The tailings had concentrations of 2 500 to 19 000 mg/kg for Pb, 260 to 3 250 mg/kg for Cu, 40 to 500 mg/kg for Sb, and 50 to 500 mg/kg for Zn. The middlings (only for SAFR 2 and 3) and concentrates, were characterized by very high Pb, Cu, Sb and Zn concentrations of the order of 1 000 to 100 000 mg/kg. The concentrates and middlings could be recovered together and sent for recycling in a smelter facility. As showed on Table 3.2, metal removed mass proportions in the jig tailings were up to 94%, 98%, 96% and 97%, for Pb, Cu, Sb and Zn, respectively. The Pb MDDEP D threshold was reached for SAFR 2 and 3 soils; the Cu C criterion was reached at SAFR 2 and 3, was nearly reached at SAFR 4; and Zn concentrations were lower than both the CCME and C criteria for SAFR 2 and 3, and lower than the C criterion for SAFR 1 and 4.

The WT results showed that the lowest concentrations obtained with this method were in the middlings, which is therefore considered as the treated soil fraction. For presentation purposes, the two concentrate fractions (5 and 6-7; Figure 3.2) of the WT were combined on Table 3.2. Concentrations were recalculated, with respect to the mass proportions of both concentrate fractions. The middlings represented 60 to 77% of the initial WT processed soils, and was characterized in SAFR 1, 2 and 3 by Pb concentrations of approximately 750 mg/kg, and Cu and Zn concentrations of 100 to 150 mg/kg, and 30 to 40 mg/kg, respectively. The higher concentrations in SAFR 4 middling, especially in the case of Pb (3 800 mg/kg), could be explained by the fact that wood chips were added to the backstop soil, and interfered in the gravimetric separation process. This problem could be solved by floating these wood chips, prior to the WT process. In the tailings, the high metal contents might be explained by the attrition of the soil before the WT process. Attrition, which was used in order to separate metal particles physically adsorbed to clean soil particles, generates important amounts of slurry containing high proportions of fine metal particles which respond poorly to the gravimetric separation process, creating high metal concentrations in the tailings. This leads to high Pb, Cu and Zn concentrations in the concentrates and tailings, and low metal contents in the middlings. The Pb MDDEP D and C thresholds were attained for SAFR 4 and SAFR 1 to 3, respectively. The Cu concentrations in the middlings were close to the CCME industrial threshold for SAFR 2 and 3, and lower than the MDDEP C threshold for SAFR 1 and 4. Metal removed mass proportions were up to 94% for Pb, 84% for Cu, and up to 69% for Zn.

#### ***3.5.2.2. Chemical leaching on <53 µm SF***

Chemical leaching results are shown on Table 3.3. The initial concentrations of Pb in the fine SF were very high (35 000 to 43 000 mg/kg), and the concentrations after the process were still close, or greater than 10 000 mg/kg. The highest obtained metal removed mass proportions with chemical leaching were of 78% for Pb, and 39% for Cu and 40% for Zn. This low removal could be attributed to the nature of Pb, Cu and Zn in the soils, which were in the form of variably altered metallic fragments. After solubilisation of the alteration crusts of the fine diameter particles, which were found to be dominantly Pb-carbonates, the acidic leaching solution was not able to solubilise the core of these particles (i.e. unaltered metallic Pb particles). Modifications of the chemical leaching protocol, such as an increase of the

reaction time, or using lower pH solutions might have helped to reach lower concentrations in the chemically treated soils, but the poor solubility of metallic Pb particles, even in low pH environments, will eventually limit the effectiveness of the leaching process. The remediation of these soil using chemical leaching to the point of reaching the threshold limits would either be too time consuming, or not economically viable. In TL-1, the chemical leaching was found to be ineffective and, since the <53  $\mu\text{m}$  represented only 4 to 7% of the initial total soil masses (Table 3.3), this SF should remain untreated, and could be sent directly for metals recycling at a smelter facility, or properly managed as hazardous wastes. Still, with Pb removed mass proportions up to 78%, chemical leaching could be a useful refinement treatment that may be used after gravimetric treatment, to attain a given threshold. For Cu and Zn, mass decreases were lower (17 to 40%), and because of lower initial concentrations, MDDEP D threshold was reached for Cu, and the CCME industrial threshold was attained for Zn (SAFR 1, 2 and 3). No Pb thresholds were attained.

#### ***3.5.2.3. Whole process efficiency***

The cleaned soil of TL-1 corresponds to the combination of the 0.5-3 mm and 53-500  $\mu\text{m}$  SF (Table 3.4), since the <53  $\mu\text{m}$  could not be cleaned and therefore was not included in the whole process efficiency calculations. It would be sent for recycling or properly disposed. Concentration decreases up to 94% were reached for Pb in the cleaned soil after TL-1. The whole process efficiency was evaluated by considering (1) the cleaned soil to initial total soil ratios, and (2) the Pb, Cu and Zn concentrations in the cleaned soil, after the remediation process, as described in section 3.1. Table 3.4 shows the total mass proportions of the 53 to 500  $\mu\text{m}$  and 0.5 to 3 mm SF, the tailings proportions of both SF, and the calculated final Pb, Cu and Zn concentrations of the cleaned soils. The later concentrations were recalculated on the basis of 1 kg of 53  $\mu\text{m}$ -3 mm soil. Cleaned soils mass proportions were 65%, 58%, 62% and 47% for SAFR 1, 2, 3 and 4, respectively. In the case of SAFR 1, 2 and 3 the MDDEP D criterion was reached for Pb (concentrations were very close to the MDDEP commercial C criterion for SAFR 2 and 3); the C criterion was reached for Cu (all SAFR); and for Zn, the CCME industrial threshold was attained. These results indicate that gravimetric separation is a promising method for Pb, Cu and Zn remediation in Canadian military SAFR backstop soils.

### 3.5.3. Treatment line 2

#### 3.5.3.1. Jig, Spiral and Wilfley table on >250 $\mu\text{m}$ SF

For TL-2, the jig results (Table 3.5) showed concentration decreases comparable to those obtained in TL-1. The concentrations in the tailings for the 1-4 mm SF were 1 600 mg/kg for Pb, 160 mg/kg for Cu, 40 mg/kg for Sb and 90 mg/kg for Zn. Metal removed mass proportions were of 99% for Pb, Cu and Zn; and of 98% for Sb. Lead concentrations were lower than the MDDEP D criterion in the tailing after the jig. For Zn, both the C and CCME criteria were reached, and for Cu, the C criterion was reached.

Spiral results (Table 3.5) showed reasonably low concentrations in the middlings of 2 600, 600, 60 and 100 mg/kg for Pb, Cu, Sb and Zn, respectively, with metal removed mass proportions of 92% for Pb, 88% for Cu, 91% for Sb and 84% for Zn. The spiral tailing was lower than the D criterion for Pb and close to the C criterion for Cu. Still, the mass proportions of the middlings fraction represented less than 50% of the initial soil mass, which is rather low. This led to use the WT on the 250  $\mu\text{m}$ -1 mm SF in TL-2, in the same conditions that led to important metal removal in TL-1. As Table 3.5 shows, the WT table was more efficient to treat the 250  $\mu\text{m}$ -1 mm SF than the spiral, because lower concentrations were reached, higher metal removed mass proportions were attained, and higher mass proportions were obtained in the middlings (treated soil fraction). With the WT, Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the tailings were brought down to 1 200, 200, 30, and 80 mg/kg, respectively. The D criterion was reached for Pb (very close to C), and the C criterion was reached for Cu. Metal removed mass proportions were of 96% for Pb, 91% for Cu, 95% for Sb, and 60% for Zn. The attrition prior to the WT assays (not done before the spiral assays) and the fact that the particles in the WT are submitted to more constraints, since the separating action of the spiral relies mostly on the centrifugal force, and the WT relies on gravimetric forces, but also on several principles such as flowing-film concentration, hindered settling, consolidation trickling and asymmetrical acceleration (Weiss et al. 1985; Marino et al. 1997), might explain the better results obtained with the WT.

### **3.5.3.2. Kelsey jig on <250 µm SF**

The KJ was not effective on metal removal (Table 3.5). The concentrations in the tailing were still very high (20 700 mg/kg Pb, 1 300 mg/kg Cu, 400 mg/kg Sb and 600 mg/kg Zn). Lead, Cu, Sb and Zn removed mass proportions were respectively of 47, 31, 43 and 16%. Several hypotheses can be posed to explain the low efficiency of the KJ in TL-2. The KJ might not be suitable for removal of very high Pb concentrations, which were over 33 000 mg/kg in the <250 µm SF. The KJ might have been applied to a too large particle-size range. The KJ has many feed or machine related operating variables, such as the feed rate, the pulp density, the feed grain-size (i.e. SF), the ragging specific density, type, and size distribution, and the pulsation frequency and amplitude (Tucker 1995; Jones and Erasmus 2006). Higher metal removed mass proportions might have been obtained if more assays had been realized, in order to find the optimal conditions for remediation of SAFR metals-contaminated soils. Only 3 KJ assays were done in this study. Even though remediation of Pb-contaminated soils with the KJ is possible (Jones and Erasmus 2006), data relative to such a remediation is very seldom in the literature. It was not an objective of this study to find optimal conditions for the KJ, but to evaluate the potential use of the KJ for treatment of fine SF in a metals-contaminated soils treatment line. The KJ was considered ineffective in TL-2. Still, the KJ assays results showed that lower concentrations were obtained in the tailing, but not enough to consider the soils treated.

### **3.5.3.3. Whole process efficiency**

The whole process efficiency for TL-2 (Table 3.6) is presented as it was for TL-1 (section 3.2.3). Since the <250 µm SF was not successfully decontaminated, it was not included in the calculated reconstituted soil concentrations. This explains the relatively low (36%) cleaned soil mass proportion for TL-2, since the <250 µm SF accounted for 35.5% of the total soil. Reconstitution of cleaned soils showed concentrations of 1 400 mg/kg (lower than the MDDEP D criterion, close to C) and a concentration decrease of 97% for Pb; concentrations of 185 mg/kg (lower than the C criterion, close to CCME) and a decrease of 99% for Cu; concentrations of 33 mg/kg (no criterion apply) and a decrease of 95% for Sb; and

concentrations of 86 mg/kg (lower than both C and CCME criteria) and a concentration decrease of 96% for Zn.

#### **3.5.4. Comparison of treatment lines 1 and 2**

In both treatment lines, remediation assays on the coarser SF (>53  $\mu\text{m}$  for TL-1 and >250  $\mu\text{m}$  for TL-2) showed the lowest concentrations in the treated soil fractions, and the highest mass decrease proportions. For both treatment lines, the finer SF were the hardest to treat as showed by the low Pb, Cu, Sb and Zn concentration and mass decrease (Tables 3.2 and 3.5). Metal removal in finer SF (lower than 63  $\mu\text{m}$ ) is very difficult (Mercier 2000), especially because the fines complex binding and speciation (Mann 1999), and these SF are frequently managed as hazardous wastes and remain untreated (Van Benschoten et al. 1997; Marino et al. 1997; Rikers et al. 1998). However, a few studies included remediation of the <63  $\mu\text{m}$  SF (e.g. Lang and Mourato 1993; Hall and Holbein 1993, Mercier et al. 2000). Mercier et al. (2000) applied chemical leaching and several gravimetric separation techniques (WT, Bartles table, Falcon «superbowl» SB4 separator, flotation and MGS separator) on <63  $\mu\text{m}$  SF soils. Their chemical leaching assays led to Pb concentration decreases from 35% to 81%, with much lower initial soil concentrations (6 000 mg/kg) than in the cases of the chemical treatment assays of TL-1 (which were up to 43 000 mg/kg in the <53  $\mu\text{m}$  SF). Their gravimetric assays on the <63  $\mu\text{m}$  SF led to conclude that only the flotation and the MGS have an appreciable remediation potential for fine SF, and for soils with Pb concentrations lower than 2 000 mg/kg. As discussed in section 3.2.3, in the case of TL-1, the <53  $\mu\text{m}$  SF would remain untreated, and properly managed (and could possibly be sent for recycling). Whole process efficiency results showed that in the reconstituted treated soil, slightly lower Pb, Cu and Zn concentrations were reached for TL-2, but higher proportions of soils relative to the initial total soils were treated for TL-1. This is explained by the low metal removed mass proportions achieved in the <250  $\mu\text{m}$  SF with the KJ, and the fact that this later SF represented an important proportion of the total soil (36%). The compared results of both treatment lines showed that the WT was a very effective remediation process for particle with sizes varying from 1 mm to 53  $\mu\text{m}$  and the jig, for particles from 0.5 mm to 4 mm in diameter. From these observations, it is concluded that modifying TL-2 by sieving the <250  $\mu\text{m}$  SF at 53  $\mu\text{m}$  to obtain a 1 mm-53  $\mu\text{m}$  SF would give better results. Figure 3.4 presents a

proposed treatment line. The later SF would be treated with the WT; and the 1-4 mm SF would be treated with the jig (Figure 3.4). The >4 mm and <53  $\mu\text{m}$  SF would not be treated, and disposed properly or sent for recycling. This would lead to higher proportions of cleaned soils. On the basis of calculations with SAFR 3 SF proportions, sieving the <250  $\mu\text{m}$  SF (36%; Table 3.5) at 53  $\mu\text{m}$  (4%; Table 3.3), would lead to a resulting 53  $\mu\text{m}$ -1 mm SF representing 63% of the SAFR 3 backstop soil, since the 250  $\mu\text{m}$ -1 mm SF proportion was 31%. Thus, with the proposed treatment process more than 80% of SAFR soils could be treated, by using the jig on the 1-4 mm SF (19%; Table 3.5), and the WT on the 53  $\mu\text{m}$ -1 mm SF (63%). Overall, the comparison between TL-1 and TL-2 shows that the removals achieved with the jig and the WT were high for both treatment lines, indicating that these gravimetric separation methods are suitable for the treatment of Pb-, Cu-, Sb- and Zn-contaminated SAFR backstop soils.

### **3.5.5. Comparison with other studies**

Results obtained with the gravimetric treatment assays (jig and WT) were compared with a few other laboratory scale (Table 3.7) or field application (Table 3.8) remediation studies found in the literature. In Table 3.7, results are showed for the SF treated with the jig and the WT, and Table 3.8 shows results for the reconstituted cleaned soils. Since no studies have considered Sb in soil remediation processes involving gravimetric concentration, removal efficiency for this metal could not be compared to other studies. As shown in Table 3.7, Pb removal efficiencies obtained with the jig were between 80% and 95% for TL-1 and 99% for TL-2. Mercier et al. (2002b) were able to bring down Pb concentrations to 500 mg/kg, but their initial concentrations were much lower than those of the soils treated in this study, as shown by their lower removal efficiencies (70%). Higher efficiencies were also attained for Cu and Zn, compared to the results of Mercier et al. (2002b), which had lower initial Cu and Zn contents. The jig has proven to be more effective than the dense media separation (DMS) used by Hintikka et al. (2001) for both Pb and Cu. The WT removal efficiencies for Pb were between 80 and 94% for TL-1, and 96% for TL-2. These removal results were higher than those obtained by Van Benschoten et al. (1997; jig+WT, 22-93%), Hintikka et al. (2001; DMS+WT, 91%), and Mercier et al. (2002b; WT, 61%). Marino et al. (1997) obtained slightly better removals for Pb (98%), and higher Cu (96%) and Zn (90%) removals. This

may be explained by the fact that, in the case of Marino et al. (1997), the bulk soil was sieved at 6.4 mm (¼ inch) before attrition (at 75 to 80% solid to liquid ratio for 15 minutes), and the presence of coarser particles and a higher solid to liquid ratio (with respect to our WT assays) might have enhanced the effectiveness of the attrition. Following the attrition, the soils were sieved again, and the 2 mm-63 µm SF was used for WT assays, thus no particles <63 µm were present, which may have contributed to higher removals, since particles with diameters lower than 63 µm are known to be difficult to treat. This is supported by the higher removals reached with the WT for TL-2, in which no soil particles with diameters lower than 250 µm (i.e. no <63 µm particles) were treated. Still, the results obtained for TL-1 in this study indicated that particles with diameter as low as 53 µm can efficiently be treated with the WT. In Table 3.8, results of several field applications studies are presented, and compared with the results of TL-1 and TL-2 cleaned soils. Lead removal was up to 94% for TL-1 and of 97% for TL-2. Copper and Zn removals were up to 98% and 93% for TL-1, and of 99% and 96%, respectively for TL-2. Alex-sol and INRS (1999) reached similar Cu and Zn removals, and Mercier et al. (2007) had lower Cu and Zn removals. These later studies showed lower Pb removals, with respect to TL-1 and TL-2. NJDEP (2001) attained Pb removals of 89 to 95% with gravimetric concentration methods, which are comparable to those of our study. The Pb concentrations of the initial treated soils in the NJDEP (2001) study were lower than those of the SAFR backstop soils, thus indicating that our gravimetric concentration assays (jig, WT) were very effective.

All together, these results indicate that gravimetric concentration methods are suitable to remediate Canadian SAFR backstop soils, and that, as Tables 3.7 and 3.8 indicate, removal efficiencies for Pb, Cu and Zn in TL-1 and TL-2 were comparable to, and in many cases better than the results of other studies.

### ***3.6. Conclusions***

The main objective of this study was to evaluate the potential of gravimetric concentration and chemical treatment methods for Pb, Cu, Sb and Zn removal in Canadian SAFR backstop soils. Both treatment lines used to proceed to this evaluation showed that important metal

removed mass proportions in the coarser SF (0.5-3 mm and 53-500  $\mu\text{m}$  for TL-1; 1-4 mm and 250  $\mu\text{m}$ -1 mm for TL-2) were reached with the jig and the WT. In the case of the finer SF (<53  $\mu\text{m}$  for TL-1; <250  $\mu\text{m}$  for TL-2), the chemical extraction and KJ assays showed lower metal removals. Treatment of the fine SF (<53  $\mu\text{m}$ ) is very difficult and more research needs to be done in this area to be able to treat it. Still, our study showed that the treatment of the soil fraction greater than 53  $\mu\text{m}$  is feasible and should allow to lower the management cost of the soil as it allows to bring the metal contents lower than the Pb D criterion, thus avoiding the hazardous waste facility. It will also allow to return important masses of Pb in the industrial production. In fact, even though the C criterion (under which the soils would respect the MDDEP of Québec commercial Pb level) could not be respected (with the exception of Pb for the WT in TL-1), it can be argued that the treated fraction of the SAFR backstop soils could be returned to site after the process. Since the use of soils as backstops in military SAFR may not be considered as a commercial purpose, and because of the low Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the cleaned soils relative to the initial total soil concentrations, this option seems conceivable. Our results also showed that gravimetric concentration technologies are an appropriate treatment method for Sb. The proposed flow sheet of treatment is modified from TL-2, and could lead to cleaned soil masses proportions up to 80% relative to the initial total SAFR backstop soil.

### ***3.7. Acknowledgements***

The authors would like to acknowledge the Director of Land and Environment (DLE) of the Department of National Defense of Canada for funding; the Canadian Force Bases (CFB) Environment Officers Kelly Sturgess, Garnet Shearer, and Sheldon Down; Sylvie Brochu of Defence Research and Development Canada (DRDC-Valcartier); the Range Control staff of Valcartier, especially Master Warrant Officer Lafleur; Myriam Chartier, Clarisse Deschênes-Rancourt, Roxanne Saint-Laurent and Mohamed Ayad for their useful assistance; Jacques Dumas, Jean Robitaille and Frédéric Bergeron of the *Consortium en Recherche Minérale*; and Michelle Bordeleau, René Rodrigue and Philippe Girard for chemical analyses.



### **3.8. References**

Alex-Sol, Institut national de la recherche scientifique (INRS) (1999). *Soil and sediment decontamination by a physical, chemical and biological metal-separation process*. St. Lawrence Technologies data sheets. Environment Canada, Eco-Technology Innovation Section, Montréal, QC, Canada.

