

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Eau, Terre et Environnement

**DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES SOLS D'UNE BUTTE D'ARRÊT DE TIR À
L'ARME LÉGÈRE CONTAMINÉS À L'ANTIMOINE, AU CUIVRE, AU PLOMB ET AU ZINC**

par
Stéphanie Lafond
M.Sc. Sciences de l'environnement
B.Sc. Biologie

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

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Monsieur Robert Hausler École de Technologie Supérieure
Examineur Externe	Madame Maria Elektorowicz Université Concordia
Examineur Interne	Monsieur Mario Bergeron INRS-ETE, Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Richard Martel INRS-ETE, Université du Québec

Août 2012

REMERCIEMENTS

Je souhaite adresser, en tout premier lieu, mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche, monsieur Jean-François Blais, pour son encadrement efficace et sa grande disponibilité. Jean-François, c'était une véritable chance de travailler en ta compagnie.

La seconde personne que je souhaite remercier, mais non la moindre, est mon codirecteur de recherche, monsieur Guy Mercier, qui m'a accompagnée tout au long de ce projet avec des commentaires avisés ainsi qu'un enthousiasme sans pareil.

Il m'est évidemment impossible de poursuivre ces remerciements sans mentionner monsieur Richard Martel, aussi codirecteur de recherche, dont les connaissances en hydrogéologie sont incontestables et sans qui nous n'aurions pas obtenu accès aux sols contaminés.

Je voudrais aussi en profiter pour remercier monsieur Patrick Drogué pour sa disponibilité et son aide au cours du travail dirigé que j'ai réalisé.

Bien sûr, c'est grâce au soutien moral constant de mes parents, Marielle et André Lafond que j'ai pu terminer ce doctorat. Du fond du coeur, je vous remercie.

Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ce doctorat, à savoir Myriam Chartier, Lan Huong et Nam Tran, pour leur gentillesse et leurs conseils pratiques, Michèle Bordeleau, Anissa Bessadoun et Stéfane Prémont pour leur aide précieuse à l'ICP, Clarisse Deschênes-Rancourt pour tous les échantillonnages, ainsi que mes collègues de laboratoire et amis.

PRÉFACE

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet de la préparation de trois manuscrits soumis ou à soumettre pour publication dans des revues scientifiques internationales.

- Lafond S., J.F. Blais, R. Martel et G. Mercier (2012) Chemical leaching of antimony and other metals from shooting range soil. *J. Hazard. Mater.* (soumis le 9 juin 2011).
- Lafond S., J.F. Blais, G. Mercier et R. Martel (2012) Counter-current acid leaching process for removal of Cu, Pb, Sb and Zn from shooting range soil (en préparation pour *J. Hazard. Mater.*)
- Lafond S., J.F. Blais, G. Mercier et R. Martel (2012) Counter-current acid leaching process with treatment of leachates for remediation of soils containing Cu, Pb, Sb and Zn from shooting range (en préparation pour *Journal of Environmental Engineering*).

Une partie des résultats de recherche a aussi été présentée dans le cadre d'une conférence nationale :

- Lafond S., J.F. Blais, G. Mercier, M. Laporte-Saumure et R. Martel (2011) Suivi des métaux dans le sol d'une butte de tir et risques de contamination de l'eau souterraine. 26ième Conférence de l'Est du Canada, Association Canadienne sur la Qualité de l'Eau. Compte-rendu, 7 octobre, INRS-ETE, Québec, Québec, Canada.

RÉSUMÉ

L'armée canadienne possède de nombreux champs de tir de petit calibre situés dans différentes bases militaires dispersées à travers le Canada. Les projectiles utilisés lors des entraînements à ces différents sites de tir sont principalement composés dans leur partie interne de Pb (>90%) et d'un alliage de Pb-Sb (<5%). Le revêtement extérieur des balles est pour sa part composé d'alliage de Cu-Zn (<5%). Conséquemment, une problématique de contamination en Cu, Pb, Sb et Zn est associée à ce type d'installation. La contamination en métaux est principalement concentrée au sein des buttes d'arrêt constituant la zone d'impact des projectiles lors des exercices de tir. La réglementation environnementale a encouragé le développement de nouvelles technologies de traitement pour la décontamination des sols. Le développement de nouvelles techniques a été principalement concentré sur des sols contaminés avec les polluants organiques. Peu de technologies innovatrices ont été développées et appliquées à l'échelle commerciale pour la remédiation des sols chargés de métaux. Les métaux peuvent être enlevés par des méthodes physiques (dimension particulière, séparation par gravité, flottation) ou des méthodes chimiques impliquant l'application de solutions de lixiviation appropriées au sol contaminé. L'objectif de cette recherche est de développer un procédé de décontamination de la fraction fine (<250 µm) des sols contaminés au Cu, Pb, Sb et Zn qui soit simple et peu coûteux.

La caractérisation des sols pollués d'une butte d'arrêt de tir à l'arme légère a permis de déterminer les teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols de 0-20 cm et de déterminer les pourcentages de carbone organique et inorganique ainsi que la surface spécifique et la granulométrie des sols. Cette caractérisation a aussi permis de déterminer certaines caractéristiques des sols tels que la capacité d'échange cationique (CEC), le pH, la teneur en matière organique et les proportions d'argile, de silt et de sable. Les résultats de cette caractérisation incluent aussi les teneurs en métaux dans les différentes fractions granulométriques, la répartition massique des différentes fractions granulométriques et les teneurs en métaux en fonction de la profondeur.

Les résultats des tests TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) et SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*) ont montré que les concentrations obtenues suite au test TCLP sont plus élevées que dans le cas du SPLP avec des valeurs de 10,8 mg Cu/L, 637 mg Pb/L, 4,56 mg Sb/L et 3,51 mg Zn/L. Une valeur limite de 5 mg/L (USEPA) sert de référence pour le Pb. Pour le SPLP, les concentrations en Cu, Pb, Sb et Zn varient de 1,53 à 4,27 mg/L. D'après les résultats de ces tests, les risques de lixiviation sont très élevés en ce qui concerne le Pb particulièrement. Pour le Sb le risque semble plus faible mais n'est pas pour autant négligeable. Les résultats aux tests TSSG (*Test de Simulation des Sucs Gastriques*), pour leur part, démontrent que d'importantes quantités de Pb et de Cu peuvent être transférées dans l'organisme humain via l'estomac si des particules fines du sol des buttes d'arrêt étaient absorbées par le personnel de la base militaire. Il faut donc que des précautions soient prises à cet effet lors de la manipulation de ces sols, tel que l'utilisation de masques adéquats.

Afin de sélectionner un réactif de lixiviation pour l'extraction du Sb et des autres métaux de la fraction fine des sols de buttes de tir, des essais de lixiviation ont été réalisés à l'aide de

20 g de sols (fraction $<125\ \mu\text{m}$), 1M de différentes solutions (CH_3COOH , HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ et EDTA) et d'eau dans un volume total de 200 mL. Les résultats obtenus ont montré que parmi les conditions les plus efficaces, la combinaison $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ semble se démarquer légèrement. Il a donc été décidé que le $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ était la combinaison d'extractants à utiliser pour l'ensemble des essais.

Plusieurs essais ont été réalisés pour optimiser la concentration des réactifs, la densité de pulpe, le temps, la température et le nombre d'étapes d'extraction et de rinçage. Il en ressort que des concentrations de 1M H_2SO_4 et 4M NaCl sont les conditions optimales pour la lixiviation des métaux. Pour sa part, la densité de pulpe (DP) optimale est de 10%. Un temps de réaction d'une heure est suffisant pour la solubilisation de la plupart des métaux. Une température élevée ($T = 80^\circ\text{C}$) a favorisé la solubilisation mais les coûts associés à cette option sont trop élevés pour l'envisager. Cinq étapes de lixiviation suivies de deux étapes de rinçage permettent de solubiliser une plus grande quantité de métaux qu'une seule étape de lixiviation.

Afin de mettre au point une filière de récupération du Sb et des autres métaux solubilisés par voie chimique (précipitation/co-précipitation), des essais furent réalisés à l'aide de NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les résultats ont montré que les quatre métaux à l'étude sont éliminés par précipitation, soit à 95,3% pour Cu, 99,3% pour Pb, 99% pour Sb et 99,1% pour Zn, à pH 8, à l'aide de NaOH (200 g/L). Avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les taux d'enlèvement sont encore plus élevés mais la trop grande quantité de boues produites rend les coûts de disposition trop élevés pour envisager cette option. Les résultats concernant la précipitation du Sb ont aussi montré que celui-ci co-précipiterait avec le Fe, le Pb ou les deux, contenus dans les lixiviats.

Deux procédés de lixiviation sans et avec traitement des lixiviats ont ensuite été réalisés dans le but d'économiser l'eau et les réactifs utilisés. Dans un premier temps, un procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats fut réalisé, en dix cycles (1M H_2SO_4 et 4M NaCl , DP=10%, $T=20^\circ\text{C}$, volume final=200 mL, cinq lixiviations (1 h) et deux rinçages (1 h)). Dans un deuxième temps, un procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats par précipitation avec NaOH à pH 2, fut réalisé, en sept cycles (10 lots de sol) (1M H_2SO_4 et 4M NaCl , DP=10%, $T=20^\circ\text{C}$, volume final=2 L, trois lixiviations (1 h) et un rinçage (1 h)). Les résultats du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats ont montré des moyennes d'enlèvement de 98,3% pour Cu, 99,5% pour Pb, 75,5% pour Sb et 29,1% pour Zn. Les performances du procédé en termes d'enlèvement des métaux n'ont pas diminué au cours des dix cycles du procédé. Ce procédé réduit la consommation d'acide et de sels d'approximativement 68% ainsi que la consommation d'eau de 60%, en comparaison à un procédé standard sans recyclage des lixiviats. Les résultats du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats ont montré des moyennes d'enlèvement de 93,2% pour Cu, 91,5% pour Pb, 82,2% pour Sb et 30% pour Zn. Ce procédé réduit la consommation d'acide et de sels d'approximativement 69% ainsi que la consommation d'eau de 78%, en comparaison à un procédé standard sans recyclage des lixiviats.

Suite à l'étude du procédé à contre-courant sans et avec traitement des lixiviats, il a été possible de préparer un bilan massique complet des filières technologiques les plus prometteuses et réaliser une étude technico-économique de ces filières. Le procédé retenu pour la réalisation de l'étude économique comporte trois étapes de lixiviation (0,25M $\text{H}_2\text{SO}_4 +$

4M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, T = 20°C) et deux étapes de rinçage (DP = 10%, t = 5 min, T = 20°C), en 10 cycles, avec traitement des lixiviats par précipitation avec NaOH (200 g/L), à pH 2.

Les résultats de l'analyse économique ont montré que le bilan d'exploitation de ce procédé incluant trois étapes de lixiviation, deux étapes de rinçage et la récupération des lixiviats par précipitation, à pH 2 avec NaOH, a permis d'établir les coûts globaux du procédé qui sont de l'ordre de 200 \$/t.

Pour évaluer le niveau de contamination de l'eau de la zone non-saturée et de la nappe phréatique ainsi que l'effet d'une réhabilitation des sols contaminés de la butte d'arrêt avec du sol propre, la qualité de l'eau de la zone non-saturée (à l'aide de lysimètres installés à différentes profondeurs) et la qualité de l'eau des puits fut suivie entre les mois de juillet 2008 et janvier 2012. Les résultats montrent que dans tous les cas, les concentrations en Cu et en Zn sont systématiquement inférieures aux critères pour l'eau potable (1000 µg Cu/L et 5000 µg Zn/L) depuis le début du suivi de la qualité de l'eau et ce, à toutes les profondeurs. Les résultats ont aussi montré que le Sb se retrouvait très fréquemment en concentrations très importantes en surface des sols (900 µg Sb/L), concentrations supérieures à la limite acceptable pour la qualité de l'eau potable de 6 µg Sb/L. À une profondeur de 1,5 m, on ne retrouve qu'une concentration en Sb près de la limite de détection. La majorité des concentrations en Pb depuis le reprofilage de la butte sont inférieures à la limite de détection de l'appareil bien que pour certains échantillons les concentrations en Pb dépassent la limite acceptable de 10 µg/L et ce, même en profondeur. Les concentrations en Pb dans l'eau des lysimètres sont beaucoup plus faibles que les concentrations en Sb trouvées même si le Pb est présent en plus grande concentration dans le sol. Le reprofilage de la butte en octobre 2009 a permis de réduire les concentrations dans l'eau des puits à un niveau près de la limite de détection et ce, pour les quatre métaux à l'étude.

Le suivi de la qualité de l'eau de la zone non-saturée ainsi que le suivi de la qualité de l'eau des puits à proximité du site de tir demeurent essentiels afin de mieux comprendre les déplacements du Cu, Pb, Sb et Zn. Dans cette optique, d'autres métaux tels que As et Ni pouvant aussi provenir des balles, devraient être suivis afin de déterminer l'impact de ces métaux sur la qualité de l'eau de la zone non-saturée et de la nappe phréatique. Des travaux supplémentaires concernant la précipitation du Sb à partir de lixiviats acides devraient aussi être envisagés afin de mieux comprendre le phénomène de précipitation du Sb sans ajout de chlorure ferrique. Il serait tout aussi essentiel de procéder à des essais à plus grande échelle afin de prouver l'efficacité du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats.

Mots clés: Plomb, antimoine, champs de tir, traitement chimique, lixiviation, précipitation, contre-courant, modèle économique, sols contaminés, eau souterraine

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
PRÉFACE	v
RÉSUMÉ.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES ÉQUATIONS	xxi
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	xxiii
INTRODUCTION	1
1	REVUE DE LA LITTÉRATURE
1.1	Caractéristiques du Cu
1.1.1	Structure et propriétés.....
1.1.2	Toxicité et biodisponibilité
1.1.3	Sources de pollution.....
1.2	Caractéristiques du Pb
1.2.1	Structure et propriétés.....
1.2.2	Toxicité et biodisponibilité
1.2.3	Sources de pollution.....
1.3	Caractéristiques du Sb
1.3.1	Structure et propriétés.....
1.3.2	Toxicité et biodisponibilité
1.3.3	Sources de pollution.....
1.4	Caractéristiques du Zn
1.4.1	Structure et propriétés.....
1.4.2	Toxicité et biodisponibilité
1.4.3	Sources de pollution.....
1.5	Pollution environnementale par Cu, Pb, Sb et Zn et réglementations.....
1.5.1	Eau potable
1.5.2	Sols pollués.....
1.6	Traitement des sols contaminés au Cu, Pb, Sb et Zn
1.6.1	Isolation (barrières).....
1.6.2	Immobilisation
1.6.3	Réduction de la toxicité et/ou de la mobilité.....
1.6.4	Séparation physique.....
1.6.5	Extraction
1.7	Tests de lixiviation
1.7.1	Test TCLP
1.7.2	Test SPLP
1.7.3	Test TSSG
1.8	Hypothèse et objectifs.....
1.8.1	Hypothèse
1.8.2	Objectifs spécifiques
2	MATÉRIEL ET MÉTHODES
2.1	Échantillonnage et caractérisation des sols
2.1.1	Échantillonnage.....
2.1.2	Caractérisation des sols.....
2.2	Tests de disponibilité chimique

2.2.1	Test TCLP	70
2.2.2	Test SPLP	71
2.2.3	Test TSSG.....	71
2.2.4	Test à l'eau	72
2.3	Caractérisation de l'eau de la zone non-saturée et de l'eau des puits.....	72
2.4	Traitement par lixiviation chimique et modélisation	77
2.4.1	Sélection des réactifs de lixiviation	77
2.4.2	Optimisation des concentrations de réactifs	77
2.4.3	Optimisation de la densité de pulpe et du temps de réaction.....	78
2.4.4	Étude de l'effet de la température de lixiviation	79
2.4.5	Étude de la lixiviation en plusieurs étapes	79
2.4.6	Étude de la lixiviation des différentes fractions granulométriques	80
2.4.7	Modélisation de la lixiviation avec MINEQL	80
2.5	Traitement des lixiviats métalliques	81
2.5.1	Précipitation des métaux avec NaOH et Ca(OH) ₂	81
2.5.2	Précipitation des métaux avec ajout de polymère.....	82
2.5.3	Étude des mécanismes d'élimination du Sb.....	83
2.5.4	Modélisation de la précipitation avec MINEQL	85
2.6	Procédé de lixiviation à contre-courant	86
2.6.1	Étude en contre-courant sans traitement des lixiviats	86
2.6.2	Étude en contre-courant avec traitement des lixiviats	89
2.7	Mesures analytiques	91
3	CARACTÉRISATION DES SOLS ET DE L'EAU SOUTERRAINE	95
3.1	Caractéristiques des sols de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	95
3.2	Répartition granulométrique et granulochimique des sols	101
3.3	Teneurs en métaux en fonction de la profondeur.....	105
3.4	Tests de disponibilité chimique	106
3.4.1	Test TCLP	107
3.4.2	Test SPLP	108
3.4.3	Test à l'eau	109
3.4.4	Test TSSG.....	109
3.5	Caractérisation de l'eau de la zone non-saturée et de l'eau des puits.....	110
3.5.1	Caractérisation de l'eau de la zone non-saturée.....	110
3.5.2	Caractérisation de l'eau des puits à proximité de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	119
4	TRAITEMENT PAR LIXIVIATION CHIMIQUE ET MODÉLISATION	123
4.1	Sélection des réactifs de lixiviation.....	123
4.2	Détermination de la concentration optimale d'acide sulfurique et de NaCl.....	134
4.3	Influence de la densité de pulpe.....	137
4.4	Influence de la température et du temps de réaction.....	141
4.5	Influence du nombre d'étapes de lixiviation.....	146
4.6	Influence de la granulométrie du sol	147
4.7	Modélisation de la lixiviation avec MINEQL.....	149
5	TRAITEMENT DES LIXIVIATS MÉTALLIQUES	153
5.1	Précipitation des métaux avec NaOH et Ca(OH) ₂	153
5.2	Précipitation des métaux avec ajout de polymère	160
5.3	Mécanismes d'élimination du Sb	162
5.4	Simulation de la précipitation avec MINEQL+	170
6	PROCÉDÉ DE LIXIVIATION À CONTRE-COURANT.....	175
6.1	Étude en contre-courant sans traitement des lixiviats.....	175

6.1.1	Rendements d'élimination et teneurs finales en métaux dans les sols	175
6.1.2	Teneurs en métaux dans les lixiviats et eaux de rinçage	179
6.1.3	Consommation d'eau et de produits chimiques	187
6.1.4	Bilan de masse.....	188
6.2	Étude en contre-courant avec traitement des lixiviats.....	190
6.2.1	Rendements d'élimination et teneurs finales en métaux dans les sols	190
6.2.2	Teneurs en métaux dans les lixiviats et eaux de rinçage	194
6.2.3	Consommation d'eau et de produits chimiques	203
6.2.4	Bilan de masse.....	204
6.2.5	Tests de disponibilité chimique sur les sols traités	205
7	ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION	209
7.1	Schéma de procédé	209
7.2	Définition des paramètres opératoires et d'exploitation	211
7.3	Bilans massique et volumique	215
7.4	Dimensionnement des équipements	217
7.5	Coûts en capitaux	219
7.5.1	Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements.....	219
7.5.2	Estimation du coût total d'investissement.....	220
7.6	Coûts directs d'opération	220
7.6.1	Coûts en produits chimiques.....	221
7.6.2	Coûts de main-d'œuvre d'opération.....	222
7.6.3	Coûts des utilités	225
7.6.4	Coûts d'entretien et réparation	226
7.6.5	Coûts en matériaux courants	227
7.6.6	Frais de laboratoire	227
7.6.7	Brevets et redevances	227
7.7	Coûts indirects et généraux	227
7.7.1	Dépenses d'administration	228
7.7.2	Avantages sociaux et marginaux.....	228
7.7.3	Frais généraux	228
7.7.4	Assurances et taxes	228
7.7.5	Marketing et ventes	229
7.7.6	Recherche et développement.....	229
7.7.7	Amortissement.....	229
7.7.8	Financement (intérêts).....	229
7.8	Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé	230
7.9	Analyse de flux monétaire	231
7.9.1	Revenus d'exploitation.....	231
7.9.2	Coût d'opération	233
7.9.3	Revenus bruts avant imposition.....	234
7.9.4	Imposition	234
7.9.5	Revenus nets après imposition	235
7.9.6	Coûts en capitaux	235
7.9.7	Flux monétaire net	236
7.9.8	Paramètres de performance économique	236
7.10	Analyse de sensibilité	238
8	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	239
	RÉFÉRENCES.....	245

Annexe 1. Schéma représentant le positionnement des lysimètres et la pente de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avant et après le reprofilage de la butte effectué en octobre 2009	277
Annexe 2. Conditions opératoires du modèle économique de traitement des sols.....	281
annexe 3. Dimensionnement des équipements nécessaires au modèle économique de traitement des sols	285
Annexe 4. Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements nécessaires au modèle économique de traitement des sols	287
Annexe 5. Facteurs représentatifs pour l'estimation des coûts fixes en capitaux (facteurs de Lang) (adapté de Blais 2012)	289
Annexe 6. Estimation des coûts de main-d'oeuvre d'opération du procédé de traitement des sols.....	291
Annexe 7. Estimation des coûts en électricité du procédé de traitement des sols	293

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Principales propriétés atomiques et physiques de Cu, Pb, Sb et Zn	6
Tableau 1.2	Différentes techniques de séparation physique pour le traitement de sols contaminés en métaux	53
Tableau 3.1	Teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, échantillonnés en juillet 2008, septembre 2009 et septembre 2011	96
Tableau 3.2	Teneur en carbone organique et inorganique ainsi que la surface spécifique et la granulométrie des sols échantillonnés en septembre 2009 à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	98
Tableau 3.3	Caractéristiques des sols de 0-20 cm de profondeur échantillonnés en septembre 2009 et septembre 2011 à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	99
Tableau 3.4	Teneurs (mg/kg) en métaux dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008	102
Tableau 3.5	Teneurs (mg/kg) en métaux dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en septembre 2009	102
Tableau 3.6	Critères génériques du MDDEP du Québec pour le Cu, Pb et Zn (mg/kg)	103
Tableau 3.7	Quantités (mg) de métaux associés aux différentes fractions granulométriques pour les sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008	104
Tableau 3.8	Quantités (mg) de métaux associés aux différentes fractions granulométriques pour les sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en septembre 2009	104
Tableau 3.9	Concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats des tests TCLP, SPLP, TSSG et eau neutre pour les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008	108
Tableau 3.10	Concentrations (µg/L) en Cu, Pb, Sb et Zn dans l'eau des lysimètres à succion de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, placés à 2, 4 et 7 m de profondeur et échantillonnés entre octobre 2009 et janvier 2012	117
Tableau 3.11	Concentrations (µg/L) en Cu, Pb, Sb et Zn dans l'eau de trois puits, situés près de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	119
Tableau 4.1	Valeurs de K_{ps} pour Cu, Pb et Zn en fonction de Cl_2 , SO_4 et CO_3 données par le logiciel Mineql+	130
Tableau 4.2	Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (DP = 10%, T = 20°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes concentrations de H_2SO_4 et de NaCl	135
Tableau 4.3	Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (1M H_2SO_4 , 4M NaCl, DP = 10%, t = 24 h, <125 µm) des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	150
Tableau 4.4	Spéciation des formes de Sb et de Pb prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5) à un pH de 0,2	151

Tableau 5.1	Composition (mg/L) et enlèvement (%) des lixiviats de sol avant et après précipitation à pH 8 avec NaOH et Ca(OH) ₂	156
Tableau 5.2	Effet de l'addition de polymère anionique (Magnaflow 10) sur la précipitation des métaux du lixiviat de sol traité par NaOH et Ca(OH) ₂	161
Tableau 5.3	Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, <250 µm) des sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	170
Tableau 5.4	Spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH 2	172
Tableau 5.5	Spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH 8	173
Tableau 6.1	Bilan de masse du procédé de lixiviation chimique à contre-courant sans traitement des lixiviats comprenant dix cycles de cinq étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage	189
Tableau 6.2	Bilan de masse du procédé de lixiviation chimique à contre-courant avec traitement des lixiviats comprenant sept cycles de trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage	205
Tableau 6.3	Concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats des tests TCLP, SPLP, TSSG et eau neutre pour les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, suite au procédé à contre-courant avec traitement des lixiviats	206
Tableau 7.1	Bilans massique et volumique du modèle économique de traitement des sols	216
Tableau 7.2	Estimation du coût total d'investissement lié au modèle économique de traitement des sols	221
Tableau 7.3	Bilan des coûts d'exploitation du procédé de traitement des sols	223
Tableau 7.4	Analyse de flux monétaire	232

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Schéma en coupe représentant les lysimètres de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avant le reprofilage de la butte d'octobre 2009 (modifié de Laporte-Saumure et al. 2007).....	73
Figure 2.2	Schéma représentant le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	87
Figure 2.3	Schéma représentant le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	90
Figure 3.1	Diamètre des particules du sol (μm) déterminé par granulométrie laser en fonction du pourcentage cumulé des particules passant les tamis, pour les sols de 0-10 cm et 10-20 cm de profondeur, échantillonnés en septembre 2009, à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	98
Figure 3.2	Répartition massique des différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008	105
Figure 3.3	Teneurs en métaux en fonction de la profondeur pour les sols de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008.....	107
Figure 3.4	Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé dans la pente à 0,55 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012	111
Figure 3.5	Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé dans la pente à 0,75 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012	112
Figure 3.6	Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé dans la pente à 1,5 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012	113
Figure 3.7	Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé au pied de la pente à 0,3 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012.....	114
Figure 3.8	Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé au pied de la pente à 0,75 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012.....	115
Figure 3.9	Concentrations moyennes ($\mu\text{g/L}$) dans l'eau des lysimètres situés dans la pente de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avant et après le reprofilage de la butte, en fonction de la profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012	116
Figure 3.10	Carte piézométrique de localisation des puits situés à proximité de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère (haut) à l'étude.....	122
Figure 4.1	Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation ($\text{DP} = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$) de la fraction $<125 \mu\text{m}$ des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec une concentration de 1M de différentes solutions d'extraction	129
Figure 4.2	Cinétiques de solubilisation (%) du Cu lors de la lixiviation ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 4M NaCl , $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$) de la fraction $<125 \mu\text{m}$ des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)	138
Figure 4.3	Cinétiques de solubilisation (%) du Pb lors de la lixiviation ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 4M NaCl , $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$) de la fraction $<125 \mu\text{m}$ des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)	139
Figure 4.4	Cinétiques de solubilisation (%) de Sb lors de la lixiviation ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 4M NaCl , $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$) de la fraction $<125 \mu\text{m}$ des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)	140

Figure 4.5	Cinétiques de solubilisation (%) du Zn lors de la lixiviation (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, T = 20°C, t = 4 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)	141
Figure 4.6	Cinétiques de solubilisation (%) des métaux lors de la lixiviation (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP = 10%, T = 40°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	142
Figure 4.7	Cinétiques de solubilisation (%) des métaux lors de la lixiviation (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP = 10%, T = 60°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	143
Figure 4.8	Cinétiques de solubilisation (%) des métaux lors de la lixiviation (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP = 10%, T = 80°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	144
Figure 4.9	Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP = 10%, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère à différentes températures	145
Figure 4.10	Concentration (mg/L) des lixiviats après chaque étape de lixiviation et de rinçage (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP=10%, T=20°C, t=1 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère	147
Figure 4.11	Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl, DP = 10%, t = 24 h) des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère pour différentes fractions granulométriques	148
Figure 5.1	Précipitation des métaux du lixiviat de sol par augmentation du pH à l'aide de NaOH (200 g/L)	154
Figure 5.2	Précipitation des métaux du lixiviat de sol par augmentation du pH à l'aide de Ca(OH) ₂ (20 g/L)	155
Figure 5.3	Précipitation à l'aide d'hydroxyde, à 25°C (Tiré de Hayes et al. 1985)	157
Figure 5.4	Effet de la présence de fer ([Fe] _i = 590 mg/L) sur la précipitation du Sb ([Sb] _i = 68 mg/L) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H ₂ SO ₄ et 4M NaCl	163
Figure 5.5	Effet de la présence de Pb ([Pb] _i = 2 256 mg/L) sur la précipitation du Sb ([Sb] _i = 64 mg/L) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H ₂ SO ₄ et 4M NaCl	164
Figure 5.6	Effet de la présence d'aluminium ([Al] _i = 281 mg/L) sur la précipitation du Sb ([Sb] _i = 70 mg/L) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H ₂ SO ₄ et 4M NaCl	166
Figure 5.7	Effet de la présence de Cu ([Cu] _i = 176 mg/L) sur la précipitation du Sb ([Sb] _i = 67 mg/L) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H ₂ SO ₄ et 4M NaCl	167
Figure 5.8	Précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH (200 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl et 52 mg/L de Sb pentavalent (Sb(V))	168
Figure 5.9	Précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH (200 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H ₂ SO ₄ , 4M NaCl et 10 mg/L de Sb trivalent (Sb(III))	169
Figure 6.1	Pourcentage d'enlèvement des métaux lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	176

Figure 6.2	Contenu en métaux dans les sols finaux lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	177
Figure 6.3	Teneurs en Cu dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	180
Figure 6.4	Teneurs en Pb dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	181
Figure 6.5	Teneurs en Sb dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	183
Figure 6.6	Teneurs en Zn dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	184
Figure 6.7	Contenu en métaux dans l'eau du rinçage 1 lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	185
Figure 6.8	Contenu en métaux dans l'eau du rinçage 2 lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats	187
Figure 6.9	Pourcentage d'enlèvement des métaux lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	191
Figure 6.10	Contenu en métaux dans les sols finaux lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	192
Figure 6.11	Teneurs en Cu dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	194
Figure 6.12	Teneurs en Pb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	197
Figure 6.13	Teneurs en Sb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	199
Figure 6.14	Teneurs en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	201
Figure 6.15	Contenu en métaux dans l'eau du rinçage lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	203
Figure 7.1	Diagramme du procédé de décontamination de sol.....	210

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$M^{2+} + 2(OH)^- \leftrightarrow M(OH)_2 \downarrow$	57
Équation 4.1	$Cl^- + Pb^{2+} = PbCl^+$	126
Équation 4.2	$2 Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_{2(aq)}$	126
Équation 4.3	$3 Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_3^-$	126
Équation 4.4	$4 Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_4^{-2}$	126
Équation 4.5	$Pb^0 + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + 2H^+$	130
Équation 4.6	$Cu^0 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H^+$	130
Équation 4.7	$Zn^0 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H^+$	130
Équation 4.8	$Pb^0 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+$	131
Équation 4.9	$PbCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2CO_3$	131
Équation 4.10	$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$	131
Équation 4.11	$H_2SO_4 + 2 NaCl \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2} + 2H^+ + 2Cl^-$	132
Équation 5.1	$Me-Hum + Ca^{+2} = Ca-Hum + Me^{+2}$	160
Équation 5.2	$2H^+ + 2Sb(OH)_6^- \rightarrow 7H_2O + Sb_2O_5 \quad \log k = 9,667$	171
Équation 7.1	$E/I (\%) = 100 \times \Sigma (\text{extrants}) / \Sigma (\text{intrants})$	216
Équation 7.2	$FAMU (m^3/h) = (FCAJ (m^3/jr) \times 1.2 (FASE) \times 60 \text{ min/h}) / (TEHU (\text{min/h}) \times FNHO (h/jr))$	218
Équation 7.3	$CATE = X \times (CAP)^Y \times (MSECI)_{(a/o)}$	219
Équation 7.4	$COMO = BEMO \times FNHO \times FTMO \times FJOA$	224
Équation 7.5	$COME = COMO \times FSUB / 100$	224
Équation 7.6	$CAFI = ((INVE \times (1 + FINT/100)^{FAMO}) + INVE) / FAMO$	229
Équation 7.7	$REEX = REUN \times CAPA$	231
Équation 7.8	$REEX_n = REEX \times (1 + (FINF/100))^n$	231
Équation 7.9	$CADO_n = CADO \times (1 + (FINF / 100))^n$	233
Équation 7.10	$CAIO_n = CAIO \times (1 + (FINF / 100))^n$	233
Équation 7.11	$CAFI = ((-INVE \times (1 + FINT / 100)^{FAMO}) + INVE) / FAMO$	234
Équation 7.12	$IMRE = RBAI \times FIMP / 100$	234
Équation 7.13	$RNAI = RBAI - IMRE$	235
Équation 7.14	$VARE = CATE \times ((FVIE - 10) / FVIE)$	235
Équation 7.15	$CGP = CTOP / CAPT$	236
Équation 7.16	$VAN = \sum_{i=1}^n FMNA_i / (1 + FINT)_i$	237

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
APHA	American Public Health Association
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CAAM	Montant annuel de l'amortissement
CADO	Coûts directs d'opération
CAFI	Coût annuel du financement
CAIO	Coûts indirects et généraux
CAPA	Volume (ou tonnage) annuel traité
CAPT	Volume cumulatif traité
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CEC	Capacité d'échange de cations
CGP	Coûts globaux du procédé
CICLA	Centre d'information du Cu, laitons et alliages
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
CMAV	Coût en marketing et ventes
COAE	Coût annuel en électricité
COBR	Coût des brevets et redevances
COCA	Coût annuel en carburants
COEP	Coût annuel en eau de procédé
COER	Coût annuel d'entretien et réparation
COGD	Coût annuel de gestion des déchets
COMC	Coût annuel en matériaux courants
COME	Coût annuel de main-d'œuvre de supervision
COMO	Coût annuel de main-d'œuvre d'opération
COPC	Coût annuel en produits chimiques
CRED	Coût de recherche et développement
CTOP	Coûts directs totaux
DOAM	Dotation à l'amortissement
DP	Densité de pulpe
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EMSE	École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne
FAAT	Coût en assurances et taxes
FADM	Frais généraux
FAMO	Période d'amortissement
FAMU	Facteur multiplicatif
FASE	Facteur de sécurité
FASS	Assurances et taxes
FBRR	Brevets et redevances
FCAJ	Capacité de traitement de l'usine
FCPA	Coûts unitaires de produits chimiques