ART Engineering LCC (2009). *Soil Washing, Soil Decontamination, Soil Cleaning, Sediment Treatment, Soil and Groundwater Remediation Project Experience*. Disponible à: <http://www.art-engineering.com/Projects%20Soil%20Treatment.htm#top>.

Bannon, D.I., Drexler, J.W., Fent, G.M., Casteel, S.W., Hunter, P.J., Brattin, W.J., and Major, M.A. (2009). *Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability*. Environ. Sci. Technol. 43, 9071-9076.

Clausen, J. and Korte, N. (2009). *The distribution of metals in soils and pore water at three U.S. military training facilities*. Soil Sediment Contam. 18, 546-563.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafèche, M. (2008a). *Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications*. J. Hazard. Mater. 152, 1-31.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafèche, M. (2008b). *Metal-contaminated soils remediation practices and treatment technologies*. Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage. 12, 188-209.

Djedidi, Z., Drogui, P., Ben Cheikh, R., Mercier, G., and Blais, J.F. (2005). *Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery*. J. Environ. Eng. (ASCE) 131, 305-314.

Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) (1997). *Joint Small Arms Range Remediation, Cost and Performance Report*, USDOD, Arlington, VA.

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). (2007a). *Remediation technologies screening matrix and reference guides, version 4.0*. Available at: [http://www.frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html).

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). (2007b). *The table 3-8 completed projects: Ex situ physical /chemical treatment for soil, sediment, sludge*. Available at: [http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3\\_8\\_nfr.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3_8_nfr.html).

Gill, C.B. (1991). *Materials beneficiation*. Springer-Verlag, éditeur. New York, USA. Page 245.

Gosselin, A., Blackburn, D., and Bergeron, M. (1999). *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques (in french)*. Section Éco-innovation technologique. Programme de développement et de démonstration technologiques. Direction de la Protection de l'Environnement. Environnement Canada. 134 pages.

Hall, D. and Holbein, B.E. (1993). *Integrated treatment of heavy metal and organic contaminated industrial soils*. Soil remediation symposium Québec city, Québec Canada, September 1993, 151-195

Hardison, D.W. Jr., Ma, L.Q., Luongo, T., and Harris, W.G. (2004). *Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering*. *Sci. Total Environ.* 328, 175-183.

Hintikka, V., Parvinen, P., Stén, P., Laukkanen, J., and Leppinen, J. (2001). *Remediation of soils contaminated by lead and copper-containing rifle bullets*. Geological Survey of Finland 32, 151–157.

Honders, A., Maas, Th., and Gadella, J.M. (2009). *Ex-situ treatment of contaminated soil – the Dutch Experience. Service Center Ground (SCG)*. The Netherlands. Disponible à: <http://www.scg.nl/SCG/files/treatment.pdf>.

Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) (2003). *Characterization and Remediation of Soils at Closed Small Arms Firing Ranges, Technical/Regulatory Guidelines*, Washington, DC.

Jones, T.A. and Erasmus, W. (2006). *Efficient enhanced gravity recovery of zircon using the Kelsey centrifugal jig*. The South African Institute of Mining and Metallurgy. DMS and gravity concentration operations and technology in South Africa. W. Dworzanowski, éditeur. Johannesburg. 87-108.

Lang, D.D. and Mourato, D. (1993). *Results of the Toronto harbour commissioners soil recycling demonstration project*. 42 pages.

Laporte-Saumure, M., Martel, R. and Mercier, G. (2007). *L'évaluation de la composition et des propriétés chimiques et physiques des sédiments des buttes de tir*. Confidential research report R-850-e2, March 2007. INRS-ETE, Québec city, Canada, 60 pages.

Laporte-Saumure, M., Martel, R., Mercier, G., and Brochu, S. (2009). *Instrumentation d'une butte de tir expérimentale, évaluation de la qualité de l'eau sous une butte de tir en opération et essais de traitement des sols*. Confidential research report R-1117, December 2009. INRS-ETE, Québec city, Canada, 97 pages.

Mann, M.J. (1999). *Full-scale and pilot-scale soil washing*. J. Hazard. Mater. 66, 119-136.

Manninen, S. and Tanskanen, N. (1993). *Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range*. Arch. Environ. Contam. and Toxicol. 24, 410-414.

Marino, M.A., Brica, R.M., and Neale C.N. (1997). *Heavy metal soil remediation; the effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process*. Environ. Prog. 16, 208-214.

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (1999), *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Les Publications du Québec, Québec city, Canada.

Mellor, A. and McCartney, C. (1994). *The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England Soil*. Soil Use Manag. 10, 124-129.

Mercier, G., Blais, J-F., and Chartier, M. (2007). *Décontamination à l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par des procédés minières et lixiviation chimique*, J. Environ. Eng. Sci. 6, 53-64.

Mercier, G., Duchesne, J., and Carles-Gibergues, A. (2002a). *A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead*. Environ. Pollut. 118, 285-296.

Mercier, G., Duchesne, J., and Blackburn, D. (2002b). *Mineral processing technology followed by chemical leaching to remove mobile metals from contaminated soils*. Water Air Soil Pollut. 135, 105-130.

Mercier, G., Duchesne, J., and Blackburn, D. (2001). *Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods*. J. Environ. Eng. (ASCE), 127, 348-358.

Mercier, G. (2000). *Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. Ph D thesis, Laval University, Québec city, Québec, Canada. 277 pages.

Mercier, G., Chartier, M., and Couillard, D. (1996). *Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments*. *Water Res.* 30, 2452-2464.

Murray, K., Bazzi, A., Carter, C., Ehlert, A., Harris, A. Kopec, M., Richardson, J., and Sokol, H. (1997). *Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range*. *J. Soil Contam.* 6, 79-93.

North Atlantic Treaty Organization's Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS). (1998). *Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater*. Pilot Study, Phase II final report No. 219. Brussels, Belgium.

Nedwed, T., and Clifford, D.A. (2000). *Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high concentration chloride solutions*. *Environ. Prog.* 19, 197-206.

New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP). (2001). *Certification Report for New Jersey Corporation for Advanced Technology (NJACT) Verification of Brice Environmental Services Corporation (Soil Washing Process)*.

Rikers, R.A., Rem, P., Dalrnijn, W.L., and Honders A. (1998). *Characterization of heavy metals in soil by high gradient magnetic separator*. *J. Soil Contam.* 7, 163-190.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., and Cresswell, R.J. (1999). *Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot*. *Water Air Soil Pollut.*, 116, 535-548.

Stansley, W. and Roscoe, D.E. (1996). *The uptake and effects of lead in small mammals and frogs at a trap and skeet range*. Arch. Environ. Contam. and Toxicol. 30, 220-226.

Tucker, P. (1995). *Technical note – Modelling of the Kelsey centrifugal jig*. Miner. Eng. 8, 333-336.

U.S. Environmental Protection Agency. (2001). *Best management practices for lead at outdoor shooting ranges*. EPA-902-B01-001. United States Environmental Protection Agency, region 2.

U.S. Environmental Protection Agency. (2000). *Innovative remediation technologies: Field-scale demonstration projects in North America, 2<sup>nd</sup> edition*. EPA/542/B/00/004. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.

U.S. Environmental Protection Agency. (1995a). *BESCORP Soil Washing System for Lead Battery Site Treatment*. Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/503. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

U.S. Environmental Protection Agency. (1995b). *Bergman USA soil sediment washing technology*. Applications Analysis Report, EPA/540/AR-92/075. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

U.S. Environmental Protection Agency. (1995c). *Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites*, EPA/540/R-95/512. Office of Research and Development, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency test method 1312. (1994). *Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)*. Test Methods for Evaluating Solid Wastes. Protocol available at <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf>. February 2010.

U.S. Environmental Protection Agency. (1993). Toronto *Harbour Commissioners (THC) Soil Recycle Treatment Train*, Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/517, Risk Reduction Engineering Laboratory. Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

Van Benschoten, J.E., Matsumoto, M.R. Young, W.H. (1997). Evaluation *and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils*. J. Environ. Eng. (ASCE), 123, 217–224.

Weiss, N.L., ed. (1985). *SME Mineral Processing Handbook, Vol.1*. Society of Mining Engineers, New York, USA.



### 3.9. Tables

Table 3.1. MDDEP of Québec commercial «C», and «D» criteria; and CCME industrial criteria defined for Cu, Pb, and Zn. Note that there are no thresholds for Sb.

	<b>Pb</b> <b>(mg/kg)</b>	<b>Cu</b> <b>(mg/kg)</b>	<b>Sb</b> <b>(mg/kg)</b>	<b>Zn</b> <b>(mg/kg)</b>
<b>CCME industrial criteria</b>	600	91	-	360
<b>MDDEP commercial «C» criteria</b>	1000	500	-	1500
<b>MDDEP «D» criteria</b>	5000	2500	-	7500

**Table 3.2. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations of the tailing, middling, and concentrate fractions; and their respective mass proportions obtained with the jig and WT remediation assays on the four SAFR backstop soils for TL-1.**

Soils	SAFR 1		SAFR 2		SAFR 3		SAFR 4	
	Jig	WT	Jig	WT	Jig	WT	Jig	WT
Treatment method	0.5-3 mm	53-500 µm	0.5-2 mm	53-500 µm	0.5-3 mm	53-500 µm	0.5-3 mm	53-500 µm
Treated SF	93	383	96	387	99	384	92	383
Init. masses (g)	93	383	96	387	99	384	92	383
SF prop. (%)	13.2	73.5	12.7	79.4	21.1	68.4	52.9	29.4
<b>Initial conc.</b>								
Pb (mg/kg)	<i>150 457</i>	<i>6 488</i>	<i>45 478</i>	<i>5 647</i>	<i>33 457</i>	<i>8 163</i>	<i>30 867</i>	<i>1 779</i>
Cu (mg/kg)	<i>77 937</i>	<i>644</i>	<i>13 531</i>	<i>366</i>	<i>15 284</i>	<i>450</i>	<i>14 269</i>	<i>885</i>
Sb (mg/kg)	8 136	-	1 059	-	1 202	-	813	-
Zn (mg/kg)	<i>9 587</i>	96	<i>1 610</i>	63	<i>1 923</i>	106	<i>2 067</i>	193
<b>Tailings</b>								
mass (g)	61	17	83	20	90	24	51	33
mass prop. (%)	65.4	4.4	86.6	5.2	91.2	6.3	55.3	8.6
Pb (mg/kg)	<b>19 034</b>	10 960	<b>3 365</b>	21 645	<b>2 587</b>	15 984	<b>10 786</b>	42 800
Cu (mg/kg)	<b>3 255</b>	1 639	<b>266</b>	1 493	<b>373</b>	1 142	<b>581</b>	1 548
Sb (mg/kg)	<b>501</b>	-	<b>65</b>	-	<b>44</b>	-	<b>192</b>	-
Zn (mg/kg)	<b>493</b>	197	<b>53</b>	196	<b>142</b>	289	<b>435</b>	223
<b>Middlings</b>								
mass (g)	-	295	6	232	-	243	37	231
mass prop. (%)	-	77.0	6.1	59.8	-	63.2	40.9	60.2
Pb (mg/kg)	-	<b>744</b>	151 663	<b>767</b>	-	<b>781</b>	36 644	<b>3 826</b>
Cu (mg/kg)	-	<b>149</b>	83 023	<b>99</b>	-	<b>126</b>	17 091	<b>235</b>
Sb (mg/kg)	-	-	3 265	-	-	-	684	-
Zn (mg/kg)	-	<b>43</b>	10 362	<b>33</b>	-	<b>60</b>	2 506	<b>156</b>
<b>Concentrates</b>								
mass (g)	32	71	7	135	9	117	4	119
mass prop. (%)	34.6	18.6	7.3	35.0	8.8	30.5	3.8	31.2
Pb (mg/kg)	399 382	29 234	456 528	11 547	352 089	21 829	259 452	18 585
Cu (mg/kg)	219 392	2 460	182 602	655	169 193	977	181 994	1 957
Sb (mg/kg)	22 597	-	13 763	-	11 097	-	11 159	-
Zn (mg/kg)	26 811	292	21 481	95	20 306	161	20 964	257
<b>Metal rem. m. (%)</b>								
Pb	91.7	91.2	93.6	91.8	93.0	94.0	80.7	80.4
Cu	97.3	82.2	98.3	83.9	97.8	82.3	97.7	84.0
Sb	96.0	-	94.7	-	96.1	-	86.9	-
Zn	96.6	65.3	97.2	68.9	93.3	63.9	88.4	51.4
<b>Reached criteria</b>								
Pb	>D	<C	<D	<C	<D	<C	>D	<D
Cu	>D	<C	<C	≈CCME	<C	≈CCME	≈C	<C
Zn	<C	n/a	<C, <CCME	n/a	<C, <CCME	n/a	<C	n/a

Initial concentrations showed in italic are above the CCME industrial criteria, and those in bolded italic are above both the CCME industrial and MDDEP commercial C criteria. Sb concentrations were only available for the jig assays. Tailings and middlings concentrations indicated in bold are the clean soil fractions, and were the ones used for metal removed mass proportions calculations. Reached criteria: C and D, MDDEP commercial and soil burial thresholds; CCME, industrial thresholds; Sb is not indicated (no defined threshold); the mention n/a (not applicable) means that the initial concentrations were below both thresholds. Abbreviations: init., initial; prop., proportions; conc., concentrations; rem. m., removed masses.

**Table 3.3. Pb, Cu and Zn concentrations and recovered masses proportions after chemical leaching remediation assays on the four SAFR backstop soils for TL-1.**

<b>Soils</b>	<b>SAFR 1</b>	<b>SAFR 2</b>	<b>SAFR 3</b>	<b>SAFR 4</b>
<b>Treated SF</b>	<53 µm	<53 µm	<53 µm	<53 µm
<b>Init. Masses (g)</b>	250	250	250	250
<b>SF prop. (%)</b>	7.1	4.2	4.0	4.6
<b>Initial conc.</b>				
Pb (mg/kg)	<b>40 903</b>	<b>42 594</b>	<b>43 190</b>	<b>35 170</b>
Cu (mg/kg)	<b>3 863</b>	<b>3 166</b>	<b>2 620</b>	<b>1 861</b>
Zn (mg/kg)	562	460	528	477
<b>Conc. after leaching</b>				
final mass (g)	231	221	229	225
Pb (mg/kg)	<b>9 754</b>	<b>13 908</b>	<b>12 693</b>	<b>9 593</b>
Cu (mg/kg)	<b>2 612</b>	<b>2 811</b>	<b>1 750</b>	<b>1 586</b>
Zn (mg/kg)	<b>364</b>	<b>329</b>	<b>382</b>	<b>441</b>
<b>Metal rem. m. (%)</b>				
Pb	78.0	71.2	73.1	75.5
Cu	37.6	21.6	38.8	23.5
Zn	40.2	36.9	33.7	17.1
<b>Reached criteria</b>				
Pb	>D	>D	>D	>D
Cu	≈D	≈D	<D	<D
Zn	≈CCME	<CCME	≈CCME	>CCME

Sb concentrations were unavailable for chemical leaching assays. Concentrations and reached criteria are indicated as in table 2. Abbreviations: init., initial; prop., proportions; conc., concentrations; rem. m., removed masses.

**Table 3.4. Total backstop soil concentrations prior to TL-1, proportions of treated soils and recalculated concentrations using both treated SF (0.5-3 mm and 53-500 µm) for SAFR 1 to 4.**

<b>Soils</b>	<b>SAFR 1</b>	<b>SAFR 2</b>	<b>SAFR 3</b>	<b>SAFR 4</b>
<b>Total soil concentrations</b>				
Pb (mg/kg)	38 313	19 382	16 485	23 614
Cu (mg/kg)	11 540	2 981	7 629	7 902
Zn (mg/kg)	1 442	381	1 038	1 180
<b>Prop. of 0.5-3 mm SF (%)</b>	13	13	21	53
<b>Prop. of 53-500 µm SF (%)</b>	74	79	68	29
prop. of both SF (%)	87	92	90	82
treated prop. of both SF (%)	75	63	62	57
<b>Prop. of treated soil (%)</b>	<b>65</b>	<b>58</b>	<b>62</b>	<b>47</b>
<b>Treated soil concentrations</b>				
Pb (mg/kg)	<b>3 169</b>	<b>1 255</b>	<b>1 338</b>	<b>8 155</b>
Cu (mg/kg)	<b>561</b>	<b>130</b>	<b>191</b>	<b>450</b>
Zn (mg/kg)	<b>103</b>	<b>36</b>	<b>81</b>	<b>330</b>
<b>Conc. decreases (%)</b>				
Pb	91.7	93.5	91.9	65.5
Cu	95.1	95.6	97.5	94.3
Zn	92.9	90.5	92.2	72.1
<b>Reached criteria</b>				
Pb	<D	<<D	<<D	>D
Cu	≈C	<C	<C	<C
Zn	<CCME	<CCME	<CCME	<CCME

Sb concentrations are not shown, since they were only available for the jig assays. Concentrations and reached criteria indicated as in table 2. Abbreviations: prop.; proportions; conc., concentration.

**Table 3.5. Cu, Pb, Sb and Zn concentrations of the tailing, middling (if applicable) and concentrate fractions; and their respective mass proportions obtained with the jig, spiral, WT, and KJ remediation assays on the 1-4 mm, 250 µm-1 mm and <250 µm SF for TL-2.**

<b>Treatment method</b>	<b>Jig</b>	<b>Spiral</b>	<b>WT</b>	<b>Kelsey jig</b>
<b>Treated SF</b>	1-4 mm	250 µm-1 mm	250 µm-1 mm	362 <250 µm
<b>Init. masses (g)</b>	9028	1366	30.6	727
<b>SF prop. (%)</b>	18.7	30.6		35.5
<b>Initial conc.</b>				
Pb (mg/kg)	<b>108 883</b>	<b>15 388</b>	<b>24 805</b>	<b>33 094</b>
Cu (mg/kg)	<b>68 345</b>	<b>2 454</b>	<b>1 576</b>	<b>1 644</b>
Sb (mg/kg)	1 236	307	450	599
Zn (mg/kg)	<b>8 820</b>	329	146	<b>613</b>
<b>Tailings</b>				
mass (g)	6 821	613	9	613
mass prop. (%)	75.5	44.8	2.5	84.3
Pb (mg/kg)	<b>1 598</b>	19 522	27 253	<b>20 712</b>
Cu (mg/kg)	<b>166</b>	1 209	1 558	<b>1 338</b>
Sb (mg/kg)	<b>40</b>	369	356	<b>406</b>
Zn (mg/kg)	<b>93</b>	343	314	<b>609</b>
<b>Middlings</b>				
mass (g)	-	652	262	-
mass prop. (%)	-	47.8	72.5	-
Pb (mg/kg)	-	<b>2 662</b>	<b>1 232</b>	-
Cu (mg/kg)	-	<b>598</b>	<b>198</b>	-
Sb (mg/kg)	-	<b>60</b>	<b>28</b>	-
Zn (mg/kg)	-	<b>110</b>	<b>81</b>	-
<b>Concentrates</b>				
mass (g)	2 217	101	91	114
mass prop. (%)	24.5	7.4	25.0	15.7
Pb (mg/kg)	438 954	89 376	92 811	99 637
Cu (mg/kg)	278 103	25 915	6 139	3 289
Sb (mg/kg)	4 916	896	1 763	1 637
Zn (mg/kg)	35 670	2 547	551	636
<b>Metal rem. m. (%)</b>				
Pb	98.9	91.7	96.4	47.2
Cu	99.8	88.4	90.9	31.4
Sb	97.6	90.6	95.4	42.8
Zn	99.2	84.1	59.6	16.3
<b>Reached criteria</b>				
Pb	<<D	<<D	<<D	>D
Cu	<C	≈C	<C	<D
Zn	<C, <CCME	n/a	n/a	>CCME

Concentrations and reached criteria indicated as in table 2. Abbreviations: init., initial; prop., proportions; conc., concentrations; rem. m, removed masses.

**Table 3.6. Total backstop soil concentrations prior to TL-2, proportions of treated soils and recalculated concentrations using both treated SF (1-4 mm and 250 µm-1 mm) for SAFR 3.**

<b>Soil</b>	<b>SAFR 3</b>
<b>Total soil concentrations</b>	
Pb (mg/kg)	43 113
Cu (mg/kg)	15 021
Sb (mg/kg)	646
Zn (mg/kg)	2 021
<b>Prop. of 1-4 mm SF (%)</b>	19
<b>Prop. of 250 µm-1 mm SF (%)</b>	31
prop. of both SF (%)	49
treated prop. of both SF (%)	74
<b>Prop. of treated soil (%)</b>	<b>36</b>
<b>Treated soil concentrations</b>	
Pb (mg/kg)	<b>1 373</b>
Cu (mg/kg)	<b>185</b>
Sb (mg/kg)	<b>33</b>
Zn (mg/kg)	<b>86</b>
<b>Conc. decreases (%)</b>	
Pb	96.8
Cu	98.8
Sb	94.9
Zn	95.8
<b>Reached criteria</b>	
Pb	<<D
Cu	<C
Zn	<C, <CCME

Concentrations and reached criteria indicated as in table 2.  
Abbreviations: prop.; proportions; conc., concentrations.

**Table 3.7. Comparison of the jig and the WT removal efficiencies for TL-1 and TL-2 with other laboratory scale studies.**

	Pb (mg/kg)		Cu (mg/kg)		Zn (mg/kg)		Removal efficiencies (%) <sup>a</sup>	References	Treatment methods
	Jig	WT	Jig	WT	Jig	WT			
Initial soil conc.	30 800-150 500	1 800- 8 200	14 200- 78 000	360-885	1 600-9 600	60-200	<sup>a</sup> Jig / Pb: 81-94%. Cu: 97-98%, Zn: 88-97%	This study, TL-1 SAFR 1, 2, 3 and 4 soils	Jig/WT
Treated soil conc.	2 500-19 000	740-3 800	300-3 200	100-235	53-490	30-150			
Initial soil conc.	108 883	24 805	68 345	1 576	8 820	146	<sup>a</sup> Jig / Pb: 99%. Cu: 99%. Zn: 99%	This study, TL-2 SAFR 3 soil	Jig/WT
Treated soil conc.	1 598	1 232	166	198	93	81			
Initial soil conc.	2 900	3 500	11 100	6 090	2 150	2 910	<sup>a</sup> Jig / Pb: 70%. Cu: 89%. Zn: 54%	Mercier et al. (2002b), A1 soil	Jig/WT
Treated soil conc.	500	1 500	2 100	4 230	1 400	1 950			
Initial soil conc.	-	52 517	-	4 068	-	449	<sup>a</sup> WT / Pb: 98%. Cu: 96%. Zn: 90%	Marino et al. (1997)	WT
Treated soil conc.	-	1 049	-	146	-	43			
Initial soil conc.	Jig+WT: Pb: 500- 2 195 mg/kg						<sup>b</sup> Jig+WT / Pb: 22-93%	Van Benschoten et al. (1997) **	Jig/WT
Initial soil conc.	DMS+WT: Pb: 24 000 mg/kg		DMS+WT: Cu: 113 000 mg/kg						
							<sup>b</sup> DMS+WT / Pb: 91%, Cu: 85%		DMS/WT

\* Removal efficiencies is calculated with <sup>a</sup> mass decreases, or with <sup>b</sup> either mass, or concentration decreases (not specified). \*\* Data from Dermont *et al.* (2008a). Abbreviations: conc., concentrations; DMS, dense media separation.

**Table 3.8. Comparison of the removal efficiency in the total soils for TL-1 and TL-2 with other field application studies.**

	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>	<b>TS Removal efficiencies (%) *</b>	<b>Treatment methods</b>	<b>References</b>
Initial soil conc.	20 000	-	-	<sup>a</sup> <b>Pb: 89%</b>	screening, hydrocyclone, jig	NJDEP (2001) **
<b>Treated soil conc.</b>	<b>1 600</b>	-	-			
Initial soil conc.	2 000	-	-	<sup>a</sup> <b>Pb: 95%</b>	Grizzly, vibrating wet screening, hydrocyclone, jig	NJDEP (2001) **
<b>Treated soil conc.</b>	<b>227</b>	-	-			
Initial soil conc.	1 202-2 595	117-7 533	1 521	<sup>a</sup> <b>Pb: 51-69%. Cu: 48-98% Zn: 68-99%</b>	density and magnetic separation, froth flotation, chemical extraction	Alex-sol and INRS (1999) **
<b>Treated soil conc.</b>	<b>591-877</b>	<b>34-402</b>	<b>333-791</b>			
Initial soil conc.	2 030-2 200	202-350	870-960	<sup>a</sup> <b>Pb: 60%. Cu: 44% Zn: 52%</b>	screening, spiral, hydrocyclone, chemical extraction	Mercier et al. (2007)
<b>Treated soil conc.</b>	<b>69-848</b>	<b>40-234</b>	<b>111-941</b>			
Initial soil conc.	16 400-38 300	2 900-11 500	380-1 400	<sup>b</sup> <b>Pb: 66-94%, Cu: 94-98% Zn: 72-93%</b>	jig, WT	This study, TL-1 SAFR 1, 2, 3 and 4 soils
<b>Treated soil conc.</b>	<b>1 200-8 100</b>	<b>130-560</b>	<b>35-330</b>			
Initial soil conc.	43 100	15 000	2 000	<sup>b</sup> <b>Pb: 97%, Cu: 99%, Zn: 96%</b>	jig, WT	This study, TL-2 SAFR 3 soil
<b>Treated soil conc.</b>	<b>1 300</b>	<b>185</b>	<b>85</b>			

\* Removal efficiencies is calculated with <sup>a</sup> either mass, or concentration decreases (not specified), or with <sup>b</sup> concentration decreases. \*\* Data from Dermont *et al.* (2008a); Abbreviation: conc., concentrations; TS, total soil.

### 3.10. Figures

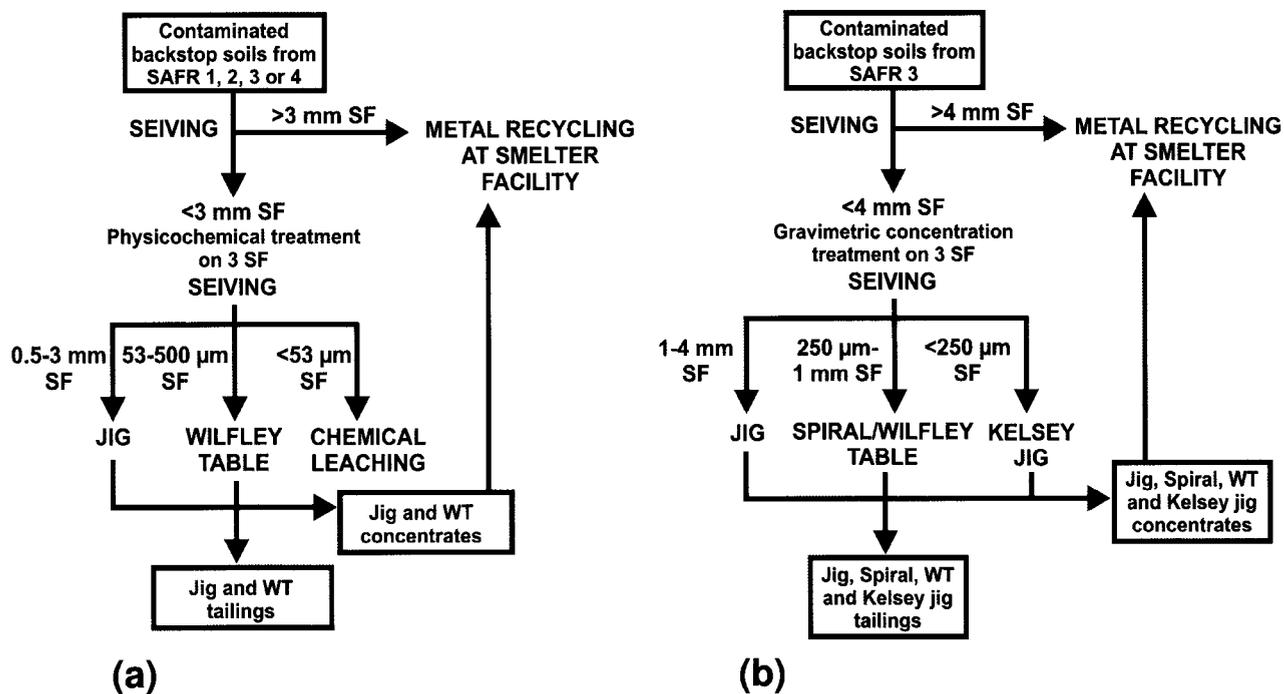


Figure 3.1. (a) Flow sheet of treatment line 1, physicochemical methods on 4 SAFR backstop soils; and (b) flow sheet of treatment line 2, physical methods on site 1 SAFR backstop soil. 3 assays were done for each remediation technique.

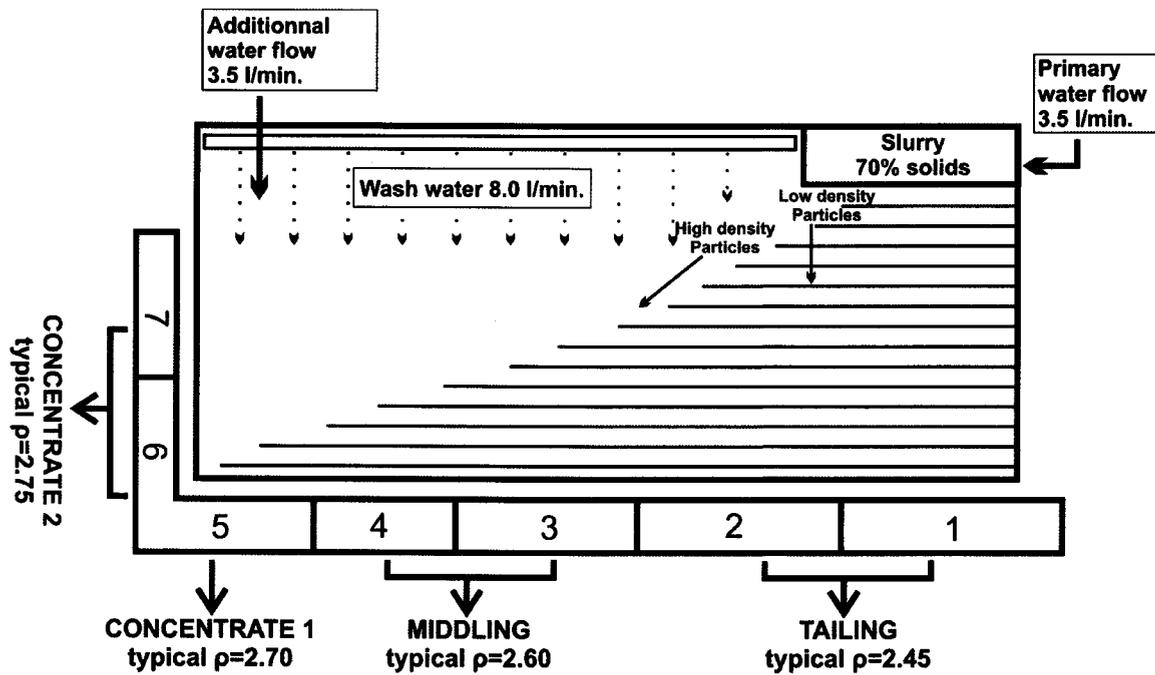


Figure 3.2. Schematic representation of the Wilfley table (WT) used for treatment assays on the 53-500  $\mu\text{m}$  SF.

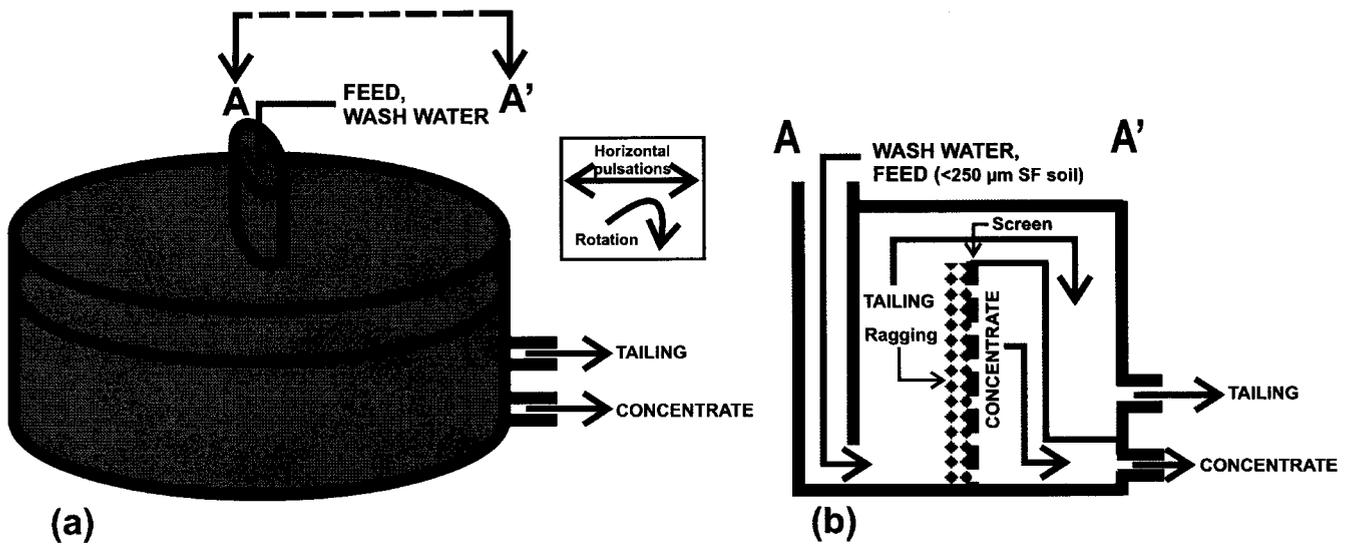


Figure 3.3. (a) Simplified illustration of a Kelsey jig: the material is fed with wash water in the center of the cylinder-shaped device. Soil particles are subjected to horizontal pulsations and to a rotation (centrifugal force). (b) A-A' cross section of the inside of the Kelsey jig: unlike the higher density particles (concentrate), the low density particles (tailing) are unable to go through the ragging bed, and the screen, creating a separation between these two fractions.

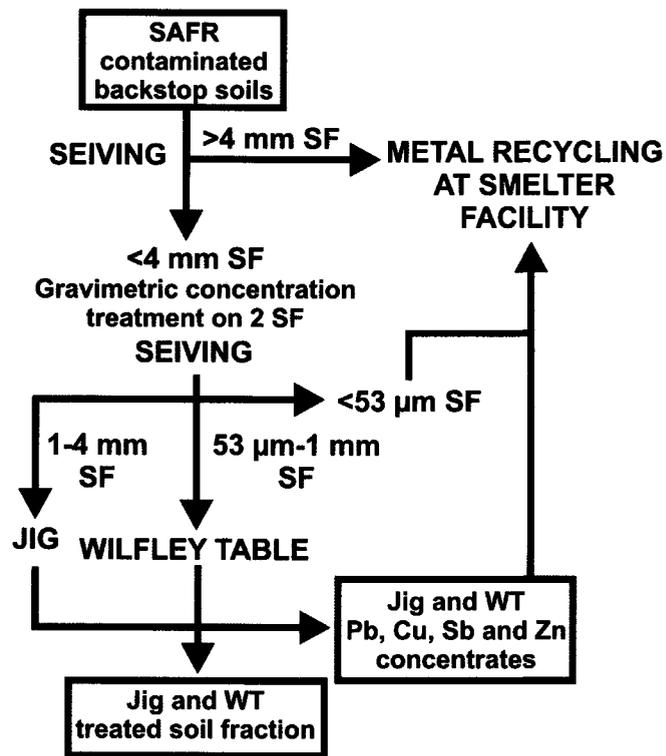


Figure 3.4. Proposed flow sheet for treatment of Canadian SAFR backstop soils.

**Chapitre 4. Pore water quality in the upper part of the vadose zone under an operating Canadian small arm firing range backstop berm, and metals aqueous speciation modelling**

Article soumis à *Soil and Sediment Contamination An International Journal* en novembre 2010.

Auteurs: Mathieu Laporte-Saumure, Richard Martel et Guy Mercier



#### ***4.1. Résumé***

Les sols des buttes d'arrêt des sites de tir à l'arme légères (STAL) militaires canadiens contiennent des concentrations élevées en Pb, Cu, Sb et Zn. Dans STAL étudié, la contamination se concentre dans les 30 premiers cm de profondeur pour le Pb et le Cu, et dans les 15 premiers cm dans le cas du Sb et du Zn. Le sol de la butte d'arrêt est un sable pauvre en matière organique. Trois lysimètres à échantillonnage en Teflon® ont été installés dans la zone non-saturée de la butte d'arrêt dans le but de caractériser la qualité de l'eau interstitielle du sol. Les concentrations en Cu et en Zn étaient sous les critères pour l'eau potable du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP), tandis que les concentrations en Pb et Sb étaient supérieures aux critères dans de nombreux cas; cela indique une migration verticale de ces métaux dans la zone non-saturée. La solubilité des métaux observée, en ordre croissant, était  $Zn > Sb > Pb > Cu$ . Les taux de dissolution annuels calculés ont démontré que seulement une petite portion des métaux des sols étaient solubilisés dans la zone non-saturée et que les métaux étaient une source potentielle de pollution pour une très longue période de temps. Ces résultats soulignent l'importance de trouver des façons de réhabiliter les sols des butte d'arrêt des STAL, ou de trouver des façons de limiter la mobilité potentielle des métaux. Les modélisations de l'équilibre chimique dans le but d'établir la spéciation aqueuse des métaux ont démontrés que ces derniers étaient principalement sous forme de  $Pb^{2+}$ , de  $Cu^{2+}$  et de  $Zn^{2+}$ , avec de petites quantités de complexes de sulfatés et hydroxydés solubles de Pb, Cu et Zn. Le Sb était sous forme de  $SbO_3^-$ . Le pH de l'eau interstitielle s'est montré un paramètre qui a influencé de façon très importante la spéciation aqueuse du Pb, Cu et du Zn.



## ***4.2. Abstract***

Canadian military small arms firing ranges (SAFR) backstop berm soils contain high concentrations of Pb, Cu, Sb and Zn. In the characterized SAFR, Pb and Cu contamination was mainly concentrated in the first 30 cm, and in the first 15 cm for Sb and Zn. Backstop berm soil was an organic matter-poor sand. Three Teflon® sampling lysimeters were installed in the vadose zone of the backstop berm in order to characterize the pore water quality. Copper-Zn concentrations were below their respective Québec drinking water thresholds, and Pb-Sb concentrations were above the criteria in many cases indicating that a metal vertical migration occurs in the vadose zone. Metal increasing solubility was Zn>Sb>Pb>Cu. Calculated annual metal dissolution rates showed that a rather small portion of the metals in the soil were solubilized in the vadose zone, and that metals were a potential source for extremely long periods of time; highlighting the importance of finding ways to remediate such soils, or to limit metal mobility in SAFR backstop berms. Chemical equilibrium modelling of metals aqueous speciation showed that metals were mainly in the form of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , with minor amounts of soluble sulfato complex and soluble hydroxo complex of Pb, Cu and Zn. Antimony was in the form of  $\text{SbO}_3^-$ . Pore water pH has proven to be a very influencing parameter on Pb, Cu and Zn aqueous speciation.