FCUE	Coût unitaire de l'électricité
FEAU	Coût unitaire de l'eau de procédé
FEFF	Facteur d'efficacité d'opération
FGAD	Frais généraux
FIMP	Imposition sur le revenu
FINF	Taux d'inflation annuel
FINT	Taux d'intérêt annuel
FJOA	Période d'opération
FLAB	Frais de laboratoire
FMAI	Entretien et réparation
FMAV	Marketing et ventes
FMCO	Matériaux courants
FMNA	Flux monétaire net annuel
FMNC	Flux monétaire net cumulatif
FNHO	Nombre d'heures d'opération par jour
FPDI	Coût unitaire du gaz naturel
FRED	Recherche et développement
FROP	Fonds de roulement
FSAD	Dépenses d'administration
FSAM	Avantages sociaux et marginaux
FSUB	Main-d'oeuvre pour l'entretien
FTAC	Taux d'échange
FTDD	Transport et disposition de déchets dangereux
FTDR	Transport et disposition de déchets réguliers
FTDS	Transport et disposition de déchets spéciaux
FTES	Taux d'escompte annuel
FTMO	Coût unitaire de la main-d'oeuvre
FVIE	Durée de vie des équipements
GRC	German Research Community
GWRTAC	Groudwater Remediation Technologies Analysis Center
HPSAM	H-Point Standard Additions Method
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IMRE	Impôt annuel sur le revenu
INVE	Coût total en investissement
IZA	Association Internationale du Zn
LCPE	Loi canadienne sur la protection de l'environnement
MO	Main-d'oeuvre
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec
MSECI	Marshall and Swift Equipment Cost Index
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health

OMS	Organisation mondiale de la santé
PNT	Profit net total
POR	Potentiel d'oxydoréduction
PRI	Période de remboursement
RBAI	Revenus bruts avant imposition
REEX	Revenu unitaire
REUN	Revenus unitaires de traitement
RNAI	Revenus nets après imposition
SAPA	Dépenses d'administration
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
TCFC	Coûts fixes totaux en capitaux
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TEHU	Temps horaire d'utilisation de l'équipement
TFOR	Fonds de roulement
TPE	Tableau périodique des éléments
TRI	Taux de rendement interne
TSSG	Test de simulation des sucs gastriques
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VAN	Profit net actualisé
VARE	Valeur résiduelle des équipements
XRF	X-Ray Fluorescence

INTRODUCTION

L'armée canadienne possède de nombreux champs de tir de petit calibre situés dans différentes bases militaires dispersées à travers le Canada. Les projectiles utilisés lors des entraînements à ces différents sites de tir sont principalement composés dans leur partie interne de Pb (>90%) et d'un alliage de Pb-Sb (<5%). Le revêtement extérieur des balles est pour sa part composé d'alliage de Cu-Zn (<5%). Conséquemment, une problématique de contamination en Cu, Pb, Sb et Zn est associée à ce type d'installation. La contamination en métaux est principalement concentrée au sein des buttes d'arrêt constituant la zone d'impact des projectiles lors des exercices de tir.

Jusqu'en 2007, la pratique la plus courante pour la restauration des sols de champs de tir contaminés avec des métaux a été l'excavation, le transport et l'enfouissement des sols pollués. Cette pratique n'offre pas de solution permanente. Le problème est simplement transféré à partir des secteurs à haut risque, aux secteurs qui sont plus isolés. D'ailleurs, les règlements récents en Europe et en Amérique du Nord interdisent la disposition du matériel contaminé sans traitement préalable. La réglementation environnementale a encouragé le développement de nouvelles technologies pour le traitement de ce type de sols. Peu de technologies innovatrices ont été développées et appliquées à l'échelle commerciale pour la remédiation des sols chargés de métaux. Depuis 2007, plusieurs auteurs ont testé l'application de différents amendements (oxy/hydroxydes de Fe, phosphates) pour l'immobilisation ou la stabilisation des métaux des sols de champs de tir. Cette technique a l'effet négatif de fixer aussi tous les nutriments essentiels du sol. De plus, les métaux immobilisés peuvent lentement être lixiviés suite à l'activité biologique et/ou l'acidification du sol. Aussi, les techniques

d'immobilisation exigent dans la plupart des cas une surveillance à long terme du site. Ce n'est qu'en 2010 que l'on a vu apparaître la première utilisation des traitements physiques ou minéralurgiques pour dépolluer les sols de champs de tir contaminés en métaux lourds. En fait, les métaux peuvent être enlevés par des méthodes physiques (dimension particulaire, séparation par gravité, flottation) ou des méthodes chimiques impliquant l'application de solutions de lixiviation appropriées au sol contaminé pour désorber et solubiliser les métaux présents dans le sol.

L'objectif de cette recherche est de développer un procédé de décontamination chimique de la fraction fine ($<250\text{ }\mu\text{m}$) des sols contaminés au Cu, Pb, Sb et Zn qui soit simple et peu coûteux. Une revue de la littérature traitant de la problématique de ces sols contaminés sera présentée dans la première partie du document. La seconde partie abordera les méthodes utilisées pour développer ce procédé de traitement, alors que les résultats seront présentés et discutés dans la troisième partie.

PREMIÈRE PARTIE : REVUE DE LA LITTÉRATURE ET OBJECTIFS

1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Caractéristiques du Cu

1.1.1 Structure et propriétés

Le Cu (cuivre) est un élément chimique métallique de couleur orange cuivré, de symbole Cu et de numéro atomique 29 (Tableau 1.1). C'est un élément de transition (MSN Encarta 2009). La masse atomique du Cu est de 63,55 g/mol. Il fond vers 1085°C et son point d'ébullition est de 2 562°C. Sa densité est de 8,96 g/cm³. Son rayon atomique a une valeur de 135 pm (picomètre). Son rayon de covalence a une valeur de 138 pm et son rayon de van der Waals est de 140 pm (Wikipédia 2011b). Sa configuration électronique peut s'écrire [Ar] 3d¹⁰ 4s¹. Il se rencontre sous quatre états d'oxydation (Cu, Cu⁺¹, Cu⁺² et Cu⁺³) dont Cu⁺² est la forme la plus fréquente (CCME 1999b). Sa structure cristalline est cubique à faces centrées. Son énergie de fusion est de 13,05 kJ/mol et son énergie de vaporisation est de 300,3 kJ/mol (Wikipédia 2011b). Les différentes énergies d'ionisation sont listées au Tableau 1.1.

Le Cu pur est très malléable et ductile. C'est un excellent conducteur d'électricité d'une conductivité égale à 95% à celle de l'argent (L'encyclopédie canadienne 2011b; Wikipédia 2011b). Le Cu est également un important conducteur calorifique (Conseil national de recherches Canada 2008b). Il n'est attaqué que par les acides oxydants comme l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Il présente une résistance convenable à la corrosion (MSN Encarta 2009).

Tableau 1.1 Principales propriétés atomiques et physiques de Cu, Pb, Sb et Zn

Caractéristiques	Cuivre		Plomb		Antimoine		Zinc	
Informations générales								
Symbole, numéro	Cu, 29		Pb, 82		Sb, 51		Zn, 30	
Série chimique	Métaux de transition		Métal pauvre		Métalloïde		Métaux de transition	
Groupe, période, bloc	11, 4, d		14, 6, p		15, 5, p		12, 4, d	
Masse volumique (g/cm³)	8,96		11,35		6,68		7,134	
Dureté	3		1,5		3		2,5	
Couleur	Orange cuivré		Argenté ou gris		Gris métallique		Gris-bleuté	
Propriétés atomiques								
Masse atomique (g/mol)	63,546		207,2		121,76		65,409	
Rayon atomique (calc.) (pm)	135 (145)		180 (154)		145 (133)		135 (142)	
Rayon de covalence (pm)	138		147		140		131	
Rayon de van der Waals (pm)	140		202		220		139	
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹		[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²		[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³		[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1		2,8,18,32,18, 4		2, 8, 18, 18, 5		2, 8, 18, 2	
Oxyde	Faiblement basique		Amphotère		Acide faible		Amphotère	
Stucture cristalline	Cubique à faces centrées		Cubique à faces centrées		Rhomboédrique		Hexagonal compact	
Propriétés physiques								
Point de fusion (°C)	1085		327		631		420	
Point d'ébullition (°C)	2562		1749		1750		907	
Énergie de fusion (KJ/mol)	13,05		4,79		19,87		7,32	
Énergie de vaporisation (KJ/mol)	300,3		179,5		77,14		115,3	
Volume molaire (m³/mol)	7,11x10 ⁻⁶		18,26x10 ⁻⁶		18,19x10 ⁻³		9,16x10 ⁻⁶	
Divers								
Électronégativité (Pauling)	1,9		2,33		2,05		1,65	
Conductivité électrique (S/m)	59,6x10 ⁶		4,81x10 ⁶		2,88x10 ⁶		16,6x10 ⁶	
Conductivité thermique (W/m/K)	401		35,3		24,3		116	
Énergies d'ionisation (eV)	1 ^{re} : 7,73	2 ^e : 20,29	1 ^{re} : 7,42	2 ^e : 15,03	1 ^{re} : 8,61	2 ^e : 16,63	1 ^{re} : 9,39	2 ^e : 17,96
	3 ^e : 36,84	4 ^e : 57,38	3 ^e : 31,94	4 ^e : 42,32	3 ^e : 25,3	4 ^e : 44,2	3 ^e : 39,72	4 ^e : 59,4
	5 ^e : 79,8	6 ^e : 103	5 ^e : 68,8		5 ^e : 56	6 ^e : 108	5 ^e : 82,6	6 ^e : 108

7°: 139	8°: 166	7°: 134	8°: 174
9°: 199	10°: 232	9°: 203	10°: 238
11°: 265	12°: 369	11°: 274	12°: 310,8
13°: 401	14°: 435	13°: 419,7	14°: 454
15°: 484	16°: 520	15°: 490	16°: 542
17°: 557	18°: 633	17°: 579	18°: 619
19°: 671	20°: 1697	19°: 698	20°: 738
21°: 1804	22°: 1916	21°: 1856	
23°: 2060	24°: 2182		
25°: 2308	26°: 2478		
27°: 2587	28°: 11062		
29°: 11568			
Isotopes les plus stables	⁶³ Cu, ⁶⁴ Cu, ⁶⁵ Cu, ⁶⁷ Cu	²⁰² Pb, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁵ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²¹⁰ Pb	¹²¹ Sb, ¹²³ Sb, ¹²⁵ Sb
			⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn, ⁶⁷ Zn, ⁶⁸ Zn, ⁷⁰ Zn

Modifié de Wikipédia (2012a).

1.1.2 Toxicité et biodisponibilité

Le Cu est un élément essentiel à la bonne santé et au bon fonctionnement de certains processus biologiques des plantes, des animaux et des humains. Une surexposition au Cu peut induire des effets néfastes sérieux (CCME 1999b).

1.1.2.1 Processus microbiens des sols

Cornfield (1977) a rapporté un effet négatif du Cu sur l'évolution du dioxyde de carbone dans une population microbienne. En fait, une diminution de 25% de l'évolution du CO₂ a été observée à une concentration de 100 mg Cu/kg.

1.1.2.2 Plantes terrestres

La concentration la plus faible de Cu dans le sol pour laquelle des effets phytotoxiques ont été observés est de 50 mg Cu/kg (Patterson et Olsen 1982). Les symptômes typiques de la

toxicité du Cu chez les plantes sont: l'apparition de feuillage vert foncé suivie par l'induction d'une chlorose ferrique, des racines épaisses, courtes ou barbelées et un enracinement réduit (Kabata-Pendias et Pendias 1991).

1.1.2.3 Invertébrés terrestres

Les concentrations les plus faibles de Cu pour lesquelles des effets négatifs surviennent chez les invertébrés du sol ont été révélées par les travaux de Ma (1988) qui portaient sur la production de cocon par trois différents types de vers de terre. Chez deux d'entre eux, la production de cocon a commencé à diminuer à une concentration dans le sol de 28 mg Cu/kg, alors que chez la troisième espèce, une réponse n'est apparue qu'à une concentration dans le sol de 80 mg Cu/kg.

1.1.2.4 Animaux et faune sauvage

Les animaux d'élevage et la faune sauvage réagissent négativement à des concentrations trop élevées de Cu. Les symptômes de toxicité au Cu chez les animaux d'élevage et la faune sauvage sont: la dépression, l'anorexie, le besoin fréquent de se coucher, l'inconfort abdominal, la jaunisse, l'hémolyse, l'hémoglobinurie et l'hémoglobinémie (CCME 1999b). Les concentrations engendrant de tels symptômes sont encore mal connues mais White *et al.* (1989) ont observé des toxicoses aiguës à des concentrations alimentaires de 16 à 20 mg Cu/kg chez des agneaux nourris avec des aliments faibles en molybdène.

1.1.2.5 Humains

On peut retrouver du Cu dans plusieurs types d'aliments, dans l'eau et dans l'air. C'est pour cette raison que l'on absorbe des quantités importantes de Cu chaque jour en mangeant,

buvant et respirant. Chez les humains, on a évalué un taux d'absorption global de 25 à 40% pour un apport alimentaire contenant de 1 à 3 mg Cu/jr (CCME 1999b). L'absorption du Cu est nécessaire car le Cu est un élément essentiel pour la santé humaine. Même si l'homme peut gérer des concentrations importantes de Cu, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. En fait, une contamination au Cu peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît habituellement après deux jours. Une exposition à long terme au Cu peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées (Lenntech 2011c).

Une prise intentionnelle de fortes doses de Cu peut provoquer des dommages aux reins, au foie et même la mort. Il n'a pas encore été déterminé si le Cu était cancérigène (Lenntech 2011c). En réalité, la détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le Cu (Ministère de l'Environnement de l'Ontario 2001).

Trois sous-groupes de la population sont plus enclins à une surexposition/accumulation chronique de Cu soit: les patients atteints de la maladie de Wilson (maladie héréditaire), les individus souffrant de déficiences en déhydrogénase glucose-6-phosphate et les jeunes enfants, surtout ceux de moins de 12 mois, possiblement à cause de leur capacité limitée à excréter les métaux (CCME 1999b).

La National Academy of Sciences et le National Research Council des États-Unis recommandent une absorption quotidienne de 0,4 à 0,6 mg Cu pour les enfants jusqu'à l'âge de

6 mois, augmentant progressivement à 1 et 2 mg Cu pour les enfants jusqu'à l'âge de 10 ans. Pour les adolescents et les adultes, la quantité recommandée est de 1,5 à 2,5 mg Cu et de 1,5 à 3 mg Cu, respectivement. Pour sa part, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une absorption quotidienne de Cu de 80 µg/kg pour les bébés et les jeunes enfants et de 40 à 30 µg/kg pour les enfants plus âgés et les adultes (L'encyclopédie canadienne 2011b).

1.1.3 Sources de pollution

Le Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre et est inégalement réparti à la surface du globe. La concentration moyenne de Cu dans le sol canadien est estimée à 20 mg Cu/kg, variant de 2 à 100 mg Cu/kg (Ministère de l'environnement, des terres et des parcs de la Colombie-Britannique 1992). La plupart des gisements sont situés dans l'hémisphère Sud. Le Cu existe à l'état natif ou combiné à d'autres corps, tel le soufre. Il existe près de 165 variétés de minerais de Cu classés en deux groupes, les minerais sulfurés et les minerais oxydés. On retrouve du Cu dans les laves basaltiques, le dépôt le plus important étant situé au Chili et dans les Andes, sous forme de porphyre de Cu. Les deux principales sources de Cu sont la chalcopryrite et la bornite, deux sulfures doubles de Cu et de Fe (MSN Encarta 2009). Au Canada ce sont la chalcopryrite et la bornite que l'on retrouve le plus abondamment (L'encyclopédie canadienne 2011b). La production annuelle de Cu au Canada en 2010 s'élevait à 525 341 t (Ressources naturelles Canada 2011). Dans les États de l'Arizona et du Nevada ainsi qu'en Cornouailles, en Angleterre, on retrouve d'autres sulfures de Cu importants comme la chalcosite et la covellite. L'énargite, arséniate sulfureux de Cu, est présente dans différentes régions des États-Unis. L'azurite, carbonate naturel du Cu, existe en France et en Australie, alors que la malachite se retrouve dans les Monts Oural et aux États-Unis (L'encyclopédie canadienne

2011b). Le Cu existe aussi dans la tétraédrite, sulfure de Sb, de Cu et d'autres métaux, ainsi que dans la chrysocolle, silicate hydraté de Cu. On retrouve l'oxyde de Cu appelé cuprite à Cuba (MSN Encarta 2009).

Des objets en Cu datant du VII^e millénaire avant notre ère ont été découverts. On pense ainsi que le Cu et ses alliages, en particulier le bronze, furent les premiers métaux employés dans la fabrication d'armes et d'outils (L'encyclopédie canadienne 2011b). En fait, des objets en Cu furent retrouvés parmi les ruines de nombreuses civilisations anciennes, dont celles de l'Égypte, de l'Asie Mineure, de la Chine, de l'Europe du sud-est, de Chypre et de Crète (MSN Encarta 2009). Dans l'Antiquité, le Cu était principalement extrait dans l'île de Chypre. Le métal de Chypre était nommé *aes cyprium*, puis *cuprum*, à l'origine du mot cuivre (Wikipédia 2011b).