Keywords: Pb-Sb-Cu-Zn, contaminated soil, Teflon® lysimeters, metal mobility, dissolution rate



### **4.3. Introduction**

#### **4.3.1. Metal contamination in small arms firing ranges**

Small arms firing ranges (SAFR) are an important source of Pb soil contamination. In fact, 80 000 tons/year of Pb are used in the production of small arm bullets in the U.S.A. (USEPA, 2001). Eventually, significant proportions of this Pb will contaminate the soils of the many civil or military SAFR in the U.S.A. The metal contamination is usually concentrated in the backstop soil SAFR, in the impact area. Different studies have showed maximal Pb soil concentrations varying from 2 256 mg/kg to 97 600 mg/kg in sport shooting or military SAFR soils (Manninen and Tanskanen, 1993; Mellor and McCartney, 1994; Stansley and Roscoe, 1996; Murray et al., 1997; Rooney et al., 1999; Clausen and Korte, 2009). Bullets are submitted to abrasion as they enter the backstop soil. The abrasion forms fine particles of metallic Pb that can rapidly be transformed into more soluble products than the initial metallic Pb by alteration (Hardison et al., 2004).

In Canada, hundreds of SAFR are found in different Canadian Force Bases. As in the case of military SAFR in the U.S.A. (Clausen and Korte, 2009), the 5.56 mm is the size of projectiles mostly used in Canadian SAFR. The 5.56 mm caliber bullets used in Canadian military SAFR consist of a Pb-Sb core (~95% of the bullet) and a Cu-Zn jacket (~5% of the bullet). The core has a 98/2 Pb/Sb ratio, and the Cu/Zn ratio of the jacket is 90/10, which leads to bullet compositions of 93.1% Pb, 1.9% Sb, 4.5% Cu, and 0.5% Zn. Thus, Canadian military SAFR are a potential source of Pb, Sb, Cu, and Zn soil contamination. Figure 4.1 presents a schematic representation of the studied SAFR backstop berm, which is a typical Canadian military SAFR.

#### **4.3.2. Metal migration in the vadose zone via pore water**

Inorganic contaminants (such as metals) mobility in the vadose zone is mostly influenced by their solubility. Lead migration in the vadose zone is mainly controlled by the Pb-phases in a soil and their alteration products (Hettiarachchi & Pierzynski, 2004). The solubility product ( $K_{sp}$ ) can predict the solubility of metallic phases, and therefore their potential mobility.

Lead carbonates and oxides are the most soluble Pb-phases, as the  $K_{sp}$  of cerussite ( $PbCO_3$ ) is  $1.5 \times 10^{-13}$  (CRC, 1988) and of massicot ( $PbO$ ) is  $1.7 \times 10^{-15}$  (Link, 1965). Examples of less soluble Pb-phases are galena ( $PbS$ ,  $K_{ps} = 9.04 \times 10^{-29}$ ), alamosite ( $Pb_2SiO_4$ ,  $K_{ps} = 10^{-28}$ ), and pyromorphite ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ,  $K_{ps} = 10^{-84}$ ). In fact, it is well established that the formation of pyromorphite or chloropyromorphite can lower Pb mobility in SAFR (e.g. Hodson, et al., 2000; Basta et al., 2001; Hettiarachchi et al., 2001; Ryan et al., 2001; Zwonitzer et al., 2003; Scheckel and Ryan, 2004). Several studies have identified the presence of Pb carbonates (cerussite or hydrocerussite) and Pb oxides (massicot or litharge) in SAFR backstop soils, and it was found that Pb solubility would mostly be controlled by cerussite (e.g. Lin et al., 1995; Lin, 1996; Cao et al., 2003; Hardison et al., 2004; Vantelon et al., 2005; Dermatas et al., 2006a). pH also has a very important influence on metals mobility in the vadose zone; a pH decrease is associated to an increase of metal solubility. The metals oxidation potential can also be used to predict their dissolution potential in the vadose zone. Clausen and Korte (2009) highlighted that Pb, Cu, Sb and Zn oxidation potentials yield to an increasing dissolution potential as follows:  $Zn > Pb > Cu > Sb$ . Other mechanisms influence metal solubility and mobility in the vadose zone as metal are subject to precipitation-dissolution reactions, complex formation, redox reactions, ionic exchanges and adsorption (Mattigod et al., 1981; McLean and Bledsoe, 1992). Metals can adsorb on soil solid phases such as clay minerals and Fe-Mn hydroxides (Matthess, 1984) mostly by ionic exchange involving either electrostatic forces or chemical binding (Suthersan, 1999). Charges on clay mineral in soils are a function of pH (Knox et al., 1993). Bricka et al. (1998) highlighted that in military SAFR, acidic and oxidizing soils, organic matter-rich soils of  $pH \leq 6$ , and significant amounts of dissolved organic matter in the pore water coupled with a high degree of corrosion of the metallic fragments in the soils are all characteristics that could lead to high dissolved metal concentrations in the vadose zone pore water. On the other hand, clay minerals-rich soils would lead to lower dissolved metal concentrations in the pore water of the vadose zone, other conditions being equals (pH, presence of complexing agents). All these physicochemical properties influence the mobility potential of metals in the vadose zone via the pore water, which could eventually lead to a metal contamination of the water table.

In SAFR backstop soils, the metal migration from the soil to the pore water is related to the alteration of the initial metallic bullet fragments into more soluble secondary products, principally by oxidation and carbonation. According to Rooney et al. (2007), the transformation of elemental Pb shot into soil Pb compounds is divided into two principle stages: (1) the initial weathering of Pb shot leading to the formation of corrosion products, and (2) the interaction of these corrosion products with the soil solution (pore water) and soil colloids. Even though Rooney et al. (2007) have studied soils contaminated by Pb shots, the behavior of Pb originating from Pb bullets is comparable, since the bullets are submitted to abrasion when they enter the backstop berm sands, which leads to a separation of the core of the bullet from the jacket, and the formation of metallic fragments of various sizes. Rooney et al. (2007) argued that sorption processes controlled  $Pb^{2+}$  activity in soils contaminated by elemental Pb (Pb shots).

#### **4.3.3. Aim of the study**

The first objective of this study (1) was to characterize the backstop soil Pb, Cu, Sb and Zn concentrations from the surface to 90 cm of an operating Canadian military SAFR. The second and main objective (2) was to establish the pore water Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the upper part of the vadose zone under the backstop berm, and to compare these concentrations to the drinking water thresholds prescribed by the Québec Department of Environment (*Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs*; MDDEP, 1999). The pore water metal concentrations, along with the monitored water infiltration, were used to establish the annual Pb, Cu, Sb and Zn mass fluxes transiting in the backstop vadose zone. The pore water metal contents were also compared to metal concentrations obtained with the Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP; USEPA test method 1312, 1994) regulatory test in order to evaluate the suitability of this test to estimate the metal mobility potential in SAFR backstop soils in field conditions. The third objective (3) was to use a chemical equilibrium modelling software (MineQL+) in order to establish the metal speciation in the vadose zone pore water (form of the dissolved species). To our knowledge, very few studies exist in which pore water under SAFR was sampled and analyzed for its metal content in the context of a potential threat to the water table. Most studies on firing range soils were focused on metal concentrations quantification, and on the

alteration crusts developing on bullets and bullets fragments after their impact in the backstop berm (e.g. Lin et al., 1995; Lin, 1996; Cao et al., 2003; Hardison et al., 2004; Vantelon et al., 2005; Dermatas et al., 2006a). Other studies focused on the potential metal mobility with the use of laboratory tests such as the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP; USEPA test method 1311, 1992) and the SPLP (e.g. Bruell et al., 1999; Reid and Cohen, 2000; Chen et al., 2002; Cao et al. 2003; Hardison et al., 2004; Dermatas et al., 2006a, 2006b; Townsend et al., 2006; Cao and Dermatas, 2008). Clausen and Korte (2009) used ceramic suction-cup lysimeters to sample pore water from military SAFR in the U.S.A. It has been argued that ceramic porous suction cups may sorb trace elements such as Pb and Cu (Clausen and Korte, 2009; Rais et al., 2006). Thus, for this study, pore water was sampled with Teflon® cylindrical lysimeters. The lysimeters were installed at two depths, and sampled periodically on over a year and a half time span. An original sampling procedure was also developed in order to avoid any metal adsorption on the inside surface of the Low Density Polyethylene (LDPE) water-collecting bottles.

#### ***4.4. Materials and methods***

##### **4.4.1. Backstop soil properties and Pb, Cu, Sb and Zn concentrations**

The backstop soil properties that were characterized were the main mineralogy, the total carbon (TC), total organic carbon (TOC), and total inorganic carbon (TIC) contents, and the soil pH. These properties were established for four different soil size fractions (SFs): >2 mm, 0.5-2 mm, 53 µm-0.5 mm and <53 µm. The soil mineralogy was characterized with a Siemens D-5000 X-ray diffractometer (2-theta values from 5° to 80°; step time of 0.02°; and count times of 1.2 seconds). Carbon contents were established with a Leco CHNS-932 analyzer. First, the TC was quantified, and then the soil was washed out with 0.1 N sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), to remove inorganic carbon. The soil was then reanalyzed for TOC. TIC was then quantified, assuming it was the difference between the two analyses. The soil pH was measured on 1/2 soil/distilled water ratios with a Fisher Scientific AR 25 Dual Channel pH/ion meter.

In order to quantify the Cu, Pb, Sb and Zn concentrations in the SAFR backstop soils, composite samples were taken in all impact compartments (Figure 4.1). Samples were collected at four different depth intervals: 0 to 15 cm, 15 to 30 cm, 30 to 50 cm, and 50 to 90 cm. The sampling was done with a stainless steel manual auger, which was washed out with 10% concentrated hydrochloric acid (HCl) between each sample series. Two to three sub-samples were taken in each of the 15 impact compartments to obtain composite samples consisting of 30 to 40 sub-samples representative of all 15 impact compartments, for the four depth intervals. This sampling was done to evaluate the in-depth Pb, Cu, Sb, and Zn distribution through the backstop soils. In the 0 to 15 cm depth interval, the samples were separately taken in the lower, center, and upper parts of the impact compartments to evaluate the influence of run-off water in the distribution of the metals in surface. Representative and homogenous samples of each depth interval were dried out at 105°C for approximately 24 hours, and passed through a sample splitter until 30 to 40 g samples of each depth interval were obtained. For the analyses, samples were pulverized with a Bleuler Mill shatter-box crusher, and digested following a method slightly modified from APHA, AWWA, and WPCF (1999). 10 mL of concentrated trace metal nitric acid (HNO<sub>3</sub>) were added to ~0.5 g masses of soils at an approximate temperature of 100 to 140°C (reaction time of 1 hour). Then, 4 mL of concentrated perchloric acid (HClO<sub>4</sub>) were added at the same temperature (reaction time of 1 to 2 hours). After cooling down for 10 to 15 minutes, 10 mL of 48% concentrated hydrofluoric acid (HF) were added to the samples at room temperature for a reaction time of 12 to 16 hours, to complete the digestion. 2.5 mL of concentrated trace metal HCl were then added while heating to recover any solids that would be left. The liquid volume was then completed to 50 ml with ultra-pure water. The resulting liquids were then analyzed for their Pb, Cu, Sb, and Zn contents with a Varian Vista Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) instrument. Certified soil were digested and analyzed following the same procedure than the backstop soil analyses.

#### **4.4.2. Drain gauges and lysimeters**

Drain gauges (DGs) were installed to follow the rate of infiltration in the SAFR backstop. The DGs were Gee Passive Capillary Lysimeters made by Decagon Devices (WA, U.S.A.). These instruments measure the flux of water through a soil profile by collecting down-

welling water into a duct and wick system. It consists of a 20 cm diameter and a 66 cm high galvanized steel exterior cylinder (the divergent control tube) with a fiber glass bottom (to avoid the presence of soil particles). The divergent control tube sits on a smaller diameter PVC 1 m high cylinder containing a wick tube, and an electric wire connected to a data logger (Dickson ES-120 Electronic Signal Data Logger). The infiltrating water is converted into an electric signal, and the voltage of the electric signal rises as the water infiltration increases. The infiltrated water is collected into a gauge. The water collecting gauge is calibrated to drain (siphon event) at every 1 mm (or 31 cm<sup>3</sup>) of water infiltration. The siphon events induce brutal voltage drops; and the infiltration water flux corresponds to the count of the siphon events. The infiltration data from the data logger was downloaded periodically using the Dickson ware program via a USB cable. Two DG were installed: one in the backstop slope (Back DG), and the other one near the base of the backstop (Front DG), both at a depth of 30 cm. The divergent control tubes of the DG were carefully filled with the in-place excavated backstop soils, with respect to the soils layers. The 2-channels logger (both DG were connected to the same logger) was installed in a waterproof metallic box, localized in an access well (Figure 4.2).

Sampling lysimeters were installed to follow the pore water Pb, Cu, Sb and Zn concentrations. Emplaced sampling lysimeters were 27 cm diameter by 32 cm high cylinder-shaped Teflon® buckets. Small holes were made in the center of the buckets bottom, which were connected to 10 L LDPE sampling bottles via 6.4 mm diameter Teflon® tubes, allowing pore water sampling. The sampling bottles connected to the lysimeters were installed in the access well (Figure 4.2). Sampling lysimeters were buried at two different depths and carefully filled with the excavated in-place backstop soil, with respect to the different soil layers. Three sampling lysimeters were placed in the front-side of the SAFR backstop berm: two lysimeters were emplaced in the slope, at 1.5 m, and 0.75 m depths (Back 1.5 Lys, and Back 0.75 Lys), and the third one was emplaced at the base of the slope at a 0.75 m depth (Front 0.75 Lys).

#### 4.4.3. Sampling procedure and analyses

The lysimeters were sampled periodically, approximately once a month, when the SAFR was available. Our study was conducted over a 20 month period; from January 2008 to October 2009. The sampling procedure was as follows: 120 mL samples were taken in the LDPE sampling bottles for Pb, Cu, Sb, Zn and other cations analyses, and 20 mL samples were taken for anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^-$ ) analyses. Anion contents of pore water were characterized to be used for the chemical equilibrium modelling with MineQL+. Anion analyses were made in ion chromatography with a QuikChem® 8500 automated ion analyzer. Note that, since the analyzer cannot easily detect phosphates,  $\text{PO}_4^-$  concentrations were not obtained with ion chromatography; the P concentrations (obtained with the ICP-AES) were used, as we considered that the P in the pore water was in the form of  $\text{PO}_4^-$ . The 120 mL samples were acidified with 0.5 mL (0.4%) 50% concentrated nitric  $\text{HNO}_3$ , and analyzed without any further dilution for metal concentrations with the Varian Vista ICP-AES analyzer. When the 120 mL samples were taken from the LDPE sampling bottles, the bottles were rinsed with 120 mL of distilled water, 120 mL of 10% concentrated HCl, and rinsed again twice with 120 mL of distilled water. The sampling bottles were then put back in place. The rinsing with HCl was done in order to recover any adsorb metal in the bottles. For each sampling event ( $T_1$  to  $T_{17}$ ), the HCl was analyzed for Pb, Cu, Sb and Zn contents, and the concentrations were used for correction. Metal masses in the HCl samples were determined and added to the masses of metals in the pore water samples.

The SPLP was also performed of the SAFR backstop soils of the 0-30 cm depth in order to be compared to the metal concentrations in the sampling lysimeters. Basically, the SPLP consisted of using a 4.20 pH extractant solution (leachate) made of distilled water, and a 60:40 ratio mix of concentrated sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) and  $\text{HNO}_3$ . The leachate was reacted with a 1:20 soil/extractant ratio (in this case, 50 g of soil for 1 L of extractant) and was mixed for 18 ( $\pm 2$ ) hours in a heads-up, heads-down rotary mixer. After the required reaction time was reached, resulting solutions were filtered (GFF fiberglass filters), acidified (5% v/v with concentrated  $\text{HNO}_3$ ) and analyzed with a Varian Vista ICP-AES for their metal contents.

## ***4.5. Results and discussion***

### **4.5.1. Backstop soil properties and Pb, Cu, Sb and Zn concentrations**

The backstop berm soil was a sand mainly composed of quartz, feldspar (albite, orthoclase and microcline) and mica (illite, a clay-mica) and was medium-grained, as 84% of the soil was found in the 53  $\mu\text{m}$ -2 mm SF (Table 4.1). Table 4.1 shows that the organic matter content of the soil was very low, as indicated by the TOC concentrations that varied from 1.3% in the <53  $\mu\text{m}$  SF to <0.2% in the >2 mm SF. Soil pH varied from 7.6 to 8.1 in the different SFs (Table 4.1). Note that the pH values are indicative, because of the important local pH variations observed in the field.

Figure 4.3 shows the surface (0 to 15 cm depth interval) Pb, Cu, Sb and Zn soil concentrations in the SAFR backstop. Metals were mostly concentrated in the impact compartments. In the impact compartments, there was a clear increase of Pb and Sb contents from the upper part to the lower part, as concentrations varied from 11 000 to 67 000 mg/kg, and from 250 to 1 400 mg/kg, respectively. Copper and Zn also showed an increase (1 200 to 3 200 mg/kg for Cu, and 200 to 559 mg/kg for Zn), but the highest concentrations of 8 600 mg/kg for Cu and 1 000 mg/kg for Zn were found in the centre part of the impact compartments. The influence of run-off water may explain these variations, as metals particles can be transported or very partially dissolved in run-off water. The fact that Pb and Sb (found as an alloy in the bullets core) distribution in the surface soils was more influenced by the run-off water may be explained by the tendency of Pb and Sb to develop greater amounts of fine particles than Cu and Zn in the backstop soils. When the bullets enter the backstop sand, the core separates from the Cu-Zn alloy jacket and the core tend to go deeper in the sands, and is therefore subject to more abrasion than the Cu-Zn jacket. Fine particles are easier to transport and have higher specific surfaces, increasing their solubility and thus mobility potential. Copper and Zn concentrations were much lower above the impact compartments; Pb concentrations were still very high in the upper part of the backstop, and Sb concentrations were still over 150 mg/kg in the area directly above the impact compartments (Figure 4.3).

Table 4.1 shows the Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the impact compartments of the backstop berm for the 0 to 15 cm, 15 to 30 cm, 30 to 50 cm and 50 to 90 cm depth intervals. In Table 4.1, the metal concentrations were compared to two concentration guidelines: (1) the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) industrial criteria (CCME, 2007), and (2) the MDDEP commercial and industrial «C» criteria for Pb, Cu, and Zn (MDDEP, 1999). Antimony has no defined MDDEP «C» criterion, but has a CCME provisional criterion of 40 mg/kg. In the first depth interval, Pb and Cu concentrations were above both thresholds, and Zn and Sb concentrations were above the CCME threshold (with exception of Zn in the centre part of the 0 to 15 cm depth interval). Zinc and Sb concentrations became lower than the CCME thresholds in the 15 to 30 cm depth interval. Copper and Pb concentrations were lower than the CCME thresholds in the 30 to 50 cm depth interval. Table 4.1 also shows a slight increase of metal concentrations in the 50 to 90 cm depth interval. This increase may be explained by an in-depth migration of dissolved metals in pore water, as well as the presence of fine or colloidal metal particles originating from the soils surface. This was confirmed by an SEM-EDS characterization of the 50 to 90 cm depth interval soils, as Pb-Sb particles of diameters lower than 1 to 10 µm were identified at that depth interval.