De nos jours, c'est l'un des métaux industriels le plus utilisé et le plus important. Le Cu est surtout utilisé pour sa conductivité électrique. De ce fait, on l'emploie pour fabriquer des dispositifs électriques, tels que des câbles, des fils ou des appareillages électriques (CICLA 2011; L'encyclopédie canadienne 2011b). Comme le Cu est très ductile on peut l'étirer en fils de diamètres variés (MSN Encarta 2009). Le Cu est très toxique pour les champignons et les algues, c'est pourquoi des composés à base de Cu sont largement utilisés comme agent de préservation du bois et comme fongicide (Ministère de l'Environnement de l'Ontario 2001). À cause de sa grande conductibilité thermique, le Cu sert à fabriquer des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleur (CICLA 2011). On l'utilise aussi dans les toitures, les canalisations d'eau et de gaz, en raison de sa résistance à la corrosion (CICLA 2011; L'encyclopédie canadienne 2011b). On fabrique aussi des objets d'ornements en Cu. De grandes quantités de Cu sont utilisées pour obtenir des galvanotypes destinés à l'imprimerie

(MSN Encarta 2009). On retrouve aussi ce métal dans la pièce canadienne de monnaie de un cent (Conseil national de recherches Canada 2008b).

On note d'autres applications utiles du Cu. Par exemple, le chlorure de Cu est un important catalyseur. Le chlorure cuivrique est utilisé comme mordant pour la teinture et l'impression des tissus. On se sert également de l'oxyde de Cu comme peinture antisalissure pour protéger l'acier et le bois exposés à l'eau de mer alors que le sulfate de Cu est utilisé fréquemment en agriculture (Conseil national de recherches Canada 2008b).

La production mondiale de Cu est en augmentation, ce qui signifie que de plus en plus de Cu se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du Cu provenant des eaux usées. Le Cu pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il peut rester dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors dans le sol. En conséquence, les sols peuvent contenir une certaine quantité de Cu après que le Cu de l'air se soit déposé.

Le Cu peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par des activités humaines. Comme sources naturelles, on a les poussières soufflées par le vent, le pourrissement de la végétation, les feux de forêt et la dispersion des gouttelettes d'eau de mer. En ce qui concerne les activités humaines on note l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois traité et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le Cu est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains, il est fortement diffusé dans l'environnement. On le retrouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordures (Lenntech 2011c). On retrouve aussi du Cu dans les balles

d'armes légères entraînant des concentrations plus élevées que la normale dans les sols des buttes d'arrêt des centres de tir.

Lorsqu'il se retrouve dans le sol, le Cu se lie fortement à la matière organique et aux minéraux. En conséquence, il ne se déplace pas très loin de la source et ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines (Alloway 1990). Les facteurs qui influencent la disponibilité du Cu dans les sols sont: le pH, la capacité d'échange de cations (CEC), la teneur en matières organiques, la présence d'oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium et le potentiel d'oxydoréduction (Adriano 1986).

Dans les eaux de surface, le Cu peut parcourir de longues distances, que ce soit suspendu sur des particules de boue ou comme ion libre. Le Cu n'est pas détruit dans l'environnement et peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol.

1.3 Caractéristiques du Pb

1.3.1 Structure et propriétés

Le Pb (plomb) est connu depuis l'Antiquité. Le terme plomb vient du latin *plumbum* signifiant liquide argenté. En fait, le Pb est un métal bleuté brillant, argenté, ou gris, qui est dense, très mou, très malléable et ductile (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998; TPE 2011a). Il ternit au contact de l'air humide et ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau. Son numéro atomique est 82 et il fait partie de la famille des cristallogènes du groupe 14 (Wikipédia 2011a) (Tableau 1.1). Sa masse volumique est de $11,35 \text{ g/cm}^3$, alors que sa masse atomique est de $207,2 \text{ g/mol}$. Son rayon atomique a une valeur de 180 pm , son rayon de covalence de 147 et son rayon de van der Waals de 202 pm (Wikipédia 2011a). Sa configuration électronique peut s'écrire ainsi: $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ (Lenntech 2011b). Il se retrouve sous deux principaux états d'oxydation +2 et +4. Sa structure cristalline est cubique à faces centrées. Son électronégativité est de 2,33. Son point de fusion est de 327°C et son point d'ébullition est de 1749°C (Lenntech 2011b; Wikipédia 2011a). Son énergie de fusion possède une valeur de $4,799 \text{ kJ/mol}$ et son énergie de vaporisation est de $179,5 \text{ kJ/mol}$. Sa pression de vapeur est de $1,3 \text{ mbar}$. Sa conductivité électrique est de $4,81 \times 10^6 \text{ S/m}$ et sa conductivité thermique est de $35,3 \text{ W/m/K}$. Les différentes énergies d'ionisation sont listées au Tableau 1.1. Les principaux isotopes sont : ^{202}Pb , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb et ^{210}Pb (Wikipédia 2011a).

1.3.2 Toxicité et biodisponibilité

Certains métaux tels que le Pb sont particulièrement problématiques dû à leur toxicité pour les humains et pour la faune. En fait, le Pb a des effets dégénératifs sur le système nerveux des mammifères (Hardison *et al.* 2004). Davies (1995) a aussi démontré l'existence d'un lien direct entre le Pb présent dans les sols et les poussières et les niveaux de Pb présent dans le sang humain, démontrant ainsi la dangerosité des sols contaminés au Pb. Au cours des dernières années, une attention grandissante a donc été portée à l'impact environnemental potentiel des sols contaminés par le Pb.

1.3.2.1 *Processus microbiens des sols*

Bhuiya et Cornfield (1974) ont observé que des doses uniques de 1 000 mg Pb/kg n'avaient aucun effet sur la nitrification à un pH de 6, mais qu'elles inhibaient la nitrification de 11% et 9% à des pH de 7,0 et de 7,7, respectivement. En ce qui concerne la dénitrification, Bollag et Barabasz (1979) ont observé qu'une concentration de 1 000 mg Pb/kg réduisait celle-ci d'environ 15%, alors qu'aucune réduction n'a été notée à 500 mg Pb/kg. Pour sa part, la consommation d'oxygène a diminué de 16 à 17% à 375 mg Pb/kg dans un sol sablonneux, mais elle n'a pas été affectée dans un sol argileux. Dans un sol sablonneux, la production de dioxyde de carbone fut réduite de 12 à 59% en présence de 400 à 8 000 mg Pb/kg de sol; dans un sol sablonneux, elle le fut de 6 à 45% en présence de 150 à 1 000 mg Pb/kg de sol (Doelman et Haanstra 1984).

1.3.2.2 Plantes terrestres

De façon générale, dans la plupart des études, des effets nocifs significatifs n'ont été observés chez les plantes qu'à des concentrations élevées de Pb (Pahlsson 1989). Les symptômes visibles de la toxicité du Pb incluent des feuilles plus petites, des feuilles chlorotiques et rougeâtres avec nécrose, des racines courtes noirâtres et une croissance réduite. Aussi, les plantes exposées montrent généralement des taux de photosynthèse et de transpiration diminuant avec l'augmentation des concentrations de Pb. Pahlsson (1989) a aussi démontré que les ions de Pb inhibaient la synthèse de la chlorophylle, induisant ainsi des teneurs réduites en chlorophylle. De cette façon, la diminution de la photosynthèse pourrait être en partie reliée aux teneurs réduites des feuilles en chlorophylle (Pahlsson 1989). Les taux d'absorption et d'accumulation du Pb varient entre les espèces et à l'intérieur d'une même espèce et semblent être influencés davantage par le pH que par tout autre propriété du sol (CCME 1999a).

1.3.2.3 Invertébrés terrestres

Les vers de terre accumulent le Pb et sont donc des indicateurs utiles de la pollution du sol par ce toxique. Des conditions exceptionnelles comme des niveaux élevés de Pb dans les sols combinés à un faible pH et à une teneur en calcium peu élevée, peuvent induire une plus grande accumulation de Pb provenant du sol, chez les vers de terre (Ireland 1979).

Les invertébrés carnivores du sol comme les coléoptères faucheurs ainsi que les coléoptères carabidés sont généralement plus susceptibles d'empoisonnement au Pb que les herbivores tels que les charançons et les fourmis (Bengtsson et Rundgren 1984).

Même si tous les invertébrés ingèrent du Pb à partir du sol, ils n'assimilent que de faibles quantités nettes de Pb par comparaison à d'autres métaux tel que le Cd, puisqu'ils excrètent rapidement le Pb (Van Straalen et Van Meerendonk 1987) et l'absorbent de façon limitée au niveau de la paroi intestinale (Hopkin et Martin 1984).

1.3.2.4 Animaux et faune sauvage

Le Pb est une menace réelle pour les mammifères et les oiseaux par plusieurs voies d'exposition. Ces organismes peuvent inhaler directement le Pb atmosphérique ou peuvent ingérer la matière particulaire déposée sur le sol ou sur les plantes. Cette ingestion directe de sol et de poussières contaminés survient lorsque les herbivores et les oiseaux s'alimentent et font leur toilette. De plus, la sauvagine et les rapaces absorbent des quantités substantielles de Pb de fusil et de pesées de pêche en cours d'alimentation. Les herbivores, les insectivores ainsi que les carnivores de tous les niveaux trophiques sont exposés au Pb en se nourrissant de végétaux ou de proies contaminés au Pb (CCME 1999a).

Les signes d'empoisonnement au Pb chez les animaux incluent des aberrations comportementales telles que: des vocalisations, des agressions, des spasmes musculaires, des convulsions, des pertes d'équilibre, de la déshydratation et une inclusion du tube digestif (O'Halloran et Myers 1988).

1.3.2.5 Humains

L'absorption du Pb par le corps peut se faire par inhalation, ingestion, contact dermique ou transfert par le placenta (Santé et Bien-être social Canada 1992). Une fois que le Pb est absorbé, il entre soit dans un réservoir biologique de type « roulement rapide » avec une

répartition dans les tissus mous (sang, foie, poumons, rate, reins et moelle osseuse) ou dans un réservoir de type « roulement lent » avec une répartition principalement dans le squelette (Rabinowitz *et al.* 1976). Chez les adultes et les enfants, environ 80-95% et 73% du Pb total du corps s'accumule dans le squelette (Barry 1978).

Jusqu'à ce jour, il n'a pas été démontré que le Pb joue un rôle métabolique ou physiologique utile chez l'humain ce qui rend sa présence dans l'organisme indésirable. Bien que pouvant toucher à divers degrés presque tous les organes et toutes les fonctions par son affinité avec les protéines et sa capacité à mimer les fonctions du calcium (Landrigan *et al.* 2000), il a été reconnu que l'exposition au Pb peut affecter les systèmes nerveux central et périphérique, cardio-vasculaire, reproducteur, sanguin et rénal (Turcot *et al.* 2003). Il est cancérigène pour l'animal mais il est par contre difficile de conclure à un risque accru de cancer chez l'humain (Steeland et Boffetta 2000). Plusieurs symptômes de l'intoxication au Pb comme les douleurs abdominales, les maux de tête, l'anxiété, l'irritabilité et la perte d'appétit sont des symptômes peu spécifiques, ce qui rend difficile le diagnostic clinique.

Parmi tous les indicateurs biologiques de l'exposition au Pb étudiés, la mesure de Pb total dans le sang (plombémie) demeure celui qui est le plus utilisé pour assurer le suivi des travailleurs exposés (Turcot *et al.* 2003). Plusieurs études montrent que l'exposition à une concentration atmosphérique de $0,05 \text{ mg Pb/m}^3$ peut se traduire par des teneurs sanguines d'environ 30 à 40 $\mu\text{g Pb/dL}$. On considère habituellement que les teneurs inférieures à 50 $\mu\text{g Pb/dL}$ reflètent une exposition relativement faible au Pb; les teneurs allant de 51 à 100 $\mu\text{g Pb/dL}$, une exposition modérée; les teneurs supérieures à 100 $\mu\text{g Pb/dL}$, une exposition élevée (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998). L'intoxication peut être aiguë

(exposition brève à des quantités très élevées de Pb) ou encore chronique (exposition prolongée à de faibles quantités de Pb). Le nom de saturnisme est souvent donné à l'intoxication au Pb, qu'elle soit aiguë ou chronique.

L'intoxication aiguë vient de l'accumulation d'une grande quantité de Pb sur une courte période de temps. Il serait alors possible d'observer dans ce cas des céphalées, de la fatigue, des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales, de la diarrhée sanglante ainsi que des douleurs articulaires. Pour l'enfant, les effets observés pourraient être encore plus marqués et aller jusqu'aux convulsions (Turcot *et al.* 2003).

Les symptômes observés lorsqu'il y a intoxication chronique par le Pb sont très variés et non spécifiques. Par contre, ces symptômes ont de grandes chances d'être attribuables au Pb lorsque la plombémie est au-dessus de 300 µg Pb/dL (Levin et Goldberg 2000). Ces symptômes peuvent aller de la fatigue légère, irritabilité, léthargie ou douleurs abdominales occasionnelles, à difficulté de concentration, perte de la mémoire récente, fatigue importante, maux de tête, vomissements, constipation, perte de poids, diminution d'intérêt pour des activités. Dans les cas extrêmes, la colique abdominale, la paralysie, puis les convulsions, le coma et la mort peuvent survenir. Il est par contre possible de lier à l'atteinte de différents systèmes les symptômes présentés bien que le Pb puisse toucher à peu près tous les systèmes et toutes les fonctions de l'organisme (Turcot *et al.* 2003).

La principale voie d'absorption du Pb est l'ingestion orale directe par les enfants de sols et de poussières contaminés. De façon générale, le Pb dans les sols et les poussières commence à affecter la santé des enfants à partir d'une concentration de 500 à 1 000 mg Pb/kg. Aux États-

Unis, des études épidémiologiques ont démontré que 5,9% des enfants américains avaient plus de 10 µg Pb/dL dans le sang, soit le seuil généralement admis à partir duquel il y a un début de neuro-toxicité du Pb causant des retards mentaux (Mercier *et al.* 2002a).

Dans le système sanguin, le Pb intervient à plusieurs niveaux du métabolisme de l'hémoglobine, protéine essentielle au transport de l'oxygène dans le sang. Les différents blocages enzymatiques provoqués par le Pb peuvent conduire à l'anémie. Les systèmes nerveux central et périphérique sont très affectés par le Pb. Une intoxication chronique peut causer certains symptômes psychologiques et des troubles du comportement. Des expositions répétées qui entraînent des niveaux de plombémie de 500 à 1 000 µg Pb/dL peuvent produire de l'encéphalopathie avec des troubles de coordination (ATSDR 1993; Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998). Il a aussi été démontré qu'une atteinte du système nerveux périphérique survient à plus de 400 à 600 µg Pb/L (Vyskocil *et al.* 1992). Au niveau du système rénal, la néphropathie liée à l'exposition au Pb se caractérise par une atteinte progressive de la fonction rénale et elle est souvent accompagnée d'hypertension. Elle peut même aller jusqu'à l'insuffisance rénale (NIOSH 1997). Les taux de plombémie qui peuvent causer des néphropathies varient de 400 à plus de 1 000 µg Pb/dL (Vyskocil *et al.* 1992). Sur le système digestif, les effets s'observent à des niveaux de plombémie de 400 à 1 000 µg Pb/dL. Ces effets sont: une perte d'appétit, de la gastrite, des nausées, des vomissements, de la diarrhée ou de la constipation et des douleurs abdominales sous forme de coliques (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998; Turcot *et al.* 2003). Sur le système reproducteur l'exposition à des niveaux élevés de Pb entraîne des avortements et des morts *in utero*. À des niveaux plus bas (100 à 200 µg Pb/dL) le Pb peut entraîner l'avortement,

l'accouchement prématuré, le retard du développement physique et mental et une morbidité et une mortalité infantiles accrues (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998; NIOSH 1997). Chez l'homme, des niveaux de plombémie de 600 µg Pb/dL peuvent être associés à l'infertilité (NIOSH 1997). En ce qui concerne le système cardiovasculaire, le Pb peut faire augmenter la tension artérielle, particulièrement chez l'homme (Vyskocil *et al.* 1992).

Du point de vue de son potentiel cancérigène, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) classe le Pb comme possiblement cancérigène pour l'humain, le USEPA comme cancérigène probable chez l'humain et l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) comme cancérigène confirmé chez l'animal dont la transposition à l'humain est inconnue (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998). Des données récentes suggèrent qu'il y a une association entre le Pb et les cancers du poumon et de l'estomac et de façon moindre avec les cancers du rein et du cerveau (Landrigan *et al.* 2000; Steeland et Boffetta 2000). La dose acceptable provisoire de 3,57 µg Pb/kg de masse corporelle par jour est recommandée par l'OMS (1993) pour tous les groupes d'âge.

1.3.3 Sources de pollution

Le Pb natif est rare, il est actuellement extrait de minerais associés au Zn (la blende), à l'argent et le plus abondamment au Cu. La principale source minérale est la galène (PbS) qui contient 86,6% de Pb en poids. Il existe aussi d'autres sources communes comme la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄) (TPE 2011a; Wikipédia 2011a). La production canadienne de Pb en 2010 était de 49 992 t (Ressources naturelles Canada 2011).