#### **4.5.2. Pore water Pb, Cu, Sb and Zn concentrations and infiltration**

Figures 4.4 to 4.6 show the Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the three lysimeters, as well as the infiltration recorded in the DG for the different sampling events ( $T_1$  to  $T_{17}$  for the Back DG, and  $T_2$  to  $T_{17}$  for the Front DG, since no infiltration was recorded at  $T_1$  in the Front DG). The Back DG infiltration is shown with the metal concentrations of both the Back 1.5 and the Back 0.75 lysimeters. The Front DG infiltration is shown with the Front 0.75 lysimeter. These data were used to evaluate the annual metal mass fluxes passing through the backstop berm in section 3.4. A background lysimeter was installed near the SAFR under study in uncontaminated soils of the same nature than those of the backstop berm. Background pore water concentrations are presented in Table 4.2. The DG infiltration data showed that in the Front DG (Figure 4.6), which was located at the base of the backstop berm slope, a total infiltration of 2 196 mm (1 220 mm/year) was recorded. This was a higher infiltration rate

than in the case of the Back DG (Figures 4.4 and 4.5), where a total infiltration of 1 953 mm (1 085 mm/year) was noted. Even though the infiltration/precipitation ratio in the backstop berm was estimated to be over 70%, the higher infiltration in the Front DG was explained by a contribution of run-off water. A high infiltration rate may increase the metal mobility potential through the vadose zone that could eventually lead to water table pollution. Limiting the infiltration in the backstop berm using fine soils or a membrane would not be appropriate because of the important quantities of run-off water that would have to be managed. The use of a reactive barrier, or an amendment layer, in order to limit metal mobility could be a more appropriate approach.

Metal concentrations data (Figures 4.4 to 4.6) showed that Cu and Zn were systematically lower than their respective MDDEP drinking water thresholds of 1 mg/L and 5 mg/L, but above the background concentrations (Table 4.2). Lead and Sb pore water concentrations were above the background concentrations and in many cases, above the thresholds of 0.01 mg/L for Pb and 0.006 mg/L for Sb. Globally, the highest metal concentrations were found in the Back 1.50 lysimeter. The fact that the pore water, while infiltrating, covers a greater vertical distance (and thus higher contact time) for metal solubilization explains (at least in part) the higher metal content at the 1.50 m depth relative to the 0.75 m depth. In the present study, we found that in the upper part of the vadose zone, metals solubility is in decreasing order of solubility: Zn>Sb>Pb>Cu. In their study, Clausen and Korte (2009) found a contrasting metals solubility, which was in decreasing order Zn>Pb>Cu>Sb. These contrasting results may in part be explained by variations in the composition of the bullets used in military SAFR in Canada and in the U.S.A.; and by the fact that Clausen and Korte (2009) used a different sampling technique (i.e., ceramic suction-cup lysimeters) than in this study (i.e., cylindrical Teflon® lysimeters).

The water table under the SAFR (which is at a 8 m depth), was sampled twice (Table 4.2), and showed Pb, Cu, Sb and Zn concentrations either lower than the detection limits or lower than the background samples, indicating that the water table is not polluted. But even with this observation, metal dissolved concentrations should be monitored in the vadose zone,

particularly for Pb and Sb concentrations, especially in the case of SAFR in which the water table is at a depth lower than 2 m, since our study showed Pb and Sb concentrations over their respective drinking water threshold at a depth of 1.5 m in the vadose zone (the Back 1.5 lysimeter). Along with its relatively important depth (8 m), the observation that the water table under the SAFR was not polluted may be explained by metal adsorption on soil particles, and/or by metal concentrations dilution in the water table.

#### **4.5.3. Pore water metal concentrations vs SPLP concentrations**

The SPLP is a standard USEPA test that simulates the acid rain in the states on the eastern side of the Mississippi river, and is thus considered as representative of field conditions in terms of metals mobility. In Table 4.2, the mean concentrations of the three sampling lysimeters were compared to the concentrations obtained with the SPLP in order to evaluate the suitability of the SPLP to evaluate Pb, Cu, Sb and Zn mobility in SAFR backstop soils. The SPLP and sampling lysimeters mean concentrations were compared to the Québec Department of Environment drinking water thresholds. It was decided to compare the pore water metal concentrations with drinking water criteria, since the pore water will eventually reach the water table, which is a potential source of drinking water. As Table 4.2 shows, both SPLP and sampling lysimeters pore water concentrations indicated that Cu and Zn concentrations were lower than the drinking water threshold, and that Pb and Sb concentrations were above their respective thresholds (with exception of Pb for the Back 0.75 lysimeter). Reid and Cohen (2000) have highlighted that the SPLP was a better tool than the TCLP to assess Pb mobility in SAFR soils since it is more representative of the conditions prevailing on the field. Our TCLP results (data not shown, see Laporte-Saumure *et al.*, 2010a) also indicated that SPLP is much closer to the concentrations of the lysimeter samples, as TCLP concentrations were up to 100 times higher than those of the SPLP. We can conclude that even if the SPLP tended to overestimate the metal mobility potential in the soil (since SPLP Pb, Cu, Sb and Zn concentrations were higher than those of the sampling lysimeters; with exception of Zn for the Back 1.5 lysimeter), it remains a good tool to predict metal mobility in SAFR when compared with field data (i.e. the sampling lysimeters data), as it rightfully predicted Pb, and Sb concentrations over their drinking water thresholds.

#### **4.5.4. Estimation of the annual dissolved metal mass flux through the backstop berm and metal dissolution rate**

Using both the infiltration and concentrations data presented in Figures 4.4 to 4.6, the dissolved annual Pb, Cu, Sb and Zn mass fluxes transiting in the upper part of the vadose zone of the backstop berm were calculated. Results of the annual dissolved metal mass fluxes for the three lysimeters (in mg/m<sup>2</sup>/year) are presented in Table 4.3. Table 4.3 shows that dissolved annual mass fluxes of Cu varied from 2 to 10 mg/m<sup>2</sup>/year, of Pb from 4 to 18 mg/m<sup>2</sup>/year, of Sb from 4 à 11 mg/m<sup>2</sup>/year, and of Zn from 16 à 227 mg/m<sup>2</sup>/year. These values indicate that Zn, followed by Pb, was the most soluble metal in the backstop soil. Copper and Sb showed similar, but lower solubilities than Pb and Zn.

In Table 4.4, the annual dissolved metal mass fluxes calculated for the Back 1.5 and Front 0.75 lysimeters were applied on representative surfaces to estimate the dissolved annual metal masses transiting in the lower half of the backstop berm (i.e. the impact compartments area) and at the base of the backstop berm slope, respectively. As shown in Figure 4.1, the backstop is 57 m wide and 9.3 m high, and therefore, the lower half of the backstop berm represents a 265.1 m<sup>2</sup> surface area, which was attributed to the Back 1.5 lysimeter. For the area at the base of the backstop slope, since the sampling showed that the soils were contaminated for up to 2.5 m from the berm (Figure 4.1), the Front 0.75 lysimeter annual dissolved metal mass fluxes were applied to a 142.5 m<sup>2</sup> surface area (57 m x 2.5 m). As expected, results showed that higher Pb, Cu, Sb and Zn masses transited in the impact compartments area than at the base of the backstop. Even though the total annual mass of Zn was the highest with 63 g/year, from a regulatory point of view, Zn and Cu (total charge of 4 g/year) were not problematic, since the aqueous concentrations were systematically lower than their respective drinking water criterion (5 mg/L for Zn and 1 mg/L for Cu). On the other hand, Pb (total annual mass of 5 g/year) and Sb (total annual mass of 3 g/year) aqueous concentrations were of concern, with concentrations over the drinking water criteria of 0.01 mg/L for Pb and 0.006 mg/L for Sb in most pore water samples. From these results, it can be concluded that, even though the water table at the studied SAFR was relatively deep (8 m), Pb and Sb concentrations should be closely followed in Canadian SAFR, especially in those

where the water table is shallow. Even if the Zn aqueous concentrations were lower than the drinking water threshold, this metal should also be followed since it was found to be the most mobile at the SAFR under study. The same observation was made by Clausen and Korte (2009) concerning Zn.

In Table 4.5, the annual metal dissolution rate was calculated using the annual masses of Pb, Cu, Sb and Zn transiting in the upper vadose zone under the impact compartment area; and the Pb, Cu, Sb and Zn soil concentrations in the first 30 cm of the impact compartments where the metal pollution is mostly concentrated (i.e. in the lower half of the backstop berm). The annual dissolution rate was defined as the mass proportion (%) of a given metal dissolved in the pore water relative to the metal mass in the soil, calculated on an annual basis. The Pb, Cu, Sb and Zn soil concentrations presented in Table 4.5 correspond to the average concentrations of the 0 to 15 cm lower, center and upper parts, and the 15-30 cm depth intervals (Table 4.1). The first 30 cm in depth in the lower half of the backstop berm represented an 80 m<sup>3</sup> volume of contaminated soil (57 m x 4.65 m x 0.3 m). Using an average value of 1 900 kg/m<sup>3</sup> for sand density (dry sand density typically varies from 1 500 to 2 300 kg/m<sup>3</sup>; Holtz and Kovacs, 1981; Hansbo, 1975) led to estimated metal masses in the contaminated soil of 4 137 kg, 504 kg, 85 kg, and 67 kg for Pb, Cu, Sb, and Zn, respectively (Table 4.5). With the dissolved annual metal masses transiting in the lower half of berm (Table 4.4), annual dissolution rates of 0.0001% for Pb, 0.0005% for Cu, 0.003% for Sb, and 0.09% for Zn were obtained (Table 4.5). These results indicate that on an annual basis, a very small proportion of the metals in the SAFR backstop berm are dissolved in the vadose zone pore water. On the other hand, results also show that the metals of the berm are a potential source of metal contamination for an extremely long period of time, as the persistence the metals in the backstop would vary from 864 895 years for Pb to 1 111 years for Zn (Table 4.5). These values are indicative, since they imply that hydraulic and physicochemical conditions would not change over a long period of time, and that the metal concentrations in the soil would not increase over time (i.e. that the shooting activities would stop). Still, these results highlight the importance of finding ways to treat the contaminated SAFR backstop

berm soils. In a previous study, Laporte-Saumure et al. (2010b) showed that gravimetric separation technologies are a promising method to remediate SAFR backstop soils.

#### 4.5.5. Chemical equilibrium modelling

In order to determine the speciation of Pb, Cu, Sb and Zn in the backstop pore water, chemical equilibrium modelling was done with MineQL+ (4.50 version). Modelling was done with the following pore water chemical parameters: Pb, Cu, Sb and Zn concentrations; cations ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ , and  $\text{V}^{3+}$ ) concentrations; anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) concentrations; and the pore water pH (Table 4.6). Lead, Cu and Zn concentrations were entered as 2+ valence cations, and Sb concentrations were entered as  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ , since the oxidation state of Sb in natural aqueous systems and in oxidizing conditions is 5+ (Krupka and Serne, 2002). One chemical equilibrium modelling was done for each lysimeter, with the samples for which the most chemical parameters were available. Sauv e et al. (1997) highlighted a high proportion of Pb complexing with organic matter in soil solutions from contaminated soils, which increased with the solution pH. Rooney et al. (2007) also reported that the dominant form of Pb in the soil solution from Pb shot contaminated soils was organically complexed Pb. In these studies, the C (organic matter) contents of the soils were up to 10.8% and 6.7%, respectively. In our study, organic matter was not considered in the speciation modelling because of the very low TOC of the soils (ranging from <0.2% to 1.3%; Table 4.1), which indicates a very low organic matter content. Thus, our study examined the metal aqueous speciation in the soil solution of an organic matter-poor soil.

Table 4.6 shows the parameters used for each modelling. Modelling showed that the majority (80 to 90%) of the metals were present as  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  (Figure 4.7). This observation is consistent with the results of Rooney et al. (2007), which reported that the Pb in solution that was not complexed with organic matter was mainly in the form of  $\text{Pb}^{2+}$ , indicating that in the absence of organic matter, Pb is mainly in the form of the 2+ valence cation. Our results showed the same trend for Cu and Zn. In the three lysimeters, minor proportions of Pb, Cu, and Zn were in the form of  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , and  $\text{ZnSO}_4$ , and in the form of  $\text{PbOH}^+$  for the Back 0.75 lysimeter; and  $\text{CuOH}^+$  and  $\text{PbOH}^+$  for the Back 1.5 and the Back 0.75 lysimeters.

The presence of the association of Pb and Cu with OH<sup>-</sup> is related to a higher pH, since the pore water pH changes from 4.65 to 6.32 from the Front 0.75 to the Back 0.75 lysimeters (Table 4.6). Zinc seems to somehow be less influenced by the pH variations since no ZnOH<sup>+</sup> had formed. Antimony had a distinct behavior, as all the Sb was found in the form of SbO<sub>3</sub><sup>-</sup>, in the three lysimeters, regardless of the pH variations. To assess the effect of pH on the Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> concentrations, modelling was done with several pHs. Figure 4.8 presents the results of these modelling for pH varying from 3.5 to 9.5. No graph is shown for Sb. Results indicated that from pH 3.5 to 7, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> concentrations showed little variations. The effect of pH variations was obvious when pH varied from 7 to 9.5 (Figure 4.8). Lead and Cu had similar behaviors: Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> concentrations showed marked decreases, which were attributed to the influence of the OH<sup>-</sup> anion, as the species Pb<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> are replaced by Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub> and Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, along with CuOH<sup>+</sup> and PbOH<sup>+</sup>. In fact, at pH 9.5, the Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> concentrations were negligible, varying from 10<sup>-10</sup> to 10<sup>-11</sup> mol/L. The Zn<sup>2+</sup> concentrations decrease associated to the pH increase was less marked (Figure 4.8). In fact, Zn<sup>2+</sup> still represented 30%, and 5% of the Zn species at respective pH 9 and 9.5. The specie ZnOH<sup>+</sup> formed at pH 9 and 9.5 (along with Zn(OH)<sub>2</sub> and Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>) indicating that the Zn<sup>2+</sup> concentrations were less influenced by pH variations than Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. These results indicate that the soil solution pH variations are a very influencing parameter on Pb, Cu, and Zn solubilities and that a pH increase favours the formation of soluble hydroxo complexes in the soil solution of organic matter-poor SAFR backstop soil.

#### **4.6. Conclusions**

Metal in-depth concentrations profile in the backstop berm showed that the Pb and Cu pollution in the soil was mainly concentrated within the first 30 cm, and became lower than both the MDDEP of Québec commercial «C» and CCME industrial soil criteria in the 30 to 50 cm depth interval. Antimony and Zn were lower than their respective thresholds in the 15 to 30 cm depth interval. Lead, Cu, Sb and Zn concentrations in the vadose zone pore water showed that the Cu and Zn concentrations were in all cases lower than their respective drinking water criterion. Lead and Sb pore water concentrations were above their respective drinking water threshold in many cases. This indicates a metal vertical migration in the upper

part of the backstop berm vadose zone. Our study showed that metal solubility (in decreasing solubility order) was  $Zn > Sb > Pb > Cu$ , which contrasts with the metal concentration proportions in the soil ( $Pb > Cu > Sb > Zn$ ; Table 4.1), indicating a higher vertical migration potential for Zn and Sb than for Pb and Cu. Clausen and Korte (2009) also observed that Zn had a high solubility in SAFR pore water. The high solubility of Zn, and the fact that Pb and Sb concentrations were particularly high in the 1.5 m deep lysimeter indicates that Pb, Zn, and Sb pore water concentrations should be closely followed in order to avoid any metal pollution of the water table, particularly in SAFR characterized by a water table at shallow depths (<2 m). The calculated dissolved annual metal mass fluxes transiting and the annual metal dissolution rate in the backstop berm showed that a rather small proportion of the metals in the soil are solubilized in the pore water, but that the metals are a persistent potential pollution source over an extremely long period of time (i.e. thousands to hundreds of thousands of years). All together, these observations indicate that metal contamination in SAFR backstop is an environmental issue that should be addressed because of the very high metal concentration levels (particularly in the case of Pb) found in these soils, and because of the potential vertical migration of these metal (particularly Zn, Sb and Pb) through the vadose zone. Using an amendments layer or a reactive barrier may limit metal mobility in SAFR backstop berms. Gravimetric concentrations technologies are a promising way for *ex situ* treatment of such soils (Laporte-Saumure et al., 2010b) in which important volumes of treated soil could be return to the site after the process.

Chemical equilibrium modelling showed that the dissolved metals in the pore water were mostly in the form of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$ ; and less importantly in the form of  $PbSO_4$ ,  $CuSO_4$ , and  $ZnSO_4$ ; and  $CuOH^+$  and  $PbOH^+$ . These results show that in the soil solution of an organic matter-poor contaminated soil, Pb, Cu, and Zn are mostly in their ionic 2+ valence form, which is in accordance with the results of Rooney et al. (2007) that showed that the Pb not complexed with organic matter was mainly in the form of  $Pb^{2+}$ . Modelling also showed that the pore water pH was a very influential parameter on metal ion activities. The  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  activities increased with a decreasing pore water pH. Solubility through the

formation of soluble complex is more important at alkaline pHs. Antimony was found in the form of  $\text{SbO}_3^-$  for all three lysimeters and regardless of pH variations.

#### ***4.7. Acknowledgements***

The authors would like to acknowledge Director Land Environment (DLE) of the Department of National Defense of Canada for funding; Dr. Sylvie Brochu of Defense Research and Development Canada (DRDC Valcartier); the Range Control staff of the Canadian Forces Base of Valcartier; Maxime Grenier, Clarisse Deschênes-Rancourt, Luc Trépanier and Dr. Jean-François Blais for their useful assistance; and Michelle Bordeleau, René Rodrigue, and Sébastien Duval for chemical analyses.



#### **4.8. References**

APHA, AWWA, and WPCF, *Standards methods for examination of water and wastewaters*, 20<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 1999.

Basta, N. T., Gradwohl, R., Snethen, K.L. and Schroder, J.L. (2001). *Chemical immobilization of Pb, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate*. J. Environ. Qual. 30, 1222-1230.

Bricka, R.M., Rivera, Y.B., and Deliman, P.N. (1998): *Vertical migration potential of metal contaminants at small arms firing ranges, Camp Edward military reservation, Massachusetts*. U.S. Army Corps of Engineers. Waterways Experiment Station. Document prepared for Massachusetts Military Reservation. 93 pages.

Bruell, R., Nikolaidis, N.P., and Long, R.P. (1999). *Evaluation of remedial alternatives of lead from shooting range soil*. Environ. Eng. Sci. 16, 403-414.

Cao, X, and Dermatas, D. (2008). *Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing lead leachability in contaminated shooting range soils*. Environ. Monit. Assess. 139, 1-13.

Cao, X., Ma, L.Q., Hardison, D.W. Jr, and Harris, W.G. (2003). *Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges*. J. Environ. Qual. 32, 526-534.

Canadian Council of Ministers of the Environment (2007). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine – tableaux sommaires, mis à jour*. In: *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement (in french)* Winnipeg, Canada.

Chen, M., Daroub, S.H., Ma, L.Q, Harris, W.G., and Cao, X. (2002). *Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA*. Soil Sediment Contam. 11, 1-17.

Clausen, J. and Korte, N. (2009). *The distribution of metals in soils and pore water at three U.S. military training facilities*. Soil Sediment Contam. 18, 546-563.

CRC (1988): *Handbook of Chemistry and Physics*. 68 th édition. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. page B208.

Dermatas, D., Menounou, M., Dadachov, M., Dutko, P., Shen, G., Xu, X., and Tsaneva, V., (2006a). *Lead leachability in firing range soil*. Environ. Eng. Sci. 23, 88-101

Dermatas, D., Shen, G., Chrysochou, M., Grubb, D.G., Menounou, N., and Dutko, P., (2006b). *Pb speciation versus TCLP release in army firing range soils*. J. Hazard. Mater. 136, 34-46.

Hansbo, S. (1975). *Jordmateriallära*. Almqvist and Wiksell Förlag AB, Stockholm, Sweden.

Hardison, D.W. Jr., Ma, L.Q., Luongo, T., Harris, W.G. (2004). *Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering*. Sci. Total Environ. 328, 175-183.

Hettiarachchi, G. M., and Pierzynski, G.M. (2004): *Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review*. Environ. Prog. 23, 78-93.

Hettiarachchi, G. M., Pierzynski, G.M. and Ransom M.D. (2001). *In situ stabilization of soil lead using phosphorus*. J. Environ. Qual. 30, 1214-1221.