Les plus anciennes applications du Pb que l'on connaisse sont des glaçures de poteries vieilles de 4 000 ans, mais on pense que le Pb était déjà utilisé 1 000 ans auparavant. Il servait aussi à la fabrication de pièces de monnaie, d'objets d'art et de tuyaux pour la circulation d'eau (L'encyclopédie canadienne 2011a). Le Pb fut une des premières substances toxiques connues et était employé par les romains pour le revêtement des aqueducs et dans les glaçures recouvrant les contenants destinés à la conservation des aliments et du vin. On pense qu'à cette époque le Pb était à l'origine d'un vaste empoisonnement. Beaucoup plus tard, la combustion de l'essence au Pb dans les automobiles est devenue la source la plus importante de Pb d'origine anthropique présent dans l'environnement. Aujourd'hui, les rejets industriels ont pris le pas sur les émissions des automobiles. Les principales sources de Pb sont maintenant: l'extraction, la fusion et le raffinage du Pb, la fabrication de batteries, les peintures ainsi les effluents industriels ou municipaux. Le Pb qui provient des batteries, des boîtes de fer-blanc et d'autres produits se retrouve dans les décharges et les incinérateurs et peut éventuellement s'introduire dans l'atmosphère, dans les sols ainsi dans les écosystèmes aquatiques (Environnement Canada 2009).

Le Pb est très utilisé pour les soudures, les batteries d'accumulateurs, dans les blindages pour se protéger des radiations, dans la fabrication de munitions, de gaines pour câbles utilisées dans l'industrie de la production énergétique et dans celle des communications, de revêtements de Pb pour les toitures, de matériaux de restauration des bâtiments anciens, de revêtements résistants aux produits chimiques, de matériaux anti-bruits, d'équipement électrique et électronique, d'équipement de véhicules à moteur et d'autres moyens de transports et dans la composition de roulements (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au

travail 1998; L'encyclopédie canadienne 2011a). Il entre aussi dans la composition des alliages de laiton et de bronze, dans les métaux de fonderie, les verres, les glaçures des céramiques, les stabilisants pour plastiques et les peintures, et dans des produits extrudés utilisés en construction comme les tuyaux, les siphons et les coudes, dans les réservoirs à combustible et de stockage, dans les enceintes de traitement et dans certaines soudures. Les utilisations moins importantes de Pb comprennent la fabrication de produits comme les masses d'équilibrage, les quilles de yachts, les ornements et les vitraux. L'utilisation de Pb dans l'essence, les peintures, les pigments et les encres colorées est restreinte ou interdite dans la plupart des pays (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail 1998).

Le Pb pénètre dans l'environnement à partir de sources diverses naturelles et humaines. Les processus naturels tels que la dégradation et l'érosion du sol, les éruptions volcaniques et les feux de forêt, contribuent fortement à la libération du Pb. Ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées en Pb dans l'environnement. En fait, ce sont les activités humaines qui sont les principales responsables de la présence de Pb et qui sont souvent la cause des contaminations locales ponctuelles (Environnement Canada 2009).

Le Pb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois qu'il est déposé sur le sol et les plantes ainsi que dans les eaux de surface, le Pb peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de Pb de petite taille peuvent être transportées sur de grandes distances dans l'atmosphère avant d'être déposées via les précipitations (Environnement Canada 2009).

Aujourd'hui, on observe de fortes concentrations en Pb principalement près des mines et des fonderies, ainsi que dans les centres urbains. Comme le Pb est en grande partie insoluble dans l'eau, c'est généralement un constituant mineur de l'eau de surface et de l'eau souterraine. Il a tendance à être adsorbé par les particules de sol et par les substances organiques principalement près des sources de Pb (Environnement Canada 2009). En fait, plusieurs facteurs affectent la mobilité et la biodisponibilité du Pb dans le sol: le pH, la texture du sol (surtout la teneur en argile) et la teneur en matières organiques. Comme le Pb dissout dans l'eau des sols est normalement sous la forme de Pb^{+2} , l'adsorption sur les sites d'échange cationique de la matière organique ou des argiles peut diminuer la mobilité et la disponibilité du Pb (CCME 1999a).

L'érosion des sols par le vent ou l'eau est une voie importante par laquelle les sols contaminés au Pb peuvent migrer et contaminer le milieu environnant (CCME 1999a). Les sites de tir à l'arme légère, civils et militaires, occupent une place prépondérante parmi les nombreuses sources potentielles de contamination par le Pb. Uniquement aux États-Unis, 80 000 t/an de Pb sont utilisées pour la fabrication de balles de fusil (USEPA 2001).

1.4 Caractéristiques du Sb

1.4.1 Structure et propriétés

Le Sb (antimoine) est un métalloïde d'un blanc d'argent cassant, fondant vers 630°C (Larousse 2007). Cet élément chimique (Sb) de numéro atomique 51 fait partie du groupe 15 du tableau périodique et du groupe des pnictogen (Tableau 1.1). Sa masse atomique est de 121,76 g/mol et la configuration des électrons peut s'écrire ainsi $[\text{kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^25\text{p}^3$ (Filella *et al.* 2002). Les isotopes naturels sont ^{121}Sb (57,25%) et ^{123}Sb (42,75%) (Windholz *et al.* 1983). Son point d'ébullition se situe à 1 750°C et il a une densité de 6,68 g/cm³ (MSN Encarta 2008). Son rayon atomique est de 145 pm (picomètre) (Slater 1964), alors que le rayon atomique calculé est de 133 pm (Clementi et Raimondi 1963). Le rayon de covalence est de 140 pm et le rayon de van der Waals est de 220 pm. Son électronégativité en unité Pauling est de 2,05 (Filella *et al.* 2002). Les énergies d'ionisation (eV) sont listées au Tableau 1.1.

Du point de vue chimique, le Sb est très stable au contact de l'air et n'est attaqué ni par les acides, ni par les bases. En outre, il conduit mal la chaleur et l'électricité (Conseil national de recherches Canada 2008a).

Comme l'As, le Sb peut former des composés dont le degré d'oxydation va de -3 à +5 (Ulrich 2005). En général quatre espèces chimiques sont prises en considération:

- Sb^{-3} ou Sb(-III), espèce chargée négativement (anion antimoniure) à laquelle on rattache le trihydrure de Sb ou stibine (SbH_3), un gaz très toxique proche de l'arsine (AsH_3) dont il possède les propriétés hémolysantes (éclatement des globules rouges);

- Sb^0 ou $\text{Sb}(0)$, la forme élémentaire présente un aspect métallique, mais est un mauvais conducteur de l'électricité, ce qui l'apparente aux non métaux, et le fait classer comme l'As dans les éléments mixtes. Contrairement à l'As élémentaire, c'est un toxique aigu puissant, signifiant qu'il doit être facilement métabolisé par oxydation dans l'organisme;
- Sb^{+3} ou $\text{Sb}(\text{III})$ est la forme ionisée qui correspond au cation trivalent et qui possède des propriétés réductrices;
- Sb^{+5} ou $\text{Sb}(\text{V})$ est la forme ionisée la plus oxydée. Avec le cation trivalent forme un couple oxydoréducteur semblable au couple de l'As (Ulrich 2005).

1.4.2 Toxicité et biodisponibilité

Le Sb est un élément non-essentiel aux plantes, aux animaux et aux humains et cause des effets toxiques. L'exposition de l'homme à Sb peut se faire en respirant l'air, en buvant de l'eau et en mangeant des aliments qui en contiennent, mais aussi par contact de la peau avec le sol, l'eau ou une autre substance qui en contient.

1.4.2.1 *Processus microbiens des sols*

Aucune donnée n'est disponible à ce jour concernant l'impact du Sb sur les processus microbiens des sols.

1.4.2.2 Plantes terrestres

Naturellement, les teneurs moyennes dans les plantes sont inférieures à 1 mg Sb/kg. Dans les zones polluées, notamment par l'industrie métallurgique, elles peuvent atteindre plusieurs centaines de mg Sb/kg (Ainsworth 1990). Le Sb, non indispensable aux plantes, est phytotoxique à partir d'une concentration de 150 mg Sb/kg de sol (Baroni *et al.* 2000). Selon Coughtrey *et al.* (1983), le prélèvement total à partir du sol ne dépasserait probablement pas 0,02% de la concentration présente dans le sol. Par contre, lorsque l'on considère seulement la fraction mobile, les concentrations transférées sont de 2 à 30 fois plus élevées, en fonction du niveau de contamination du sol, des espèces et des organes considérés (Baroni *et al.* 2000; Hammel *et al.* 2000). De plus, les monocotylédones sembleraient moins accumuler le Sb que les dicotylédones (Cottenie et Camerlynck 1980). De façon générale, les feuilles paraissent plus contaminées que les autres organes, graines ou fruits (Jung *et al.* 2002).

1.4.2.3 Invertébrés terrestres

Tout comme pour les processus microbiens des sols, aucune donnée n'est disponible concernant l'impact du Sb sur les invertébrés terrestres.

1.4.2.4 Animaux et faune sauvage

Pour les animaux, très peu de données sont disponibles sur le transfert trophique du Sb, mais de façon générale, elles n'indiquent ni bioaccumulation ni biomagnification (Ainsworth 1990). Quelques études de toxicité sont disponibles. Selon ces travaux, des concentrations de l'ordre de 1 mg Sb/kg de masse corporelle ont des effets avérés sur la croissance et la vasomotricité du rat (Rossi *et al.* 1987), alors qu'une dose de 1 g Sb/kg de masse corporelle se

révèle mortelle pour des souris (Gurnani *et al.* 1993). Les animaux qui respirent de petites concentrations de Sb pendant une longue période peuvent souffrir d'irritation aux yeux, de perte de poils et de dommages aux poumons. Les chiens peuvent souffrir de problèmes au cœur même quand ils sont exposés à des niveaux faibles de Sb, alors que les animaux respirant des niveaux faibles de Sb pendant plusieurs mois peuvent rencontrer des problèmes de fertilité (Lenntech 2011a).

1.4.2.5 Humains

Le Sb est un élément qui possède des propriétés chimiques et toxicologiques similaires à celles de l'As (De Gregori *et al.* 2001; Fuentes *et al.* 2003). La toxicité ou la solubilité du Sb dépend de son état chimique. En fait, Sb(III) est dix fois plus toxique que Sb(V) parce que Sb(V) est plus facile à excréter (Takaoka *et al.* 2005).

Par voie digestive, chez l'homme, l'absorption du Sb est relativement faible (1 à 10%). Par voie respiratoire, l'absorption dépend de la taille des particules. La majorité des poussières sont éliminées par le tapis mucociliaire. Comme pour l'As, les composés trivalents du Sb se lient surtout avec l'hémoglobine, par l'intermédiaire des fonctions thiol (Murciego *et al.* 2007). Les composés pentavalents se retrouvent plutôt dans le plasma, où ils interfèrent avec les anions phosphates (Picot 2011). Tout comme pour l'As, la métabolisation du Sb dépend de l'espèce chimique. En fait, les composés trivalents du Sb sont pris en charge par le glutathion, un tripeptide soufré, en vue de leur élimination en particulier par la voie biliaire. Le Sb s'élimine aussi partiellement par les phanères (cheveux, poils, ongles) dans lesquels il peut être ensuite

dosé. De plus, il traverse facilement la barrière placentaire et pourrait agir sur la descendance (Rish 2004).

L'intoxication aiguë qui était connue autrefois sous le nom de « choléra stibié » a été décrite pour des ingestions importantes de trioxyde de Sb (Sb_2O_3). Elle se caractérise par des vomissements et diarrhées avec de fortes douleurs gastro-intestinales qui évoquent une intoxication arsenicale. La déshydratation qui en résulte peut aboutir à la mort par collapsus cardiaque. On peut observer des atteintes de même nature par inhalation de poussières avec en plus une forte irritation des voies aériennes supérieures pouvant conduire à un œdème aigu pulmonaire (Bencze 1994).

Comme pour l'arsine, la stibine a pour cible principale le sang, dont elle fait éclater les globules rouges entraînant une sévère hémolyse. Aussi, la stibine oxyde le fer de l'hémoglobine, la transformant en méthémoglobine incapable de transporter de dioxygène. Il en résulte des troubles nerveux comme des maux de tête, une grande faiblesse générale (asthénie), par suite d'une atteinte rénale, l'apparition de sang dans les urines et finalement, un blocage rénal léthal (Picot 2011).

Une exposition à des concentrations relativement hautes en Sb provenant des poussières de composés trivalents (oxyde, sulfure) pendant une longue période peut provoquer des irritations aux yeux, à la peau et aux poumons. Si l'exposition se poursuit, des conséquences plus sérieuses peuvent survenir comme des maladies pulmonaires et cardiovasculaires, des diarrhées, des vomissements et des ulcères d'estomac (Gebel 1997; Picot 2011).

Comme résultat de la conscience portée aux impacts environnementaux et aux effets nocifs causés aux organismes, le Sb et ses composés sont listés comme polluant prioritaire par l'USEPA et le German Research Community (GRC). De plus, selon le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC, Lyon) malgré l'absence de réponse avec la plupart des tests de mutagénèse, les résultats positifs de cancers bronchiques en expérimentation animale, ont permis de classer le trioxyde de Sb (Sb_2O_3) parmi les composés cancérigènes possibles chez l'homme (IARC 1989).

1.4.3 Sources de pollution

La concentration naturelle en Sb dans les sols est faible, son abondance dans la croûte terrestre est estimée à 0,2-0,3 mg Sb/kg (De Gregori *et al.* 2001; Hammel *et al.* 2000). Sb est le 9^{ième} métal le plus exploité à travers le monde avec 140 000 t produites chaque année. Il se rencontre, en certains endroits, sous forme de minerais riches, souvent associés à ceux du Pb, du Cu et de l'Ag. Il existe à l'état natif, pur ou mêlé à de l'As avec lequel il constitue des cristaux mixtes. On trouve aussi les oxydes Sb_2O_3 et Sb_2O_4 . Cependant, le minerai le plus important est un sulfure, la stibine Sb_2S_3 (Encyclopédie Universalis 2011). Les principaux pays producteurs du minerai sont la Chine, où se trouvent les plus grosses réserves mondiales, l'Afrique du Sud, l'ex-U.R.S.S., la Bolivie, le Mexique et l'ex-Yougoslavie (Encyclopédie Universalis 2011; Windholz *et al.* 1983).

Dans l'Antiquité, le Sb était utilisé comme médicament et comme composant des premiers cosmétiques, tel que le mascara. En composé, il a été utilisé pour guérir des maladies cutanées et parasitaires (Encyclopédie Snyke 2011). Aujourd'hui, le Sb est l'un des principaux

constituants des alliages de Pb et de Sn. Comme il ne réagit ni aux acides ni aux bases, il confère au Pb une plus grande dureté et résistance à la corrosion. Ajouté au Sn, le Sb est utilisé dans diverses applications comme la fabrication de paliers, coussinets et roulements en métal (Conseil national de recherches Canada 2008a). Les semi-conducteurs, les batteries, les alliages antifriction, les armes légères, les munitions et les revêtements de câble sont les principaux produits contenant du Sb (Conseil national de recherches Canada 2008a; Takaoka *et al.* 2005). Le trioxide de Sb (Sb_2O_3) possède plusieurs utilisations incluant l'ininflammabilité des textiles, le papier, les plastiques et adhésifs, les pigments de peinture (Scheinost *et al.* 2006). Le tetroxide de Sb (Sb_4O_8) est utilisé comme catalyseur particulièrement pour la déhydrogénation des oléfines (Filella *et al.* 2002).

L'incinération de matériel plastique ainsi que les émissions de véhicules sont aussi d'importantes sources anthropogéniques de Sb dans l'environnement (Amereih *et al.* 2005). Plus de 38 000 t Sb/an est émis à l'atmosphère provenant des activités humaines et plus de 18 000 t Sb/an et 26 000 t Sb/an sont estimées comme entrant dans l'écosystème aquatique et les sols, respectivement (Cal-Prieto *et al.* 2001). Des concentrations élevées en Sb dans les sols ont été détectées autour des exploitations minières, des fonderies, dans des centres de tir et le long des routes (Leuz *et al.* 2006). Des concentrations de 5 400 mg Sb/kg ont été trouvées dans des sols d'une mine (Jung *et al.* 2002), alors que des concentrations variant de 500 à 13 800 mg Sb/kg furent trouvées dans des échantillons provenant de champs de tir (Johnson *et al.* 2005). Pour leur part, Dermatas *et al.* (2006) ont trouvé des valeurs de Sb de l'ordre de 845 mg Sb/kg dans des sols de champs de tir, alors que Scheinost *et al.* (2006) ont trouvé dans des sols comparables des valeurs variant de 1 000 à 17 000 mg Sb/kg. En Suisse, il a été estimé que 10 à

25 t de Sb entrent annuellement dans les sols suite à la pratique de tir dans plus de 2 000 centres (Johnson *et al.* 2005; Spuller *et al.* 2007). Flynn *et al.* (2003) ont aussi étudié la concentration de Sb dans les sols de cinq mines et fonderies et y ont trouvé des quantités variant de 11,9 à 710 mg Sb/kg. Pour sa part, le contenu en Sb d'échantillons de sol prélevés près des routes varie de 290 à 881 mg Sb/kg (Cal-Prieto *et al.* 2001). Dans une autre étude menée par Amereih *et al.* (2005), des concentrations variant de 640 à 810 mg Sb/kg ont été mesurées dans des échantillons provenant de deux routes achalandées.

Le comportement du Sb dans les sols est encore mal connu. Il est souvent présent sous forme de sulfures très peu solubles ainsi que sous forme d'anions inorganiques, antimonite Sb(III)O_2^- et antimoniate Sb(V)O_3^- , et sous diverses formes organiques méthylées (Hammel *et al.* 2000). Le Sb s'associe généralement aux oxyhydroxydes de manganèse, fer et aluminium (Belzile *et al.* 2001). Tout comme la plupart des éléments anioniques, le Sb est relativement mobile et sa mobilité varie selon la nature des sols (Askbrant *et al.* 1996; Hammel *et al.* 2000).

1.5 Caractéristiques du Zn

1.5.1 Structure et propriétés

Le Zn (zinc) possède le numéro atomique 30 et fait partie du groupe 12 du tableau périodique (Tableau 1.1). Sa masse atomique est de 65,409 g/mol et il se trouve sous deux états d'oxydation (Environmental Chemistry 2011; Lenntech 2011d). Sa configuration électronique peut s'écrire $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ (Lenntech 2011d; Wikipédia 2011c). Son rayon atomique a une valeur de 135 pm, son rayon de covalence de 131 pm et son rayon de van der Waals de 139 pm (Wikipédia 2011c). Sa structure cristalline est de forme hexagonale (Environmental Chemistry 2011; TPE 2011b). Sa densité est de 7,13 g/cm³. Son point de fusion est à 420°C et son point d'ébullition est à 907°C (TPE 2011b; Wikipédia 2011c). Les différentes énergies d'ionisation sont listées au Tableau 1.1. Les isotopes connus sont ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn et ⁷⁰Zn (TPE 2011b; Wikipédia 2011c).

Le Zn est un métal de transition ductile, de couleur bleu-gris ou bleu-blanc, dur et cassant (Environmental Chemistry 2011; Wikipédia 2011c). Il réagit avec les bases et les acides. Il ternit au contact de l'air (TPE 2011b).

1.5.2 Toxicité et biodisponibilité

Le Zn est un élément nécessaire à la santé et au bon fonctionnement de certains processus biologiques des plantes, des animaux et des humains mais en quantité importante il provoque des problèmes à plusieurs niveaux.

1.5.2.1 *Processus microbiens des sols*

Cornfield (1977) a observé une diminution de 21% de la respiration de CO₂ après une exposition à 10 mg Zn/kg dans le sol pendant huit semaines. La nitrification semble moins affectée par le Zn. En fait, pour entraîner une inhibition de 24% de la nitrification il a fallu à Liang et Tabatabai (1978) une concentration de 327 mg Zn/kg.

1.5.2.2 Plantes terrestres

La concentration la plus faible de Zn pouvant induire des effets phytotoxiques est de 50 mg Zn/kg (Sheppard *et al.* 1993). Puisque le Zn réagit avec d'autres produits chimiques dans le sol, les niveaux de Fe dans les tissus végétaux diminuent significativement en présence d'un excédent de Zn (Kabata-Pendias et Pendias 1991).

1.5.2.3 Invertébrés terrestres

Ma (1982) a rapporté que les niveaux de Zn dans les vers de terre sont généralement reliés aux concentrations de Zn dans le sol et sont davantage corrélés avec les concentrations de Zn dans les sols à faible pH. En fait, à plus faible pH, le sol adsorbe moins le Zn, ce qui le rend plus biodisponible pour les vers de terre.

1.5.2.4 Animaux et faune sauvage

Le Zn est un nutriment essentiel pour la croissance, le développement et le bon fonctionnement des mammifères et des oiseaux. Les besoins en zinc des jeunes animaux domestiques et des volailles varient de 40 à 100 mg Zn/kg de nourriture. La dose alimentaire recommandée pour le bétail par Puls (1988) est de 45 mg Zn/kg de matière sèche ingérée avec 0,3% de calcium.

Les symptômes cliniques d'intoxication au zinc chez la faune incluent: la perte d'appétit, la consommation réduite d'eau et la déshydratation, la surconsommation de minéraux, la perte de condition (diminution du gain de poids ou perte de poids), la faiblesse, la jaunisse, la diarrhée et la paralysie des pattes chez les oiseaux (Environnement Canada 1996b). En 1979, Campbell et Mills, ont observé que la concentration la plus faible produisant des effets, 750 mg Zn/kg dans l'alimentation, a induit une diminution de 64% du nombre de nouveaux-nés viables chez les moutons. Des lésions de l'appareil respiratoire comme des alvéolites, de l'emphysème, l'infiltration macrophagique et des fibroses ont été observées chez des cobayes après exposition au chlorure de Zn à des doses de 199 mg Zn/m³ durant trois semaines. Après vingt mois d'exposition chronique au chlorure de Zn, les rats et les souris exposés à 121,7 mg Zn/m³ présentaient un taux élevé de macrophages dans les poumons. Le Zn induit également des effets aux niveaux gastro-intestinal et sanguin. En fait, des hémorragies intestinales ont été observées chez des furets ayant ingéré 390 mg Zn/kg/jr sous forme d'oxyde pendant deux semaines. De plus, des souris recevant une nourriture contenant 30 g de sulfate de Zn/kg d'aliment pendant treize semaines ont présenté des ulcérations stomacales. Aussi, une diminution des taux d'hémoglobine, de l'hématocrite, du nombre d'hématies et/ou de leucocytes a été observée après ingestion de composés du Zn chez le rat, la souris et le lapin (Bisson *et al.* 2005).

1.5.2.5 Humains

Le Zn est très commun et présent naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du Zn et l'eau potable en contient aussi. Le niveau de Zn dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé surtout à cause des rejets industriels et des lieux de

déchets toxiques. Le Zn peut pénétrer dans l'organisme par le tube digestif lorsque l'on mange des aliments ou que l'on boit de l'eau qui en contient. Le Zn peut également entrer dans les poumons par les poussières ou fumées respirées qui en contiennent. La quantité de Zn qui passe par la peau est pour sa part relativement faible. Le Zn est ensuite stocké dans tout le corps avec une augmentation dans le sang et les os. Il peut ensuite séjourner dans les os plusieurs jours après l'exposition. Normalement, le Zn quitte le corps dans l'urine et les fèces (Eco-USA 2011).

Le Zn est un élément essentiel à la santé humaine. En fait, lorsqu'on en absorbe trop peu, on peut avoir une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur et les blessures cicatrisent plus lentement. Les niveaux de Zn qui produisent des effets néfastes sur la santé sont beaucoup plus élevés que l'apport nutritionnel recommandé de 11 mg Zn/jr pour les hommes et 8 mg Zn/jr pour les femmes. Si de fortes doses de Zn (10-15 fois plus élevées que la dose recommandée) sont pris par la bouche, même pour une courte période, des crampes d'estomac, des vomissements et des nausées peuvent survenir (Eco-USA 2011; Lenntech 2011d). L'ingestion d'une quantité très élevée de Zn pendant plusieurs mois peut provoquer une anémie (Eco-USA 2011), endommager le pancréas, perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose (Lenntech 2011d).

En milieu de travail, certaines opérations spécifiques comme le découpage ou la soudure d'acier galvanisé peuvent conduire à la formation de fumées qui contiennent des particules ultrafines d'oxyde de Zn. L'exposition à ces fumées peut entraîner la « fièvre des fondeurs » caractérisée par des symptômes tels la gorge sèche et douloureuse, la toux, la dyspnée, la fièvre, les douleurs musculaires, les céphalées et un goût métallique dans la

bouche. L'exposition à ces fumées peut également entraîner des effets cardiaques et gastro-intestinaux (Bisson *et al.* 2005; Lenntech 2011d).

L'EPA a déterminé qu'en raison du manque d'information, le Zn n'est pas classé comme cancérigène (Eco-USA 2011).

1.5.3 Sources de pollution

On trouve du Zn dans les minerais de zinc soit la blende ou sphalérite (ZnS), la calamine, la franklinite, la smithsonite (ZnCO_3), la willémitte et la znite (ZnO) (Environmental Chemistry 2011; TPE 2011b; Wikipédia 2011c). La sphalérite est la forme minérale la plus commune. Elle est souvent associée aux sulfures de certains autres éléments métalliques comme le Pb, Cu, Cd et Fe (Santé Canada 2009). Les principales zones minières de Zn sont le Canada, la Russie, l'Australie, les États-Unis et le Pérou. La production mondiale dépasse les 7 Mt par an et on compte des réserves commerciales exploitables de 100 Mt (Lenntech 2011d). Le Canada est le deuxième producteur de Zn et il fournit environ 15% de l'approvisionnement mondial. La production de Zn en 2010 y était de 499 601 t (Ressources naturelles Canada 2011). Environ 90% de la production canadienne est exportée sous forme de métal raffiné ou de concentrés (L'encyclopédie canadienne 2011c).

Le Zn est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion comme la galvanoplastie, la métallisation et le traitement par immersion (Lenntech 2011d; Wikipédia 2011c). Il compose divers alliages tels le laiton, le bronze et les alliages légers. Il est aussi utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les munitions, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il sert

également d'intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de Zn et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique (Bisson *et al.* 2005; Wikipédia 2011c).

Le chlorure de Zn est pour sa part utilisé en galvanoplastie, en fonderie et en soudure. Il est également utilisé pour la fabrication d'agents conducteurs dans l'industrie électrique et l'industrie électronique, dans la synthèse de médicaments et de vitamines et dans la production de fongicides, de teinture et d'encres. Le distéarate de Zn est utilisé comme stabilisant dans l'industrie des polymères, comme lubrifiant, dans l'industrie du caoutchouc, du papier, des textiles, dans les peintures, les laques et les vernis et dans l'industrie cosmétique et l'industrie pharmaceutique. Quant à lui, l'oxyde de Zn est employé dans la fabrication de caoutchouc, dans le verre, les céramiques et les ferrites. Il est aussi employé dans les peintures, en alimentation animale, dans les cosmétiques et les médicaments (Lenntech 2011d). Le phosphate de Zn est principalement utilisé comme pigment anticorrosion dans les apprêts et les peintures employées pour la protection des métaux. Finalement, le sulfate de Zn est utilisé pour la production de fertilisants et de pesticides, comme additif pour des produits alimentaires et entre dans la composition de produits pharmaceutiques (Bisson *et al.* 2005; Wikipédia 2011c).

Le Zn est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en Zn que l'on retrouve de façon non naturelle sont principalement dues aux activités humaines. La teneur naturelle en Zn dans les sols est de 10-300 mg Zn/kg (IZA 1997). Au total, 1,18 Mt de Zn sont libérées dans l'environnement canadien à chaque année, dont 768 500 t proviennent de sources naturelles et 414 000 t de sources anthropiques (CCME 1999c). La plus grande partie du

Zn rejeté par les activités industrielles provient de l'exploitation minière, de la combustion du charbon, des déchets et de l'industrie de l'acier (Environnement Canada 1996b). De plus en plus de Zn se retrouve dans l'environnement. L'eau est polluée en Zn dû à la présence de grandes quantités d'eaux usées industrielles. La plus grande partie de ces eaux usées n'est pas traitée de façon adéquate. La conséquence de ceci est que les fleuves déposent des boues polluées en Zn sur leurs rives. Le Zn peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Le Zn est très réactif dans les sols, de sorte qu'en plus du Zn^{+2} inorganique, on retrouve aussi le Zn sous forme de composés organiques solubles et insolubles. Le Zn peut être adsorbé aux minéraux argileux et aux oxydes métalliques et peut aussi être présent dans les minéraux primaires des matériaux d'origine (Sachdev *et al.* 1992). Plusieurs études ont démontré que le pH du sol est un des principaux facteurs affectant la mobilité et la rétention du Zn dans les sols (Davis-Carter et Schuman 1993; Duquette et Hendershot 1990). Le Zn est plus soluble à de faibles pH. Il est donc plus mobile et par conséquent plus disponible pour les organismes lorsque le pH est faible, surtout à des pH <5 (Duquette et Hendershot 1990).

1.6 Pollution environnementale par Cu, Pb, Sb et Zn et réglementations

L'utilisation et les rejets de certains métaux et de leurs composés relèvent de divers règlements, lois et ententes, destinés à protéger l'environnement et la santé humaine. Le Pb a été l'une des premières « substance toxique » mentionnée dans une loi au Canada. Son inscription et celle d'autres métaux dans la Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE), première loi fédérale concernant les substances toxiques dans l'environnement, permet au Gouvernement Fédéral de contrôler l'importation, la fabrication et la distribution des métaux et de leurs dérivés au Canada. La réglementation connexe à la LCPE limite l'utilisation du Pb dans l'essence et contrôle sa libération par les fonderies de Pb. La Loi réglemente aussi l'élimination en mer des matériaux renfermant de fortes concentrations de métaux (Environnement Canada 2009).

En ce qui concerne la Loi sur les pêches, il est interdit de rejeter toute substance nocive pour les poissons ou l'habitat du poisson. Le Règlement sur les effluents liquides des mines de métaux ainsi que les lignes directrices concernant le contrôle des effluents de traitement de surface, connexes à la Loi sur les pêches, limitent les rejets de métaux par les mines et les installations de traitement. L'expédition et le transport des substances renfermant des métaux sont régis par la Loi sur le transport des marchandises dangereuses alors que l'utilisation des composés à base de métaux relève de la Loi sur les produits dangereux, de la Loi sur les aliments et drogues et enfin de la Loi sur les produits antiparasitaires. Les rejets de métaux et de leurs dérivés par les navires dans les eaux territoriales canadiennes sont réglementés par le Règlement sur les substances polluantes de la Loi sur la marine marchande canadienne. La

plupart des métaux figurent également dans le système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail, exploité par Santé Canada (Environnement Canada 2009).

1.6.1 Eau potable

La politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés prévoit une limite acceptable aux fins de consommation pour les eaux souterraines de 1 000 µg Cu/L, 10 µg Pb/L, 6 µg Sb/L et 5 000 µg Zn/L (MDDEP 2011a).

1.6.2 Sols pollués

La politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés présente une grille de critères génériques pour les sols. On y remarque d'abord qu'il n'y a pas de valeur établie pour le Sb. Par contre, pour le Cu, le critère A est de 40 mg Cu/kg, 100 mg Cu/kg pour le critère B et 500 mg Cu/kg pour le critère C. En ce qui concerne le Pb, le critère A est de 50 mg Pb/kg, 500 mg Pb/kg pour le critère B et 1 000 mg Pb/kg pour le critère C. Pour sa part, le Zn présente un critère A de 110 mg Zn/kg, un critère B de 500 mg Zn/kg et un critère C de 1 500 mg Zn/kg (MDDEP 2011a). Le critère A correspond au bruit de fond, le critère B correspond à la limite supérieure pour les zones résidentielles et les parcs, alors que le critère C correspond à la limite supérieure pour les zones commerciales et industrielles.

Pour sa part, le Règlement sur l'enfouissement du MDDEP prévoit des valeurs limites (critère D) de 2 500 mg Cu/kg, 5 000 mg Pb/kg et de 7 500 mg Zn/kg pour l'enfouissement des sols. Au-delà de ces valeurs, les sols sont considérés comme étant des déchets dangereux (MDDEP 2011b).

Au niveau canadien, le Conseil canadien des ministres de l'environnement a émis des recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement. Ces recommandations incluent des valeurs limites pour le Sb de 20 mg/kg pour des terrains à vocation agricole et pour des terrains à vocation résidentielle/parc. En ce qui concerne les terrains à vocation commerciale ou industrielle la valeur limite est de 40 mg Sb/kg. Pour le Cu, la limite acceptable pour les terrains à vocation agricole ou résidentielle/parc est de 63 mg Cu/kg alors qu'elle est de 91 mg Cu/kg pour les terrains à vocation commerciale ou industrielle. En ce qui concerne le Pb, les terrains à vocation agricole ont une limite acceptable de 70 mg Pb/kg alors que les terrains à vocation résidentielle/parc ont une limite de 140 mg Pb/kg; pour ce qui est des terrains à vocation commerciale, la limite est de 260 mg Pb/kg, et pour les terrains à vocation industrielle, la limite est de 600 mg Pb/kg. Pour le Zn, ces normes incluent une limite de 200 mg Zn/kg pour les sols à vocation agricole ou résidentielle/parc et de 360 mg Zn/kg pour les sols à vocation commerciale ou industrielle (CCME 2007).

1.7 Traitement des sols contaminés au Cu, Pb, Sb et Zn

Les technologies de remédiation disponibles actuellement pour les sols contaminés en métaux lourds peuvent être classées en cinq catégories d'approches: l'isolation (barrières), l'immobilisation (solidification/stabilisation, vitrification, traitement chimique, stabilisation biologique, phytostabilisation), la réduction de la toxicité et/ou de la mobilité (traitement chimique, traitement biologique, phytoremédiation, lixiviation biologique), la séparation physique (tamisage, classification hydrodynamique, concentration gravimétrique, flottation, séparation magnétique, séparation électrostatique, attrition (Blais *et al.* 2010)) et l'extraction (lavage du sol, extraction pyrométallurgique, électrocinétique) (GWRTAC 1997). En pratique, afin de réduire les coûts de traitement, deux ou plusieurs de ces techniques sont souvent employées (Wuana et Okieimen 2011). Par exemple, les procédés physiques ou minéralurgiques servent à enlever une certaine quantité de métaux ou enlever les métaux présents dans les fractions plus grossières du sol et sont souvent suivis d'un procédé d'extraction chimique qui sert à abaisser davantage les teneurs en métaux ou traiter les fractions fines des sols (Blais *et al.* 2010; Dermont *et al.* 2008a; Laporte-Saumure *et al.* 2010). Les prochaines sections présentent ces différentes technologies de remédiation.