Hodson, M. E., Valsami-Jones, E. and Cotter-Howells, J.D. (2000). *Bonemeal additions as a remediation treatment for metal contaminated soils*. Environ. Sci. Technol. 34, 3501-3507.

Holtz, R.D. and Kovacs, W.D. (1981). *An introduction to geotechnical engineering*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA.

Knox, R.C., Sabatini, D.A., and Canter, L.W. (1993). *Subsurface transport and fate processes*. Lewis Publisher. Boca Raton, Florida, USA.

Krupka, K.M. and Serne, R.J. (2002). *Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose sediments*. Pacific Northwest National Laboratory. Report prepared for CH2M HILL Hanford Group, Inc. and the U.S. Department of Energy. Richland, WA, U.S. 95 pages.

Laporte-Saumure, M., Martel, R., and Mercier, G. (2010a). *Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arm firing range*. Environ. Technol., accepted for publication on July 22<sup>nd</sup>.

Laporte-Saumure, M., Martel, R., and Mercier, G. (2010b). *Evaluation of physicochemical methods for treatment of Pb, Cu, Sb and Zn in Canadian small arm firing ranges*. Water Air Soil Pollut. 213, 171-189.

Lin, Z. (1996). *Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden*. Environ. Geol. 27, 370-375.

Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U., and Herbert, R. (1995). *The chemical and mineralogical behavior of Pb in shooting range soils from central Sweden*. Environ. Pollut. 89, 303-309.

Link, W.F. (1965): *Solubility and metal-organic compounds*. Volume 1, 4th edition. American Chemical Society 9. 14 pages.

Matthess, G. (1984): *Unsaturated zone pollution by heavy metals*. In: Pollutants in porous media – The unsaturated zone between soil surface and groundwater (chapter 6). B. Yaron, G. Dagan & J. Goldshmid (editors). Ecological studies 47. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 296 pages.

McLean, J.E., and Bledsoe, B.E. (1992): *Behavior of metals in soils*. Ground water issue. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. 25 pages.

Manninen, S., and Tanskanen, N. (1993). *Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 24, 410-414.

Mattigod, S.V., Sposito, G., and Page, A.L. (1981): *Factors affecting the solubilities of trace metals in soils*. In: Chemistry in the soil environment. D.E. Baker (editor). ASA Special Publication No. 40. American Society of Agronomy. Madison, WI, USA.

Mellor, A., and McCartney, C. (1994). *The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England Soil*. Soil Use Manag. 10, 124-129.

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (1999). *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Les Publications du Québec, Québec city, Canada.

Murray, K., Bazzi, A., Carter, C., Ehlert, A., Harris, A. Kopec, M., Richardson, J., and Sokol, H. (1997). *Distribution and mobility of lead in soils at an outdoor shooting range*. J. Soil Contam. 6, 79-93.

Rais, D., Nowack, B., Schulin, R., and Luster, J. (2006). Sorption of trace metals by standards and micro suction cups in the absence and presence of dissolved organic carbon. *J. Environ. Qual.* 35, 50-60.

Reid, S., and Cohan S.Z. (2000). *A new tool to predict lead mobility in shooting range soils: Predicting SPLP results*. The 16th Annual International Conference on Contaminated Soils & Water, University of Massachusetts, Amherst, USA.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., and Condron, L.M. (2007). *Control of lead solubility in soil contaminated with lead shot: Effect of soil pH*. *Environ. Pollut.* 149, 149-157.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., and Cresswell, R.J. (1999). *Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot*. *Water Air Soil Pollut.* 116, 535-548.

Ryan, J. A., Zhang, P., Hesterberg, D., Chou, J., and Sayers, D.E. (2001). *Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite*. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3798-3803.

Sauvé, S., McBride, M.B., Hendershot, W.H. (1997). *Speciation of lead in contaminated soils*. *Environ. Pollut.* 98, 149-155.

Scheckel, K.G. and Ryan, J.A. (2004). *Spectroscopic Speciation and Quantification of Lead in Phosphate-Amended Soils*. *J. Environ. Qual.* 33, 1288-1295.

Suthersan, S.S. (1999): *Contaminant characteristics and partitioning*. In: Remediation engineering design concepts (chapter 2). Taylor Francis CRC press. Newtown, Pennsylvania, USA. 384 pages.

Stansley, W., and Roscoe, D.E. (1996). *The uptake and effects of lead in small mammals and frogs at a trap and skeet range*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 30, 220-226.

Townsend, T., Dubey, B., and Tolaymat, T. (2006). *Interpretation of synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) results for assessing risk to groundwater from land-applied granular waste*. Environ. Eng. Sci. 23, 239-251.

U.S. Environmental Protection Agency. (2001). *Best management practices for lead at outdoor shooting ranges*. EPA-902-B01-001. United States Environmental Protection Agency, region 2.

U.S. Environmental Protection Agency. Test method 1312. (1994). *Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)*. Test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods. Available at: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf>.

U.S. Environmental Protection Agency. Test method 1311 (1992). *Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)*. Test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods. Available at:  
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>.

Vantelon, D., Lanzirrotti, A., Scheinost, A.C., and Kretzschmar, R. (2005). Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-X-ray fluorescence and absorption spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 39, 4808-4815.

Zwonitzer, J. C., Pierzynski, G.M., and Hettiarachchi, G.M. (2003). *Phosphorus source and rate effects on lead, cadmium, and zinc bioavailability in a metal contaminated soil*. Water, Air Soil Pollut. 143, 193–209.

#### 4.9. Tables

**Table 4.1. Backstop berm soil characteristics; Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the backstop soils at the 0 to 15 cm, 15 to 30 cm, 30 to 50 cm, and 50 to 90 cm depth intervals; and applicable thresholds.**

Soil SF	Prop. (%)	TC (%)	TIC (%)	TOC (%)	pH
>2 mm	11.6	<DL	<DL	<DL	8.0
0.5-2 mm	16.0	0.3	0.1	0.2	8.1
53 µm-0.5 mm	68.4	0.3	–	0.3	8.1
<53 µm	4.0	1.3	–	1.3	7.6
<b>Metal concentrations in soil of the impact compartments at the different depths</b>	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Sb (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>	
Lower part of the 0 to 15 cm depth interval	66 972	3 237	1 413	431	
Center part of the 0 to 15 cm depth interval	29 781	8 675	554	1 045	
Upper part of the 0 to 15 cm depth interval	11 397	1 322	254	201	
15 to 30 cm depth interval	1 394	101	25	94	
30 to 50 cm depth interval	73	18	<5	65	
50 to 90 cm depth interval	423	37	10	89	
<b>CCME soil industrial criteria</b>	600	91	40	360	
<b>MDDEP commercial «C» criteria</b>	1 000	500	–	1 500	

SF, size fraction; prop., proportion; TC, total carbon; TIC, total inorganic carbon; TOC, total organic carbon; <DL, the concentrations were lower than the 0.2% analytical method detection limit; CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment; MDDEP, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs of Québec.

**Table 4.2. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in background samples, in two water table samples; and comparison between the lysimeters metal concentrations and SPLP concentrations.**

<b>Samples</b>	<b>Cu (mg/L)</b>	<b>Pb (mg/L)</b>	<b>Sb (mg/L)</b>	<b>Zn (mg/L)</b>
<b>Background</b>				
BGR-CARP-16/04/09	0.0028	< 0.004	< 0.005	0.007
BGR-CARP-02/04/09	0.002	< 0.004	< 0.005	0.008
BGR-CARP-13/03/09	0.0016	< 0.004	< 0.005	0.014
<b>Water table</b>				
NIC-PO-9-8M-16/03/09	<0.0005	<0.004	<0.005	0.0012
NIC-PO-9-8M-05/09/09	0.0009	<0.004	<0.005	0.002
<b>SPLP concentrations</b>				
	0.22	3.4028	0.4068	0.0685
<b>Lysimeters</b>				
Back 0.75 lysimeter	0.002	0,0066	0.0072	0.0187
Back 1.5 lysimeter	0.0085	0.015	0.0122	0.228
Front 0.75 lysimeter	0.0086	0.0115	0.0073	0.0223
<b>MDDEP of Québec drinking water thresholds</b>				
	1	0,01	0,006	5

**Table 4.3. Calculated dissolved annual metal mass fluxes for each lysimeter.**

<b>Lysimeters</b>	<b>Dissolved annual metal mass fluxes (mg/m<sup>2</sup>/year)</b>			
	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Sb</b>	<b>Zn</b>
Back 0.75	1.97	4.41	3.68	20.4
Back 1.50	9.82	18.1	10.8	227.2
Front 0.75	7.92	3.57	3.58	16.2

**Table 4.4. Dissolved annual metal mass fluxes applied on representative surfaces, and estimated metal masses transiting in the lower half of the backstop berm (area of the impact compartments) and in the base of the berm.**

Representative surfaces	Length (m)	Width (m)	Surface (m <sup>2</sup> )	Lysimeter	Dissolved annual metal masses transiting (g/year)			
					Cu	Pb	Sb	Zn
Lower half of the backstop berm	57	4.65	265.1	Back 1.50	2.60	4.78	2.86	60.2
Base of the backstop berm	57	2.5	142.5	Front 0.75	1.13	0.51	0.51	2.31
<b>Total</b>					<b>3.73</b>	<b>5.29</b>	<b>3.37</b>	<b>62.5</b>

**Table 4.5. Annual metal dissolution rate, and time span for metal dissolution in the lower part of the backstop berm (impact compartments area) calculated with the Back 1.5 lysimeter.**

Soil metal concentrations (mg/kg)	Volume of soil (m <sup>3</sup> )	ρ sand (kg/m <sup>3</sup> )	Metal masses in the soil (kg)	Dissolved metal masses in water (g/year)	Annual metal dissolution rates (%)	Time span for metal dissolution (years)
Cu - 3 334	80	1 900	504	3	0.0005	193 610
Pb - 27 386			4 137	5	0.0001	864 895
Sb - 562			85	3	0.003	29 625
Zn - 443			67	60	0.09	1 111

**Table 4.6. Data used for chemical equilibrium modelling with MineQL+. A sample of each lysimeter was used in order to establish Pb, Cu, Sb and Zn speciation in the vadose zone pore water.**

<b>Lysimeter</b>	<b>Front 0.75 Lys</b>	<b>Back 1.5 Lys</b>	<b>Back 0.75 Lys</b>
<b>Water pH</b>	<b>4.65</b>	<b>5.75</b>	<b>6.32</b>
<i>Parameters (mol/L)</i>			
Al <sup>3+</sup>	3.078E-05	2.193E-05	8.963E-05
Ca <sup>2+</sup>	4.993E-04	5.407E-04	5.426E-04
Cl <sup>-</sup>	4.159E-04	4.780E-05	3.105E-05
Cu <sup>2+</sup>	5.256E-07	1.408E-07	3.946E-08
Fe <sup>3+</sup>	1.545E-05	6.471E-05	4.561E-05
K <sup>+</sup>	7.164E-05	1.183E-04	5.905E-05
Mg <sup>2+</sup>	5.493E-05	7.172E-05	5.649E-05
Mn <sup>3+</sup>	9.614E-05	<i>na</i>	1.250E-06
Na <sup>+</sup>	1.443E-04	1.592E-04	8.015E-05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.719E-05	9.928E-04	1.782E-04
Pb <sup>2+</sup>	8.697E-09	8.686E-08	3.959E-08
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.033E-07	1.887E-07	1.307E-06
S <sup>0</sup>	6.459E-04	<i>na</i>	4.999E-04
Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	4.501E-08	1.741E-07	5.377E-08
Si(OH) <sub>4</sub>	1.538E-04	<i>na</i>	1.499E-04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.119E-04	8.553E-04	5.363E-04
Sr <sup>2+</sup>	7.350E-07	<i>na</i>	5.794E-07
TiO <sup>2+</sup>	2.026E-07	6.430E-08	5.850E-07
V <sup>3+</sup>	<i>na</i>	1.527E-08	<i>na</i>
Zn <sup>2+</sup>	2.080E-07	2.818E-06	2.446E-07

Note: the mention «na» means that data is unavailable, since the elements were not analyzed.

#### 4.10. Figures

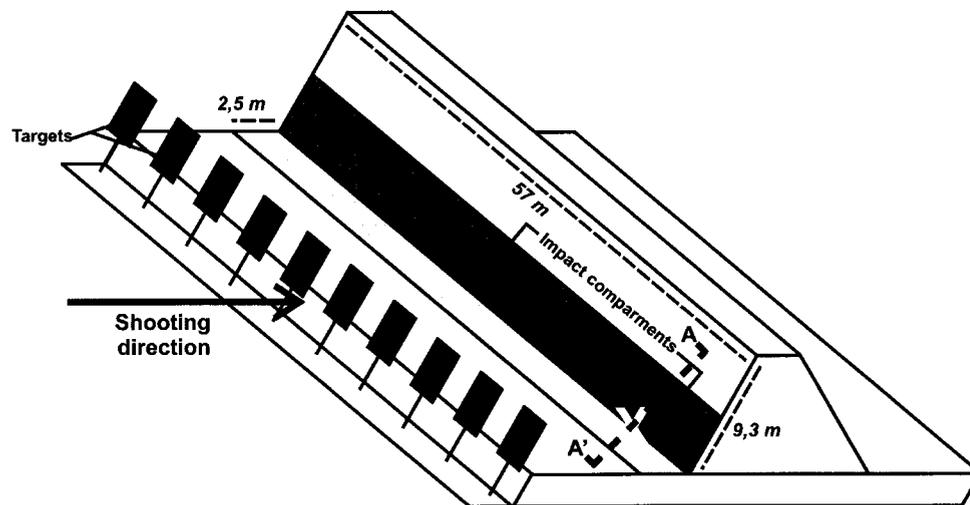


Figure 4.1. 3-D representation of the SAFR backstop berm in which the instruments were emplaced. The darker areas represent the surfaces for which the dissolved annual metal mass fluxes transiting in the backstop were calculated, using the sampling lysimeters metal concentrations. The A-A' line shows the localization of the cross section presented on Figure 4.2, and the X represents the localization of the DG and lysimeters.

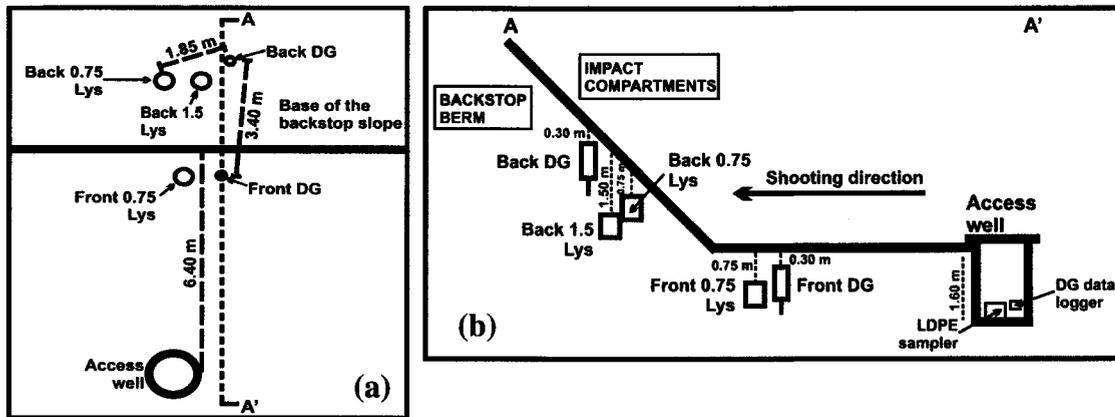
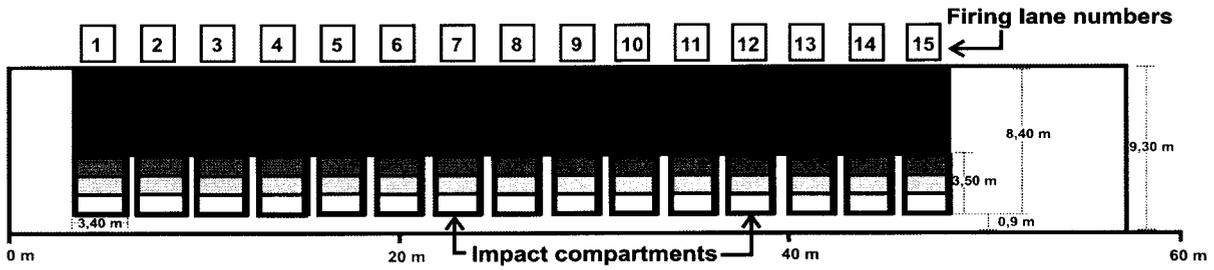


Figure 4.2. (a) Plan view of the sampling lysimeters and the grain gauges installed in backstop berm of the SAFR, and (b) A-A' cross section of the backstop.



**Legend (Depth-Pb, Cu, Zn and Sb concentrations in mg/kg)**

0 to 15 cm-Pb: 1 318, Cu: 36, Zn: 78, Sb: 30	0 to 15 cm-Pb: 11 397, Cu: 1 322, Zn: 201, Sb: 254
0 to 15 cm-Pb: 12 570, Cu: 494, Zn: 140, Sb: 152	0 to 15 cm-Pb: 29 781, Cu: 8 675, Zn: 1 045, Sb: 554
	0 to 15 cm-Pb: 66 972, Cu: 3 237, Zn: 431, Sb: 1 413

Figure 4.3. Cross section view of the SAFR backstop berm showing its dimensions, and the Pb, Cu, Sb and Zn soil concentrations in the surface (0 to 15 cm depth).

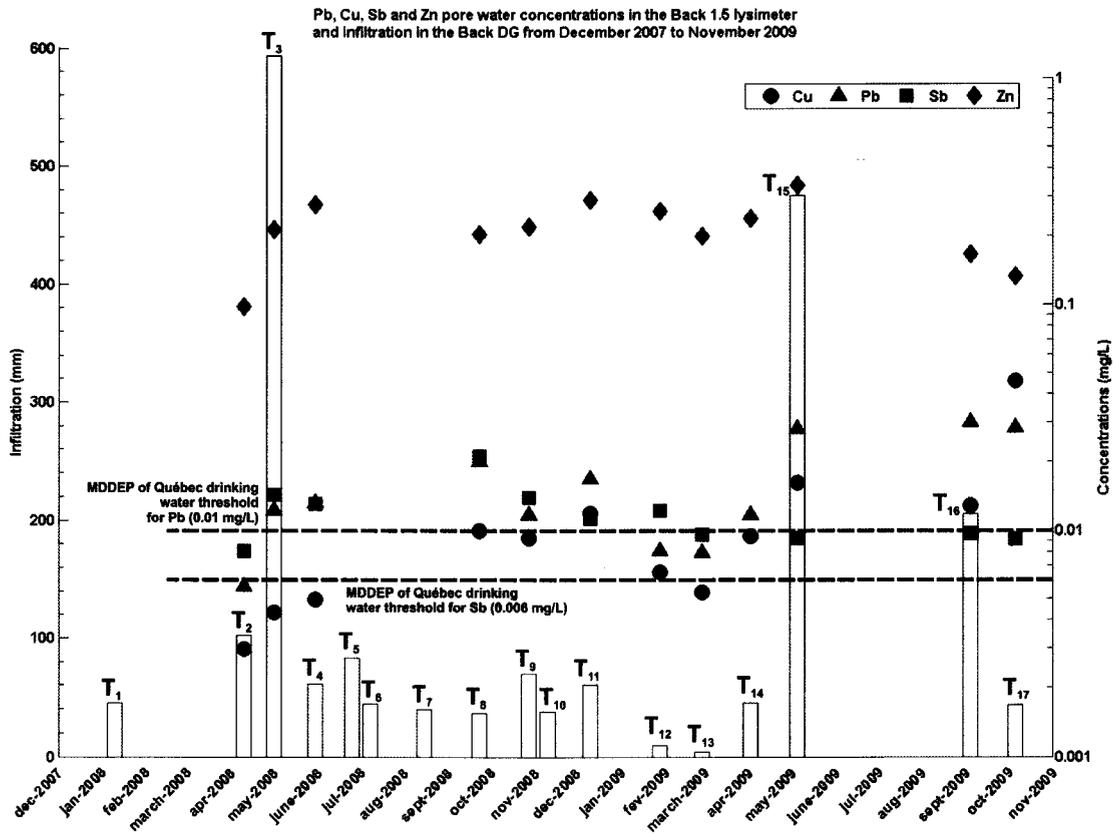


Figure 4.4. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the pore water for the Back 1.5 lysimeters; and infiltration recorded in the back DG (bars) between January 2008 and October 2009. The MDDEP of Québec drinking water for Pb and Sb are also shown; Cu (1 mg/L) and Zn (5mg/L) thresholds are not indicated.