1.7.1 Isolation (barrières)

Les systèmes d'isolation sont désignés pour réduire l'infiltration des eaux de surface, contrôler les émissions de gaz et d'odeurs et produire une surface stable sur les déchets. Une variété de systèmes d'isolation et de matériaux limitants sont disponibles (argile, mortier, membranes, etc.). Dépendamment des besoins du site, le système d'isolation peut être complexe, un système à plusieurs couches avec ou sans couvert rigide ou à simple couche.

La sélection d'un système d'isolation approprié dépend des objectifs de remédiation et des facteurs de risque. Les systèmes d'isolation isolent et fournissent un couvert imperméable pour l'accumulation de déchets concentrés. Lorsque les traitements de remédiation ne sont pas recommandés (coût, risque), un système d'isolation permanent produit l'isolation des contaminants et prévient la mobilisation des composés solubles à long terme. Les membranes synthétiques, disponibles en plusieurs grandeurs sont souvent utilisées. De façon générale, l'isolation est une technologie immédiatement disponible pour n'importe quel site qui libère des contaminants (Smith *et al.* 1995; Wuana et Okieimen 2011).

1.7.2 Immobilisation

1.7.2.1 Solidification/Stabilisation

Les méthodes de solidification/stabilisation pour traiter les déchets ou sols contaminés sont appliquées pour changer les caractéristiques physiques du déchet ou du sol ou diminuer sa toxicité. Dans le processus de solidification les constituants sont physiquement pris dans une matrice solidifiée sous forme de bloc. La stabilisation convertit le contaminant en une forme plus immobile, typiquement par réaction chimique, encapsulation ou réduction de la

perméabilité (Wuana et Okieimen 2011). Le mécanisme dominant par lequel les métaux sont immobilisés est la précipitation d'hydroxydes (Shively *et al.* 1986). La solidification/stabilisation réfère à des processus de traitement qui mélange ou injecte des agents de traitement inorganiques (bentonite et kaolinite, ciment, cendres volantes, carbonates de calcium, oxydes de Fe/Mn, charbon, zéolite), (Ling *et al.* 2007; Fawzy 2008) ou organiques (bitume, compost, fumiers), (Farrell *et al.* 2010) dans le matériel contaminé afin d'accomplir un ou plusieurs des objectifs suivants:

- Améliorer les caractéristiques physiques du déchet ou du sol en produisant un solide à partir d'un liquide ou semi-liquide;
- Réduire la solubilité du contaminant;
- Diminuer la surface exposée par laquelle les pertes de contaminant peuvent se produire;
- Limiter le contact des fluides ou contaminants (USEPA 1991).

La solidification/stabilisation est une technologie de remédiation bien établie pour les sols contaminés et une technologie de traitement pour les déchets dangereux dans plusieurs pays pouvant être appliquée *in situ* ou *ex-situ* (Evanko et Dzombak 1997). Cette technologie n'est par contre pas utile pour les contaminants organiques, certaines formes de contamination aux métaux, comme par exemple les espèces présentes sous forme d'anions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, AsO_3^-) ou pour les métaux comme Hg dont les hydroxydes n'ont pas une faible solubilité (Wuana et Okieimen 2011).

1.7.2.2 *Vitrification*

Cette technologie applique un traitement à haute-température dans le but de réduire la mobilité des métaux par incorporation dans du matériel vitreux. Elle détruit les contaminants organiques en plus d'immobiliser les métaux en solides stables (Wuana et Okieimen 2011).

Vitrification *ex-situ*

Le processus de vitrification peut incorporer les oxydes de presque n'importe quel élément du tableau périodique. Avec l'addition de matériel non-coûteux comme le sable, l'argile ou le sol en place, le processus peut être ajusté pour produire des produits avec des caractéristiques spécifiques. La vitrification est capable de transformer les déchets ou sol en d'utiles et recyclables produits comme des blocs pour le contrôle de l'érosion, des blocs pour le pavage et des diviseurs de routes. Les étapes dans le processus complet de remédiation doivent inclure l'excavation, le prétraitement, le mélange, l'alimentation, le chauffage, le recyclage des gaz (Wuana et Okieimen 2011).

Certains déchets ou sol doivent subir un prétraitement chimique ou thermique pour convertir les oxydes d'arsenic en forme moins volatile avant la vitrification. Ba, Be, Cr, Cu, Ni, Ag, Tl et Zn sont incorporés facilement au processus alors que As, Pb et Se sont incorporés plus difficilement (USEPA 1992a).

Vitrification de matériel *in situ*

La vitrification est un processus de traitement thermique qui convertit le sol contaminé en monolithe de verre stable et cristallin. La vitrification *in situ* est basée sur une technologie de chauffage électrique. Le courant électrique passe au travers le sol à l'aide d'un arrangement

d'électrodes insérées verticalement à la surface de la région de sol contaminée (Buel et Thompson 1992; Wuana et Okieimen 2011).

Le processus de vitrification *in situ* est applicable aux boues contaminées et au sol qu'il soit de sable, de silt ou d'argile. Il est aussi applicable aux sols contenant une combinaison de toxiques organiques et inorganiques. Les contaminants volatils (Hg, As) peuvent être difficiles à capturer et à traiter efficacement ou peuvent migrer au travers de la surface. Les coûts d'implantation sont par contre particulièrement élevés (Wuana et Okieimen 2011).

La vitrification est principalement utilisée aux États-Unis pour la remédiation des sols contaminés avec des métaux lourds et des métaux radioactifs. Le produit, contenant les métaux, est plus résistant à la lixiviation et chimiquement stable pour de longues périodes comparé aux matériaux résultant de procédé de stabilisation/solidification (Dermont *et al.* 2008b).

1.7.2.3 *Traitement chimique*

La stabilisation chimique des contaminants inorganiques dans les sols est basée sur la modification des caractéristiques du polluant (spéciation, valence) et les propriétés du sol (capacité d'adsorption, pouvoir tampon, etc.) par l'addition de réactifs comme les hydroxydes de Fe, les phosphates et la matière organique (Diels *et al.* 2002). Ces amendements induisent ou favorisent les processus physico-chimiques et/ou microbiens qui rendent les polluants moins mobiles et moins biodisponibles (Spuller *et al.* 2007).

Les oxydes de Fe sont d'importants adsorbants autant pour les anions que pour les cations (Karachalios *et al.* 2011) alors que les phosphates favorisent la formation de phosphates

de Pb, comme la pyromorphite $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{s})]$, qui sont moins solubles (Chen *et al.* 2007). Les amendements phosphatiques peuvent aussi interagir avec le Cu pour former des phosphates de Cu, qui ont un faible produit de solubilité (Liu et Zhao 2007). Des études ont aussi montré que les substances humiques montrent une forte capacité d'adsorption pour W dissout (Dermatas *et al.* 2004) et Pb dissout (Wu *et al.* 2010).

Spuller *et al.* (2007) ont testé des amendements ferriques et phosphatiques sur des sols de champs de tir. Leurs résultats ont montré une stabilisation efficace de Cu, Pb et Sb à l'aide d'amendements ferriques et une stabilisation efficace de Pb avec les amendements phosphatiques. Par contre, l'ajout de phosphates n'a pas permis la stabilisation de Cu et Sb. Griggs *et al.* (2011) ont aussi observé que le Sb n'est pas stabilisé à l'aide de phosphates et suggère comme explication la compétition entre Sb et les phosphates pour les sites d'adsorption anioniques. Les travaux de Karachalios *et al.* (2011) ont aussi montré que les oxydes de Fe étaient supérieurs en efficacité pour stabiliser Cu, Pb et W dans les sols de champs de tir, alors que les phosphates immobilisent Cu et Pb mais pas W. Lors de l'ajout de matériel organique, ils ont observé la stabilisation de Pb et W.

1.7.2.4 Stabilisation biologique

Cette technique implique l'application d'amendements de biosolides ou favorise l'activité biologique qui permet la formation d'espèces métalliques moins toxiques et moins solubles (USEPA 2004). Les mécanismes d'immobilisation des métaux impliquant des microorganismes peuvent inclure:

- La biosorption et l'accumulation intracellulaire;

- La liaison des métaux avec des biomolécules;
- La précipitation des métaux par les bactéries réductrices de métaux et de sulfates;
- L'oxydation bactérienne et fongique;
- La production d'oxalates et de carbonates par les microorganismes (Gadd 2004).

D'après les travaux de Hobman (2001), les trois mécanismes les mieux compris pour l'immobilisation biologique des métaux sont: la bioaccumulation, la biosorption et la biominéralisation.

1.7.2.5 *Phytostabilisation*

La phytostabilisation est une technologie émergente qui utilise des plantes pour prévenir la migration des métaux et les immobiliser par la stabilisation du sol avec le système racinaire qui minimise l'érosion et la percolation, ainsi que par la stabilisation des métaux via les processus biochimiques se produisant dans les racines ou dans l'environnement immédiat de celles-ci (Pivet 2001; Wuana et Okieimen 2011).

1.7.3 Réduction de la toxicité et/ou de la mobilité

1.7.3.1 *Traitement chimique*

Le processus chimique de réduction/oxydation est la plupart du temps utilisé comme prétraitement aux techniques de solidification/stabilisation de façon à réduire le chrome hexavalent (Cr(VI)) en chrome trivalent (Cr(III)). Cette réaction de réduction est nécessaire pour

deux raisons principales: le Cr(VI) est considéré comme beaucoup plus toxique que le Cr(III) et le Cr(III) peut précipiter sous forme d'hydroxyde dans une grande gamme de pH (USEPA 1995).

1.7.3.2 Traitement biologique

Les méthodes de traitement biologique sont largement employées pour la remédiation de sites contaminés avec des polluants organiques. Malheureusement, les techniques de biodégradation ne sont pas appropriées pour le traitement de sols contaminés en métaux. Malgré ce fait, quelques mécanismes biologiques peuvent être exploités pour le traitement de sols contaminés en métaux toxiques, comme par exemple l'utilisation de biosurfactants.

Brigmon *et al.* (2011) ont proposé l'utilisation d'une nouvelle souche de bactérie pour la remédiation de contaminants organiques et de métaux présents dans les sols. Cette souche bactérienne, isolée du processus de raffinerie de pétrole, peut dégrader une variété de HAP et produits des biosurfactants. Les queues hydrophobes et non-polaires des biosurfactants peuvent s'associer aux huiles et composés pétroliers. Ces micelles peuvent également se lier aux ions métalliques comme le Pb provenant du sol ou de l'environnement aquatique. Les micelles peuvent ensuite être enlevées en utilisant une suspension aqueuse et les métaux sont alors séparés et concentrés. Ce type de traitement est réalisé dans un bioréacteur aéré où on place le sol, l'eau, les souches bactériennes et des éléments nutritifs comme l'azote et le phosphore. Par la suite, de façon périodique, une portion des biosurfactants produits et contenant les polluants métalliques et organiques sont enlevés jusqu'à ce que le niveau de décontamination voulu soit atteint.

1.7.3.3 Phytoremédiation

Smith *et al.* (1997) ont développé une méthode de phytoextraction pour enlever les métaux à partir de matériel contaminé. Cette méthode est basée sur l'habileté d'hyperaccumulation des métaux par certaines plantes. Ces auteurs ont découvert que la production d'histidine, en réponse à l'exposition aux métaux, est responsable du haut degré de tolérance aux métaux que montrent les plantes du genre *Alyssum*, ainsi que de leur habileté à accumuler de fortes concentrations de métaux. Ils proposent donc d'augmenter la concentration d'histidine dans les plantes de la famille des *Brassicaceae*, bien que les plantes des autres familles ne soient pas exclues. Les plantes peuvent être génétiquement modifiées pour augmenter leur production d'histidine. Aussi, l'histidine peut être ajoutée sous forme de vaporisation par laquelle elle entre dans les feuilles ou le système racinaire.

D'autres genres de plantes comme par exemple les espèces d'*Hibiscus* peuvent être utilisées pour la phytoremédiation des sols contaminés en métaux. Bost (1998) a montré que les espèces les plus efficaces pour l'enlèvement des métaux sont : *H. coccineus*, *H. cubensis*, *H. dasycalyx*, *H. leavis* et *H. moscheutos*. Après la période de croissance, les plantes sont enlevées du site contaminé et disposées de façon sécuritaire.

Cette technique, relativement nouvelle, a été testée avec succès dans plusieurs endroits autour du monde pour plusieurs contaminants différents. Elle est applicable aux sites faiblement ou modérément contaminés et peut être utilisée avec d'autres méthodes, plus traditionnelles comme étape finale du procédé de remédiation (Wuana et Okieimen 2011).

1.7.3.4 Lixiviation biologique

La lixiviation biologique est réalisée sur une pulpe de sol ou de sédiments à laquelle on ajoute de l'acide comme l'acide sulfurique (pH 2 à 4), des bactéries acidophiles impliquées dans l'oxydation des sulfures de métaux comme *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ainsi que des éléments nutritifs comme le sulfate ferreux. Tout comme pour la lixiviation chimique, les métaux issus des lixiviats peuvent ensuite être concentrés par précipitation et disposés de façon sécuritaire.

Blais *et al.* (2001) ont montré que la lixiviation biologique seule ou en combinaison avec un ou deux lavages chimiques, représente une approche efficace pour l'élimination du Cd (82-100%), Cu (44-70%) et Zn (80-87%) à partir de sédiments contaminés. Par contre, cette technique présente peu d'intérêt pour la réduction des teneurs en Cr (6-16%), Ni (12-34%) et Pb (14-33%).

1.7.4 Séparation physique

La remédiation des sols contaminés en métaux à l'aide de techniques physiques est souvent considérée comme l'option de traitement la plus intéressante d'un point de vue économique. Ces techniques, habituellement utilisées dans l'industrie minière, peuvent traiter un large volume de sol dans une courte période de temps. Les principales technologies de séparation physique impliquées dans la remédiation de sites contaminés en métaux incluent le tamisage mécanique, la classification hydrodynamique, la concentration gravimétrique, la flottation, la séparation magnétique ainsi que la séparation électrostatique et sont décrites au Tableau 1.2.

Tableau 1.2 Différentes techniques de séparation physique pour le traitement de sols contaminés en métaux

Méthode	Principe de base	Limites	Exemples de technologies
Tamissage mécanique	Séparation basée sur la taille des particules	Largement utilisé Les tamis aux petits pores sont fragiles	Tamis vibratoires ou gyratoires Grizzlys vibrants
Classification hydrodynamique	Séparation basée sur la vitesse	Largement utilisée Difficile avec présence d'argile et d'acide humique	Hydrocyclones Classificateurs mécaniques
Concentration gravimétrique	Séparation basée sur la densité des particules	Largement utilisée Difficile avec présence d'argile et d'acide humique	Spirales Tables à secousses Jigs, MGS-Mozley
Flottation	Séparation basée sur les propriétés hydrophobes de la surface des particules	Largement utilisée Additifs chimiques requis	Flottation en cellule ou en colonne
Séparation magnétique	Séparation basée sur les propriétés magnétiques des particules	Utilisée modérément Coûts en capitaux et d'opération élevés	Séparation sèche ou humide utilisant une forte intensité ou une faible intensité
Séparation électrostatique	Séparation basée sur les propriétés de conductivité des particules	Rarement utilisée Le matériel doit être complètement sec	Séparateurs électrostatiques Séparateurs électrodynamiques

Modifié de Dermont *et al.* (2008a).

Oram *et al.* (1999) ont développé un procédé de récupération de Hg pouvant aussi s'appliquer à l'enlèvement d'autres métaux à partir de sols ou de matériels contaminés en métaux. La première étape de ce procédé requiert la classification du sol ou du matériel afin de produire des échantillons de sol ou de matériel qui possède des particules ayant approximativement la même taille. Ces particules sont passées avec de l'eau à travers un séparateur hydraulique qui opère de façon continue. Cette étape de traitement permet de produire une fraction de haute densité contenant une concentration élevée de métaux et une fraction de densité plus faible contenant une faible concentration en métaux. La fraction finale hautement contaminée en métaux représente environ 10% du matériel initial. Le mercure ou les autres métaux présents dans cette fraction peuvent être réutilisés (après purification) ou cette fraction finale peut être traitée chimiquement pour enlever les métaux.

Bergeron *et al.* (2001) ont présenté une méthode pour l'enlèvement de polluants organiques et inorganiques à partir de sols ou de sédiments. La première étape consiste à enlever le matériel de grande taille non contaminé de façon à obtenir une fraction concentrée en polluants. Dans la deuxième étape, la fraction polluée, faite de particules de petites tailles, est envoyée à une cellule d'attrition pouvant contenir des surfactants et/ou une colonne de flottation de façon à enlever les contaminants organiques. Lors de la troisième étape, les contaminants inorganiques restants, suite à la deuxième étape de traitement, sont enlevés à l'aide d'un hydrocyclone. Les fractions obtenues à l'aide de l'hydrocyclone sont ensuite traitées dans une colonne de flottation afin de séparer les contaminants métalliques. Ce procédé produit un sol ou un sédiment où la fraction $<45\ \mu\text{m}$ est décontaminée et deux concentrats de contaminants (organique et inorganique) sont générés.