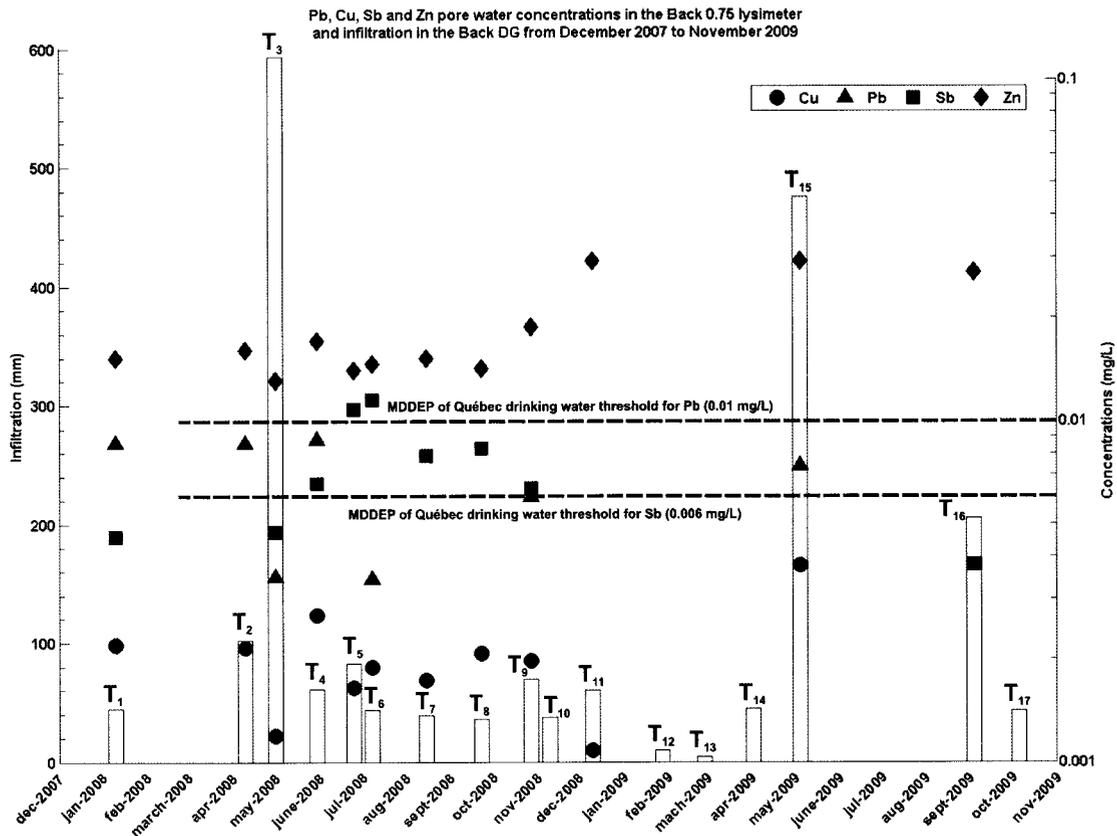
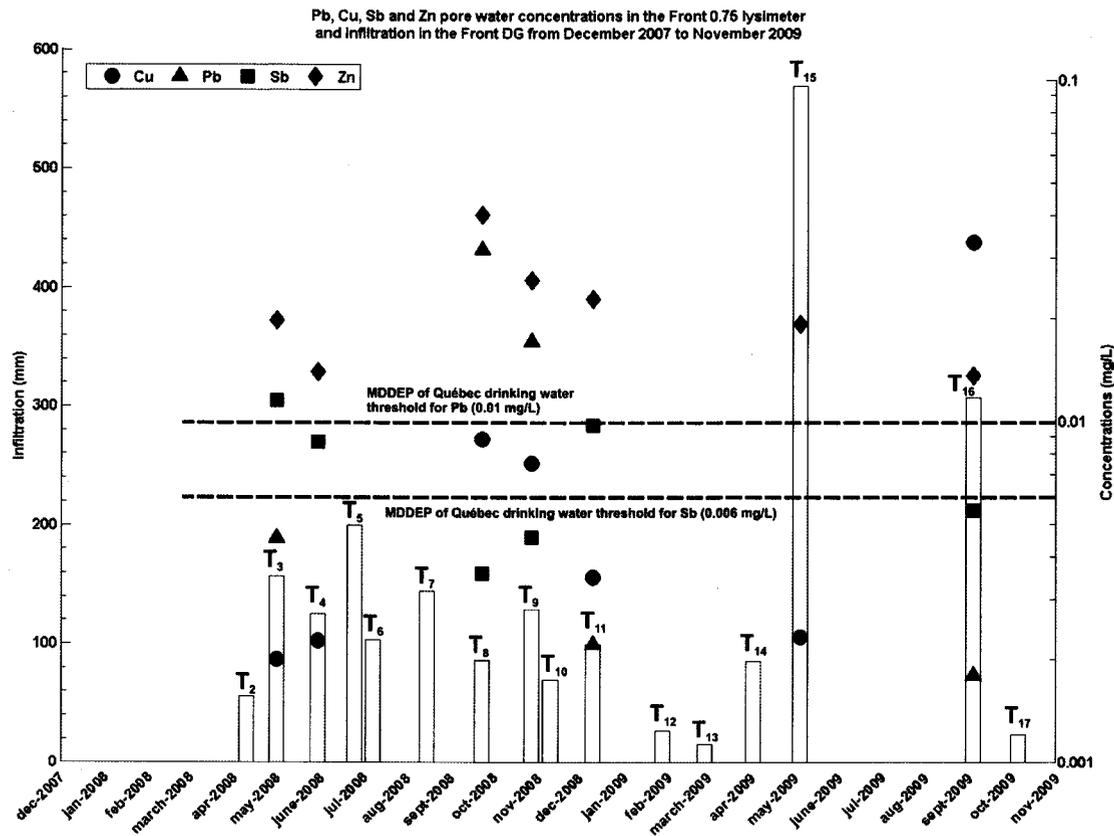


Figure 4.5. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the pore water for the Back 0.75 m lysimeters; and infiltration recorded in the back DG (bars) between January 2008 and October 2009. The MDDEP of Québec drinking water for Pb and Sb are also shown; Cu (1 mg/L) and Zn (5mg/L) thresholds are not indicated.



**Figure 4.6. Pb, Cu, Sb and Zn concentrations in the pore water for the Front 0.75 m lysimeters; and infiltration recorded in the front DG (bars) between January 2008 and October 2009. The MDDEP of Québec drinking water for Pb and Sb are also shown; Cu (1 mg/L) and Zn (5mg/L) thresholds are not indicated.**

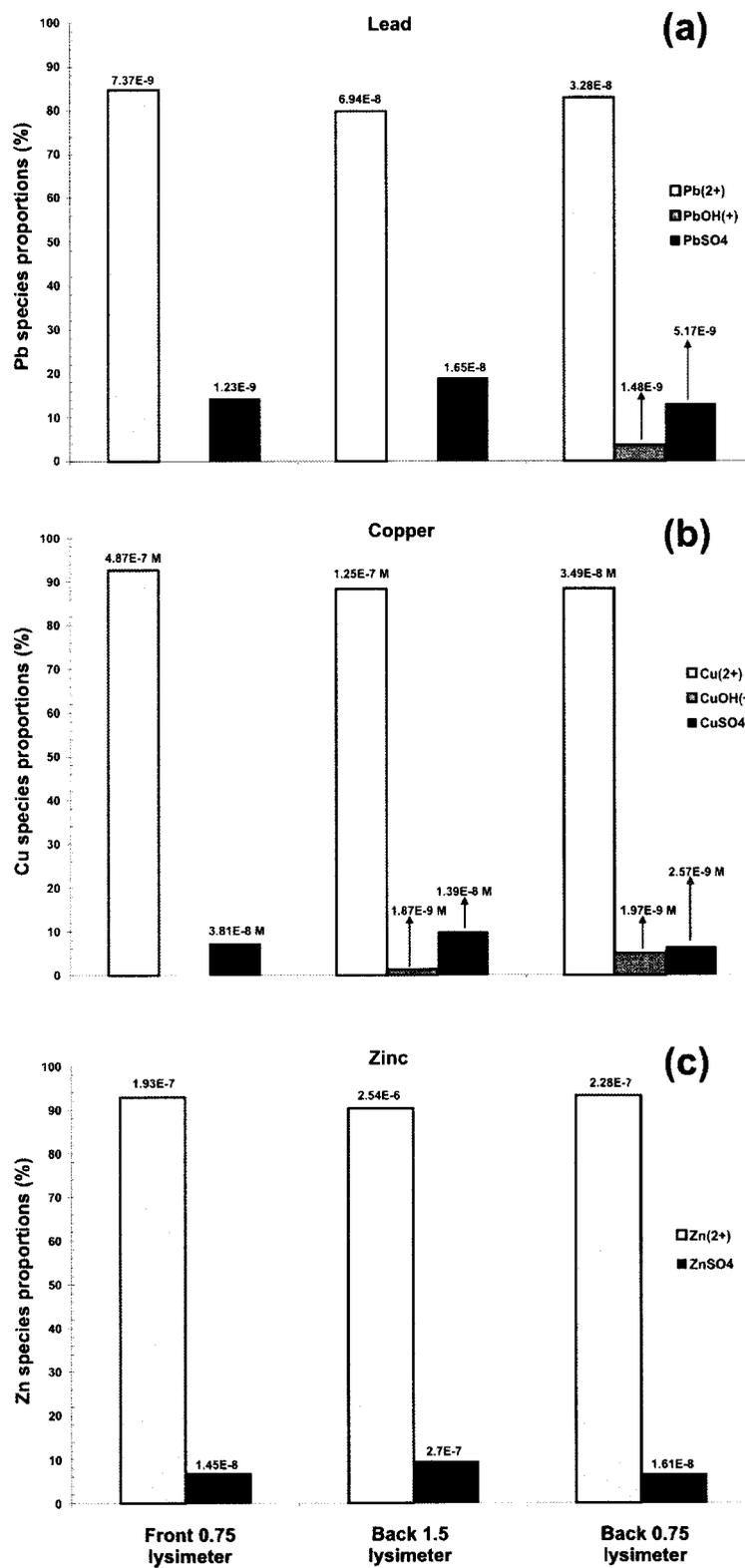


Figure 4.7. Lead (a), Copper (b), and Zinc (c) species, proportions and concentrations obtained with MineQL+ modelling.

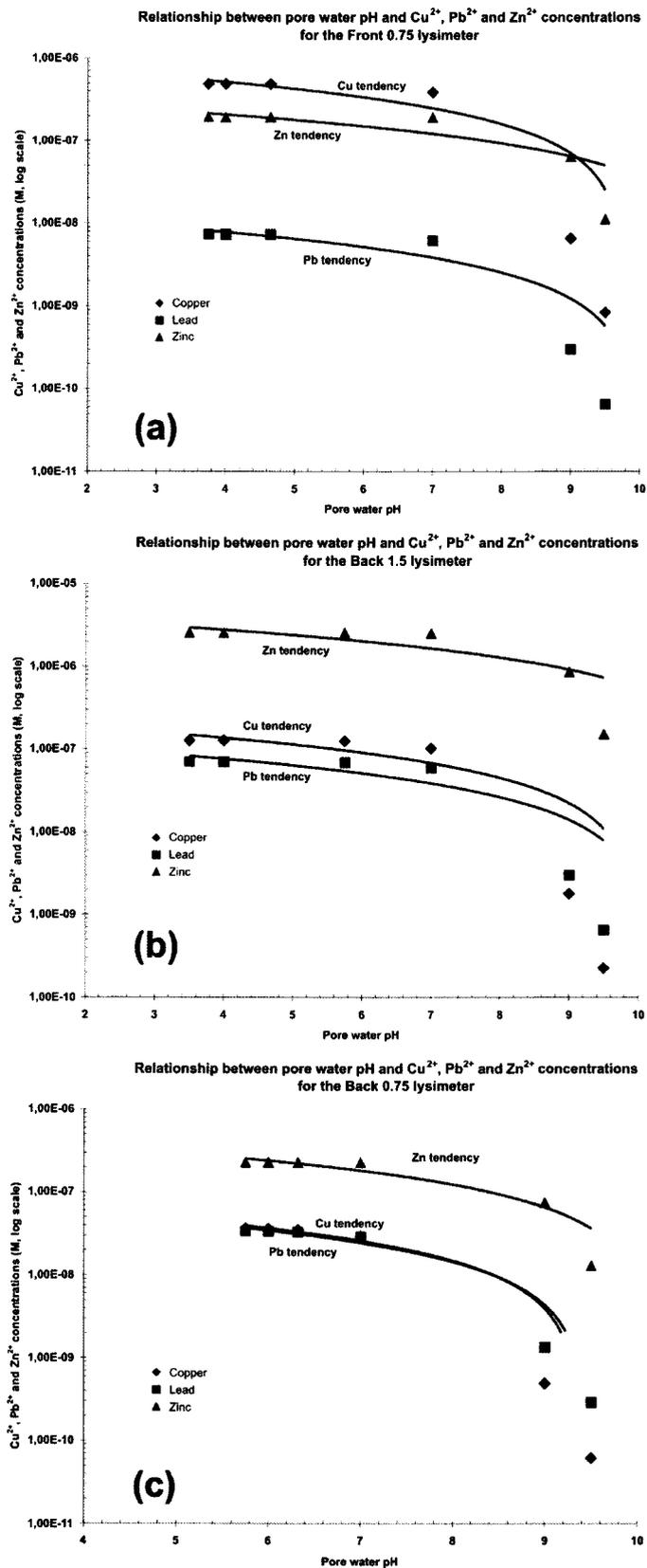
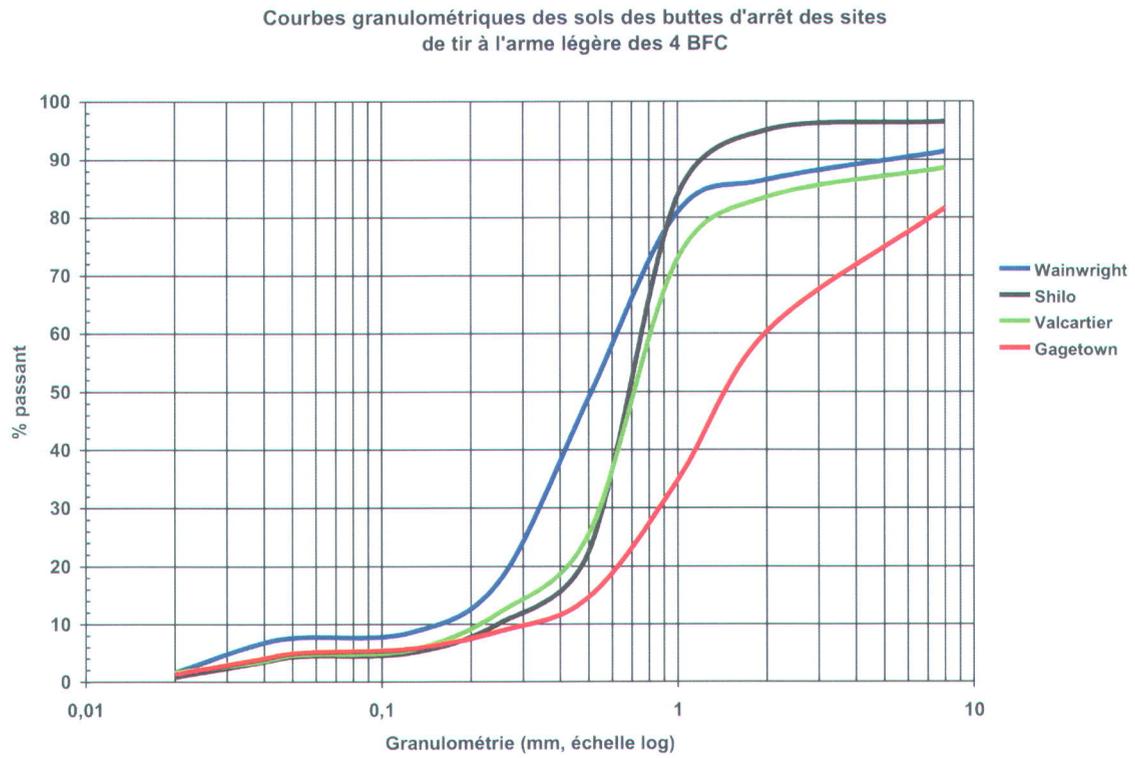


Figure 4.8. Effect of pH variations in MineQL+ modelling on  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  concentrations for the Front 0.75 (a), Back 1.5 (b), and Back 0.75 (c) lysimeters.

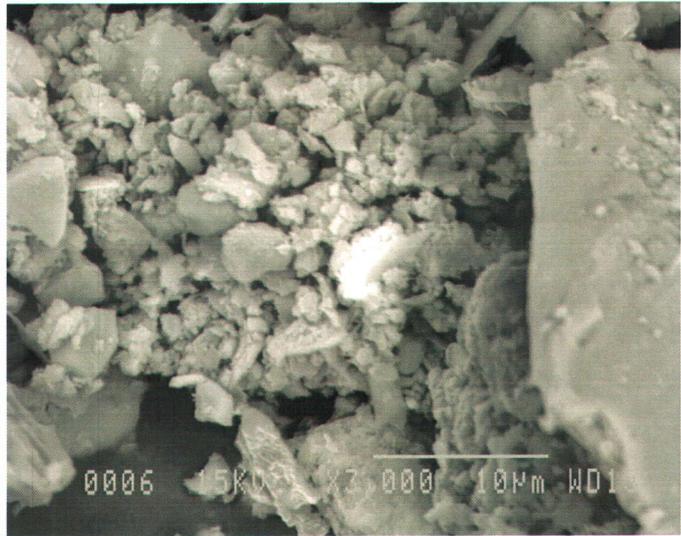
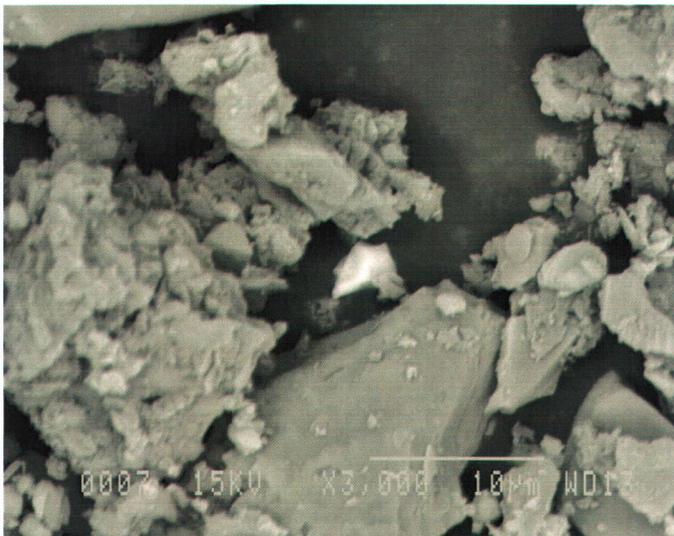
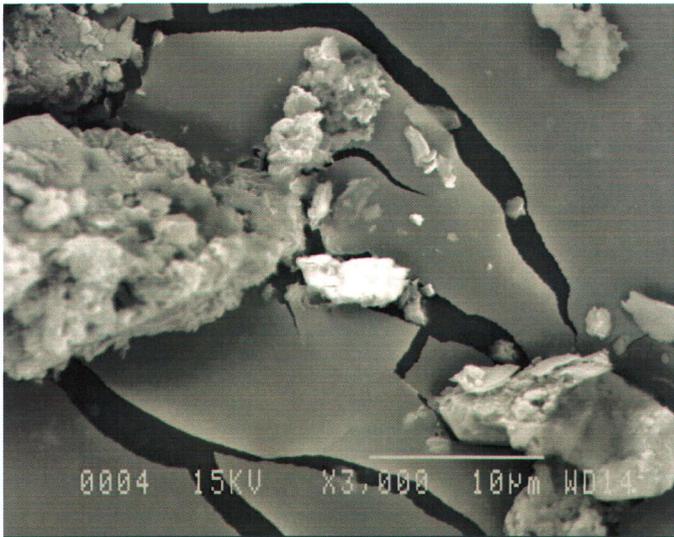
## **Annexes**



Annexe 1. Courbes granulométriques des sols des buttes d'arrêt des sites de tir des 4 BFC qui ont été caractérisés dans l'étude. Le sols des buttes de Wainwright, Shilo et Valcartier est un sable moyen; alors que le sol de Gagetown est une sable grossier.



**Annexe 2. Photos de microparticules (<10 µm) de Pb-Sb (en blanc) prises au MEB dans les sols <53 µm de l'intervalle de profondeur 50-90 cm. La présence de ces particules explique en partie l'augmentation des concentrations en métaux à cette profondeur.**



Annexe 3. Résultats de tous les essais de table de Wilfley qui ont été réalisés dans le cadre de la première filière de traitement (FT-1). Les sols traités sont dans la fraction «mixte (3 et 4)» et les concentrations de cette fraction ont été utilisées pour les calculs d'enlèvement massique. Le rejet correspond à la fraction «léger (1 et 2)» et le concentré correspond à la somme des fractions «lourd (5)» et «lourd (6 et 7)», qui ont été présentées ensemble dans le tableau 1.12. Les chiffres indiqués entre parenthèses dans les différentes fractions correspondent aux compartiments indiqués sur la figure 1.8.

Site	Wainwright			Shilo			Gagetown			Valcartier		
Essai	W-TW-I	W-TW-II	W-TW-III	S-TW-I	S-TW-II	S-TW-III	G-TW-I	G-TW-II	G-TW-III	V-TW-I	V-TW-II	V-TW-III
FG traitée	53-500 µm			53-500 µm			53-500 µm			53-500 µm		
Masse initiale (g)	649	381	383	384	387	385	383	383	383	368	384	382
Prop. FG (%)	73,5			79,4			29,4			68,4		
<b>Conc. initiales</b>												
Pb (mg/kg)	7796	5245	6488	5661	5624	5726	11779	13522	13575	7735	8163	7982
Cu (mg/kg)	700	628	644	515	366	362	885	1307	1105	481	450	443
Zn (mg/kg)	108	112	96	108	63	60	193	189	168	148	106	101
<b>Léger (1 et 2)</b>												
masse (g)	27,0	37,0	17,0	20,0	20,2	21,7	33,0	33,8	34,2	28,2	24,3	24,1
% massique	4,2	9,7	4,4	5,2	5,2	5,6	8,6	8,8	8,9	7,7	6,3	6,3
Pb (mg/kg)	23156	5609	10960	18158	21645	19656	42800	50350	54946	12498	15984	16124
Cu (mg/kg)	2723	1052	1639	1266	1493	1294	1548	1678	1987	948	1142	1119
Zn (mg/kg)	392	166	197	205	196	171	223	212	281	257	289	282
<b>Mixte (3 et 4)</b>												
masse (g)	479,1	254,0	295,2	199,1	231,6	196,1	230,9	203,8	216,3	144,9	242,5	240,5
% massique	73,9	66,7	77,0	51,9	59,8	51,0	60,2	53,3	56,5	39,3	63,2	63,0
Pb (mg/kg)	742	732	744	819	767	629	3826	4018	3226	894	781	816
Cu (mg/kg)	129	188	149	206	99	76	235	260	209	173	126	135
Zn (mg/kg)	36	70	43	74	33	28	156	99	83	148	60	60
<b>Lourd (5)</b>												
masse (g)	67,0	81,2	24,2	49,4	40,0	70,0	38,1	37,1	21,3	133,1	26,3	8,4
% massique	10,3	21,3	6,3	12,9	10,3	18,2	9,9	9,7	5,6	36,1	6,9	2,2
Pb (mg/kg)	38120	17218	1074	964	900	1782	5551	2892	10612	10100	954	2297
Cu (mg/kg)	2907	1636	220	137	105	137	491	211	1635	431	155	197
Zn (mg/kg)	375	205	53	72	34	37	132	78	218	112	71	68
<b>Lourd (6 et 7)</b>												
masse (g)	75,6	8,4	47,0	115,4	95,3	96,9	81,3	107,9	110,7	62,2	90,8	108,9
% massique	11,7	2,2	12,3	30,1	24,6	25,2	21,2	28,2	28,9	16,9	23,7	28,5
Pb (mg/kg)	20140	24340	43733	13859	16016	16074	24693	23592	21584	16449	27875	22444
Cu (mg/kg)	1641	2317	3614	1079	886	914	2643	3546	2481	1095	1215	992
Zn (mg/kg)	227	276	416	166	120	121	315	391	290	178	188	154
<b>% d'enlèvement</b>												
Pb	93,0	90,7	91,2	92,5	91,8	94,4	80,4	84,2	86,6	95,5	94,0	93,6
Cu	86,4	80,0	82,2	79,3	83,9	89,3	84,0	89,4	89,3	85,9	82,3	80,8
Zn	75,5	58,7	65,3	64,4	68,9	76,6	51,4	72,2	72,2	60,8	63,9	62,5

**Annexe 4. Résultats de tous les essais de lixiviation chimique qui ont été réalisés dans le cadre de la première filière de traitement (FT-1). Les concentrations des sols traités sont dans «conc. après lixiviation» et ces concentrations ont été utilisées pour les calculs d'enlèvement massique.**

Site	Wainwright			Shilo			Gagetown			Valcartier		
Essai	W-LC-I	W-LC-II	W-LC-III	S-LC-I	S-LC-II	S-LC-III	G-LC-I	G-LC-II	G-LC-III	V-LC-I	V-LC-II	V-LC-III
<b>FG traitée</b>	<53 µm			<53 µm			<53 µm			<53 µm		
<b>Masse initiale (g)</b>	250			250			250			250		
<b>Prop. FG (%)</b>	7,1			4,0			4,2			4,6		
<b>Conc. initiales</b>												
Pb (mg/kg)	54 571	44 305	40 903	42 594	45 004	45 469	35 170	34 107	35 040	43 869	41 746	43 190
Cu (mg/kg)	4 546	4 024	3 863	3 166	3 083	3 347	1 861	1 944	1 856	2 610	2 438	2 620
Zn (mg/kg)	662	591	562	460	445	484	477	515	490	522	494	528
<b>Conc. après lixiviation</b>												
masse finale (g)	165	218	231	221	215	218	225	242	227	225	232	229
Pb (mg/kg)	10 484	12 605	9 754	13 908	14 284	15 680	9 593	10 412	9 886	13 247	13 810	12 693
Cu (mg/kg)	2 799	3 034	2 612	2 811	2 722	2 966	1 586	1 695	1 586	1 806	1 656	1 750
Zn (mg/kg)	385	413	364	329	315	347	441	479	452	385	360	382
<b>% enlèvement</b>												
Pb	87,3	75,2	78,0	71,2	72,7	69,9	75,5	70,4	74,4	72,8	69,3	73,1
Cu	59,3	34,2	37,6	21,6	23,9	22,6	23,5	15,5	22,4	37,7	36,9	38,8
Zn	61,6	39,0	40,2	36,9	39,0	37,4	17,1	9,8	16,3	33,6	32,3	33,7

Annexe 5. Résultats de tous les essais de jig qui ont été réalisés dans le cadre de la deuxième filière de traitement (FT-2). Les sols traités sont dans la fraction «rejet» et les concentrations de cette fraction ont été utilisées pour les calculs d'enlèvement massique.

Site	Valcartier		
Essai	V-Jig-I	V-Jig-II	V-Jig-III
<b>FG traitée</b>		1-4 mm	
<b>Masse initiale (g)</b>	6 152	9 523	9 038
<b>Prop. FG (%)</b>		18,7	
<b>Conc. initiales</b>			
Pb (mg/kg)	95 614	105 115	108 883
Cu (mg/kg)	62 351	71 259	68 345
Sb (mg/kg)	1 291	1 043	1 236
Zn (mg/kg)	8 123	9 139	8 820
<b>Rejet</b>			
masse (g)	4 126	6 984	6 821
% massique	67,1	73,3	75,5
Pb (mg/kg)	1 967	2 110	1 598
Cu (mg/kg)	333	1 097	166
Sb (mg/kg)	44	50	40
Zn (mg/kg)	102	100	93
<b>Concentré</b>			
masse (g)	2 026	2 539	2 217
% massique	32,9	26,7	24,5
Pb (mg/kg)	286 299	388 494	438 954
Cu (mg/kg)	188 634	264 283	278 103
Sb (mg/kg)	3 831	3 775	4 916
Zn (mg/kg)	24 454	34 006	35 670
<b>% d'enlèvement</b>			
Pb	98,6	98,5	98,9
Cu	99,6	98,9	99,8
Sb	97,7	96,5	97,6
Zn	99,2	99,2	99,2

**Annexe 6. Résultats de tous les essais de spirale qui ont été réalisés dans le cadre de la deuxième filière de traitement (FT-2). Les sols traités sont la fraction «mixte» et les concentrations de cette fraction ont été utilisées pour les calculs d'enlèvement massique.**

Site	Valcartier					
Essai	V-Spirale-I	V-Spirale-II	V-Spirale-III	V-Spirale-IV	V-Spirale-V	V-Spirale-VI
<b>FG traitée</b>	FG 250 µm-1 mm					
<b>Masse initiale (g)</b>	1166	1376	1366	1801	1447	1524
<b>Prop. FG (%)</b>	30,6					
<b>Conc. initiales</b>						
Pb (mg/kg)	11 632	13 628	15 388	14 511	18 765	17 539
Cu (mg/kg)	2 140	1 704	2 454	3 113	3 095	2 849
Sb (mg/kg)	232	173	307	287	384	355
Zn (mg/kg)	294	258	329	415	392	396
<b>Rejet</b>						
masse (g)	841	1010	613	1338	874	1102
% massique	72,1	73,4	44,8	74,3	60,4	72,3
Pb (mg/kg)	13 221	12 207	19 522	18 862	14 824	12 944
Cu (mg/kg)	795	791	1 209	1 184	909	830
Sb (mg/kg)	263	237	369	302	293	254
Zn (mg/kg)	195	197	343	338	266	245
<b>Mixte</b>						
masse (g)	288	304	652	411	516	355
% massique	24,7	22,1	47,8	22,8	35,7	23,3
Pb (mg/kg)	4 148	4 465	2 662	8 588	3 463	4 859
Cu (mg/kg)	1 532	2 459	598	4 625	1 145	1 122
Sb (mg/kg)	94	103	60	180	74	106
Zn (mg/kg)	170	285	110	467	156	169
<b>Concentré</b>						
masse (g)	36,8	62,0	100,9	51,6	56,6	66,3
% massique	3,2	4,5	7,4	2,9	3,9	4,4
Pb (mg/kg)	99 969	128 137	89 376	164 344	148 032	102 991
Cu (mg/kg)	31 687	33 068	25 915	40 874	41 525	37 110
Sb (mg/kg)	1 480	2 357	896	1 586	2 430	2 931
Zn (mg/kg)	2 892	3 228	2 547	4 310	4 090	3 492
<b>% d'enlèvement</b>						
Pb	91,2	92,8	91,7	86,5	93,4	93,5
Cu	82,3	68,1	88,4	66,1	86,8	90,8
Sb	90,0	86,8	90,6	85,7	93,1	93,0
Zn	85,7	75,6	84,1	74,3	85,8	90,0

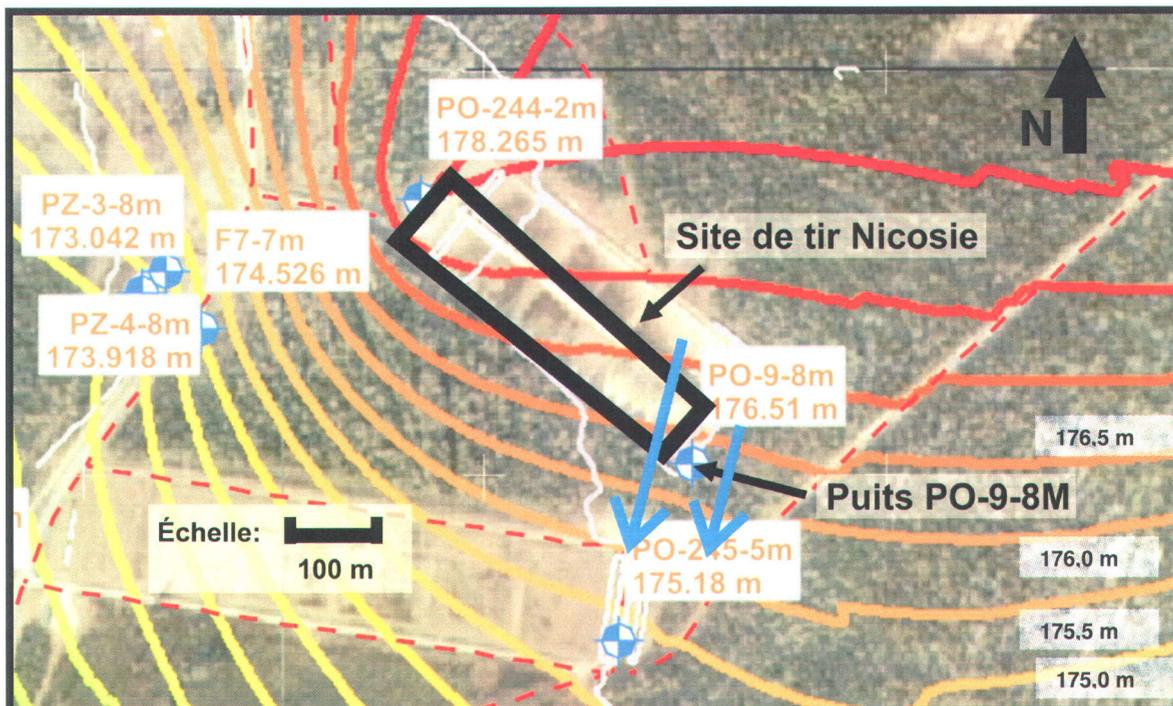
Annexe 7. Résultats de tous les essais de table de Wilfley qui ont été réalisés dans le cadre de la deuxième filière de traitement (FT-2). Les sols traités sont dans la fraction «mixte (3 et 4)» et les concentrations de cette fraction ont été utilisées pour les calculs d'enlèvement massique. Le rejet correspond à la fraction «léger (1 et 2)» et le concentré correspond à la somme des fractions «lourd (5)» et «lourd (6 et 7)», qui ont été présentées ensemble dans le tableau 1.14. Les chiffres indiqués entre parenthèses dans les différentes fractions correspondent aux compartiments indiqués sur la figure 1.8.

Site	Valcartier		
Essai	V-TW(2)-I	V-TW(2)-II	V-TW(2)-III
<b>FG traitée</b>		250 µm-1 mm	
<b>Masse initiale (g)</b>	303,3	328,9	361,9
<b>Prop. FG (%)</b>		30,6	
<b>Conc. initiales</b>			
Pb (mg/kg)	23 634	35 031	24 805
Cu (mg/kg)	3 358	3 035	1 719
Sb (mg/kg)	753	658	471
Zn (mg/kg)	402	351	205
<b>Léger (1 et 2)</b>			
masse (g)	2,8	6,7	9
% massique	0,9	2,0	2,5
Pb (mg/kg)	14 913	31 305	27 253
Cu (mg/kg)	1 311	1 652	1 558
Sb (mg/kg)	216	411	356
Zn (mg/kg)	315	331	314
<b>Mixte (3 et 4)</b>			
masse (g)	222	217,2	262,3
% massique	73,2	66,0	72,5
Pb (mg/kg)	1 299	1 566	1 232
Cu (mg/kg)	256	211	198
Sb (mg/kg)	33	37	28
Zn (mg/kg)	81	81	81
<b>Lourd (5)</b>			
masse (g)	28,5	35	15,2
% massique	9,4	10,6	4,2
Pb (mg/kg)	76 227	47 015	1 614
Cu (mg/kg)	6 586	3 301	428
Sb (mg/kg)	1 435	826	39
Zn (mg/kg)	775	353	97
<b>Lourd (6 et 7)</b>			
masse (g)	50	70	75,4
% massique	16,5	21,3	20,8
Pb (mg/kg)	93 309	133 235	111 195
Cu (mg/kg)	15 409	11 795	7 290
Sb (mg/kg)	3 593	2 528	2 111
Zn (mg/kg)	1 620	1 191	643
<b>% d'enlèvement</b>			
Pb	96,0	97,0	96,4
Cu	94,4	95,4	91,6
Sb	96,8	96,3	95,6
Zn	85,3	84,8	71,2

**Annexe 8. Résultats de tous les essais de Kelsey jig qui ont été réalisés dans le cadre de la deuxième filière de traitement (FT-2). Les sols traités sont dans la fraction «rejet» et les concentrations de cette fraction ont été utilisées pour les calculs d'enlèvement massique.**

<b>Site</b>	<b>Valcartier</b>		
<b>Essai</b>	<b>V-KJ-I</b>	<b>V-KJ-II</b>	<b>V-KJ-III</b>
<b>FG traitée</b>		<250 µm	
<b>Masse initiale (g)</b>	726,95	742,56	756,84
<b>Prop. FG (%)</b>		35,5	
<b>Conc. initiales</b>			
Pb (mg/kg)	33 094	41 848	26 839
Cu (mg/kg)	1 644	1 995	1 946
Sb (mg/kg)	599	755	720
Zn (mg/kg)	613	421	336
<b>Rejet</b>			
masse (g)	613	571	667
% massique	84,3	76,8	88,1
Pb (mg/kg)	20 712	21 000	22 514
Cu (mg/kg)	1 338	1 423	1 373
Sb (mg/kg)	406	417	444
Zn (mg/kg)	609	379	280
<b>Concentré</b>			
masse (g)	114	172	90
% massique	15,7	23,2	11,9
Pb (mg/kg)	99 637	111 028	58 784
Cu (mg/kg)	3 289	3 893	6 182
Sb (mg/kg)	1 637	1 877	2 756
Zn (mg/kg)	636	558	746
<b>% d'enlèvement</b>			
Pb	47,2	61,4	26,1
Cu	31,4	45,2	37,9
Sb	42,8	57,6	45,6
Zn	16,3	30,7	26,5

Annexe 9. Photo aérienne localisant le site de tir de Nicosie et le puits PO-9-8M. Les flèches bleues indiquent le sens de l'écoulement de l'eau souterraine. Le puits est situé en aval de l'écoulement par rapport à la butte d'arrêt du site Nicosie. Les isopièzes sont espacés à tous les 0,5 m.



Annexe 10. Modèle conceptuel du transport vertical des métaux dans la zone non-saturée vers la nappe phréatique dans les buttes d'arrêt de sites de tir à l'arme légère militaires canadiens.