Bergeron (2005) a aussi développé une méthode de traitement pour la décontamination de sols contenant des polluants métalliques. Le procédé de décontamination implique le traitement séparé de trois fractions (grossière, intermédiaire, fine). Une portion des polluants métalliques est enlevée de la fraction grossière ($>1,7$ mm) avec un jig. De la même façon, les contaminants métalliques sont enlevés de la fraction intermédiaire ($38\text{ }\mu\text{m}$ à $1,7$ mm) à l'aide d'un séparateur (spirale ou classificateur). Aussi, les métaux sont enlevés de la fraction fine ($<106\text{ }\mu\text{m}$) à l'aide d'un séparateur de type MGS-Mozley ou d'une cellule de flottation.

Laporte-Saumure *et al.* (2010) furent les premiers à traiter des sols de champs de tirs contaminés en Cu, Pb, Sb et Zn à l'aide de procédés de concentration gravimétrique. Ils ont ainsi traité efficacement la fraction $53\text{ }\mu\text{m}$ à 1 mm avec la table à secousses, ainsi que la fraction 1 à 4 mm avec le jig.

1.7.5 Extraction

Les techniques d'extraction utilisées pour le traitement de sols contaminés en métaux permettent l'enlèvement définitif des métaux présents dans le matériel contaminé et incluent le lavage des sols, l'extraction pyrométallurgique et l'électrocinétique.

1.7.5.1 Lavage des sols

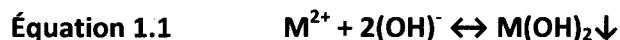
Les différentes techniques de lavage des sols contaminés avec des métaux consistent à extraire les métaux par dissolution ou désorption de la phase qui le porte à l'aide d'agents d'extraction appropriés. Le sol et l'agent d'extraction sont mis en contact soit par percolation (lessivage en tas, en colonne, etc.) soit par agitation dans des réacteurs.

Lors de lixiviation chimique dans des réacteurs, les principaux paramètres de contrôle sont le pourcentage de pulpe, le taux d'agitation, le pH, le temps de réaction, les acides ou autres agents chimiques, la température. Pendant le procédé, les métaux sont solubilisés, puis une technique de séparation solide/liquide (ex. filtration) permet d'obtenir les métaux dans le liquide et les sols décontaminés.

Les agents extractants utilisés pour la solubilisation incluent les acides inorganiques (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc.) (Neale *et al.* 1997; Masscheleyn *et al.* 1999), les acides organiques (acide citrique, acide acétique, etc.) (Peters 1999; Bassi *et al.* 2000), les agents chélatants (EDTA, ADA, DTPA, NTA, PDA, etc.) (Papassiopi *et al.* 1999; Barona *et al.* 2001), les biosurfactants (Mulligan *et al.* 1999; Hong *et al.* 2002) et les agents oxydants (KMnO_4 , H_2O_2 , etc.) (Reddy et Chinthamreddy 2000). De plus, récemment, Djedidi *et al.* (2005) ont montré l'efficacité de l'utilisation d'une solution concentrée de NaCl comme agent de solubilisation pour extraire le Pb. Il ressort de tous ces résultats que l'EDTA, l'acide sulfurique et le HCl , avec l'ajout de NaCl , sont des produits chimiques souvent efficaces pour solubiliser les métaux à partir de plusieurs types de sols.

Suite à la lixiviation, les métaux en solution sont généralement concentrés par précipitation chimique (Baltpurvins *et al.* 1997; USEPA 2000), bien qu'ils puissent être enlevés aussi par: bioprécipitation (Maine *et al.* 2006), échange d'ions (Dabrowski *et al.* 2004; Mondal et Das 2004), adsorption (Wingenfelder *et al.* 2005), biosorption (Kurniawan *et al.* 2006b; Romera *et al.* 2006), séparation physique (Ortega *et al.* 2008), séparation électrochimique (Djedidi *et al.* 2005; Lai et Lin 2006), extraction par solvant (Silva *et al.* 2005), flottation (Zamboulis *et al.* 2004) et cémentation (Nelson *et al.* 2000).

Les métaux peuvent être éliminés par précipitation sous forme d'oxydes/hydroxydes (Meunier *et al.* 2006; Djedidi *et al.* 2009), sulfures (Al-Tarazi *et al.* 2004; Marchioretto *et al.* 2005), carbonates (Guillard et Lewis 2002; Sun et Huang 2002) et phosphates (Bolan *et al.* 2003; Tavallali *et al.* 2010). La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux en solution consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. De façon habituelle, la procédure consiste à ajouter des produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)₂), Mg(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, NaOH et NH₄OH (Kurniawan *et al.* 2006a; Meunier *et al.* 2002; Mirbagheri et Hosseini 2004; Viadero *et al.* 2006). Les métaux solubles sont récupérés sous forme d'hydroxydes suivant l'Équation 1.1 à l'aide des réactifs alcalins.



La précipitation est un phénomène complexe qui résulte de l'induction des conditions de sursaturation. Elle peut se décrire en trois étapes soit: 1) la nucléation ou germination, 2) la croissance cristalline et 3) la floculation (Patterson 1988). La nucléation correspond à l'apparition du premier germe par condensation des sels métalliques et ensuite à la croissance de ce germe jusqu'au stade de la sursaturation de la solution et la formation du solide (Duan et Gregory 2003).

La plupart du temps, la formation d'hydroxydes métalliques est accompagnée de phénomènes d'adsorption et/ou co-précipitation sur les hydroxydes métalliques ce qui engendre des précipités mixtes (Blais *et al.* 1999; Marchioretto *et al.* 2005).

Lorsque l'on utilise la chaux comme agent de précipitation en présence d'effluent fortement acide qui contient des concentrations élevées de sulfates, il y a formation d'une grande quantité de boues secondaires constituées de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cela augmente le coût de transport et de disposition de ces boues métalliques (Baltpurvins *et al.* 1997) et l'étape de séparation solide/liquide est plus difficile (Viadero *et al.* 2006). C'est pour ces raisons que le traitement de ce type d'effluent est plus conseillé en utilisant des agents alcalins comme le NaOH et le NH_4OH qui eux, forment des sous-produits solubles (complexes).

D'autres techniques comme la coagulation-floculation peuvent être associées à la précipitation chimique afin d'améliorer la séparation solide/liquide en ce qui concerne la décantation (sédimentation) et la filtration.

La surface des particules est chargée négativement leur permettant de se repousser. Cela les empêche aussi de former des masses plus larges que l'on appelle des floccs. La coagulation, c'est la déstabilisation de ces particules par la neutralisation des forces les tenant séparées par l'addition d'un réactif chimique que l'on appelle le coagulant (Blais 2012).

La floculation, c'est l'agglomération de ces particules « déchargées » en microflocs et ensuite en flocons volumineux et décantables, le floc. Ce processus peut être amélioré avec l'ajout d'un autre réactif: le flocculant. La floculation peut être favorisée avec une vitesse d'agitation faible qui amène les floccs à se réunir (Blais 2012).

1.7.5.2 Extraction pyrométallurgique

L'extraction pyrométallurgique est un procédé thermique utilisé pour séparer et récupérer des métaux. Ce procédé comprend en général trois étapes soit :

- Un traitement thermique pour homogénéiser la source de métal (grillage);
- Une réaction chimique (oxydation) permettant la séparation;
- Affinage.

Ce procédé est notamment utilisé pour séparer et récupérer le Cu et le Ni lorsque les minerais comportent beaucoup de soufre (Wikipédia 2012b).

1.7.5.3 Électrocinétique

Un courant électrique peut également être utilisé pour extraire les polluants métalliques à partir de sols ou d'autres déchets (Drogui *et al.* 2007). Cette méthode est depuis quelques années très utilisée dans le domaine de la remédiation des sols contaminés en métaux (Lestan *et al.* 2008).

Kuma *et al.* (2005) ont développé une méthode pour la remédiation électrocinétique de sols, cendres d'incinérateurs et déchets d'activités industrielles. Dans un premier temps, le matériel contaminé est mélangé avec de l'eau (10 à 90%). De l'argile peut être ajouté si nécessaire dans une proportion de 0 à 90%. Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter un électrolyte pour favoriser la conductivité électrique du mélange. Au moins une cathode et une anode sont insérées dans le mélange. Un courant allant jusqu'à 500 V est appliqué pour une période de temps défini. Le courant électrique permet le mouvement des métaux par électro-

osmose, migration d'ions et/ou électrophorèse. Au cours du temps, les métaux contenus dans le mélange sont attirés à la cathode diminuant ainsi le niveau de contamination du mélange. Le mélange résultant est ensuite déshydraté de façon à obtenir un matériel réutilisable ou enfouissable.

1.8 Tests de lixiviation

1.8.1 Test TCLP

Aux États-Unis, la détermination du caractère dangereux d'un sol a souvent été établie à partir des résultats obtenus lors du test TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, USEPA test method 1311) ou à l'aide de l'analyse de risque. Le TCLP est une extraction à l'acide acétique dilué (USEPA 1992b). Ce test donne des informations sur la mobilité des métaux présents dans le sol et sur la dangerosité potentielle de ceux-ci (Cao et Dermatas 2008).

1.8.2 Test SPLP

Le test SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*, USEPA test method 1312) simule un fluide qui représente les pluies acides de l'Est du Mississippi (USEPA 1994b). Comme pour le TCLP, le SPLP donne des informations sur la mobilité des métaux présents dans un sol et donc sur la dangerosité potentielle des sols. Le fluide d'extraction utilisé pour le SPLP est une solution acide de H_2SO_4 (pH 4,2), de HNO_3 et d'eau millipore.

1.8.3 Test TSSG

Le TSSG (*Test de Simulation des Sucs Gastriques*) est un test qui a été développé dans le but de dépister les sols contaminés par le Cu, le Pb, le Sn et le Zn et déterminer la quantité de métaux transférée dans l'organisme humain, suite à l'ingestion de sols contaminés (Mercier et al. 2002a). Même si l'ingestion orale de sol est surtout un problème retrouvé chez les jeunes enfants (USEPA 1994a), les militaires s'exerçant dans les sites de tir sont aussi susceptibles d'ingérer du sol, surtout les fines particules dispersées par le vent. Le fluide d'extraction utilisé

pour le test TSSG est une solution contenant de l'acide chlorhydrique, acétique glacial et de l'eau millipore.

1.9 Hypothèse et objectifs

Avec les travaux de Laporte-Saumure *et al.* (2007; 2010), ce travail est un des premiers à traiter de la problématique de contamination aux métaux lourds (Cu, Pb, Sb, Zn) de sols de champs de tir. Les travaux de Mathieu Laporte-Saumure ont déjà démontré qu'il est possible de traiter efficacement la fraction de 53 μm - 1 mm avec la table de Wilfley et la fraction 1 - 4 mm avec le jig. Ses travaux ont aussi montré que des travaux supplémentaires sont nécessaires pour traiter la fraction fine (<125 μm). Mes travaux permettront, entre autre, de proposer des solutions pour le traitement adéquat de la fraction <125 μm de ces sols grâce à l'avancement des connaissances dans le traitement chimique, par des essais à l'aide de différentes solutions et l'optimisation des paramètres de lixiviation chimique afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles en terme de lixiviation chimique. De plus, la récupération des métaux en solution sera aussi traitée et l'ensemble des travaux permettra de proposer des solutions pour le traitement adéquat de ces sols. Il s'agit également de la première étude portant spécifiquement sur l'enlèvement et la récupération du Sb à partir de sols de buttes de tir contaminés. De plus, ces travaux apporteront une meilleure connaissance des processus de transport de métaux (Cu, Pb, Sb et Zn) dans la zone non-saturée sous une butte d'arrêt.

1.9.1 Hypothèse

Les sols de buttes de tir sont contaminés par des métaux et on sait qu'il est possible de traiter efficacement les fractions grossières de ces sols avec des techniques de traitement physique. Il est par contre plus difficile de traiter la fraction fine des sols avec ce type de traitement. En se basant sur les connaissances actuelles, il est possible de solubiliser les métaux présents dans cette fraction avec un traitement chimique. En optimisant certains paramètres, il est possible de trouver un traitement de lixiviation chimique, permettant la recirculation des eaux (contre-courant), qui soit économique et performant.

1.9.2 Objectifs spécifiques

L'objectif principal de cette étude est donc d'identifier une filière technologique permettant de décontaminer des sols de buttes de tir pollués à la fois par le Sb et d'autres métaux (Cu, Pb et Zn), et ce, par une technique de traitement chimique.

À ce titre, les objectifs spécifiques du projet de recherche peuvent être définis ainsi:

- Caractériser les sols pollués d'une butte d'arrêt de tir à l'arme légère dans une perspective de décontamination (caractérisation élémentaire, étude granulochimique);
- Évaluer la disponibilité et les risques de lixiviation du Sb et des autres métaux présents dans les sols de la butte d'arrêt (tests TCLP, SPLP, TSSG, eau neutre);
- Sélectionner un ou des réactifs de lixiviation pour l'extraction du Sb et des autres métaux de la fraction fine des sols de buttes de tir (H_2SO_4 , HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, CH_3COOH , EDTA);

- Optimiser les paramètres d'extraction par voie chimique du Sb et des autres métaux (concentration des réactifs, densité de pulpe, temps, température, pH, nombre d'étapes d'extraction et de rinçage);
- Mettre au point une filière de récupération du Sb et des autres métaux solubilisés par voie chimique (précipitation/co-précipitation);
- Réaliser une étude en mode contre-courant du procédé retenu permettant la récupération des solutions de lixiviation;
- Préparer un bilan massique complet de la ou des filières technologiques les plus prometteuses et réaliser une étude technico-économique de ces filières;
- Évaluer le niveau de contamination de l'eau de la zone non-saturée et de la nappe phréatique et l'effet d'une réhabilitation/reprofilage des sols contaminés de la butte d'arrêt avec du sol propre.

DEUXIÈME PARTIE : MATÉRIEL ET MÉTHODES

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Échantillonnage et caractérisation des sols

2.1.1 Échantillonnage

Les sols ont été échantillonnés dans une butte d'arrêt de tir à l'arme légère le 1^{er} juillet 2008, en septembre 2009 et en septembre 2011.

Pour établir le profil de contamination en profondeur dans les casiers d'impact, des échantillons composites furent prélevés, le 1^{er} juillet 2008, à cinq intervalles de profondeur différents, soit: de 0 à 10 cm, de 10 à 20 cm, de 20 à 40 cm, de 40 à 60 cm et de 60 à 80 cm. Cet échantillonnage fut effectué manuellement avec une cuillère de plastique, laquelle était décontaminée à l'aide d'eau distillée et d'acide chlorhydrique concentrée à 10% entre chacun des intervalles de profondeur.

Afin de réaliser les tests de lixiviation voulus, deux échantillons de 0 à 10 cm et de 10 à 20 cm furent prélevés en combinant plusieurs sous-échantillons. Les échantillons furent prélevés de la même façon que précédemment mais en remplissant la cuillère de façon à obtenir un plus gros échantillon. Ainsi, 10 échantillons furent prélevés dans chacun des 15 casiers d'impact (total de 150 sous échantillons) pour former chacun des échantillons composites de chaque intervalle. Les sols furent placés dans des chaudières et gardés à 4°C.

2.1.2 Caractérisation des sols

Afin de déterminer les teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, la fraction <125 µm des sols fut

utilisée pour les sols échantillonnés en juillet 2008 et la fraction <250 µm des sols fut utilisée pour les sols échantillonnés en septembre 2009 et septembre 2011. Les sols ont subi une digestion totale décrite dans la section mesures analytiques pour ensuite être analysés à l'ICP-OES pour leur contenu en: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Ti et Zn.

Des analyses de C organique (%) et C inorganique (%) ont été réalisées à l'INRS sur les sols de 0-10 cm et 10-20 cm de profondeur, échantillonnés en septembre 2009. Afin de réaliser ces analyses, un analyseur de carbone, azote, soufre (CHNS) fut utilisé. La combustion du carbone contenu dans les sols génère du CO₂ qui est mesuré par l'appareil et permet de calculer le carbone total. Le carbone inorganique est ensuite détruit par acide. Le carbone organique est alors calculé par la soustraction du carbone inorganique au carbone total.

Une analyse granulométrique laser a été réalisée, à l'INRS, à l'aide d'un « Laser scattering particle size distribution analyzer LA-950 » de marque HORIBA, pour les sols de 0-10 cm et 10-20 cm de profondeur, échantillonnés en septembre 2009. La méthode d'essai utilisée pour l'analyse granulométrique est la méthode d'essai standard pour l'analyse granulométrique des particules fines (ASTM D 422).

La capacité d'échange cationique (CEC), le pH, la quantité (mg/kg) de Ca, P, K et Mg, le % de matière organique, le % d'argile, de silt et de sable ainsi que la classe texturale ont été déterminés sur les sols de 0-20 cm de profondeur, échantillonnés en septembre 2009 et septembre 2011, par la compagnie Agri-direct.

Pour déterminer les teneurs en métaux dans les différentes fractions granulométriques, les sols de 0-20 cm, échantillonnés en juillet 2008 et septembre 2009, séchés ont été tamisés à l'aide des tamis suivants: 2 000, 1 000, 500, 250, 125, 53 et 38 μm . Les sols des différentes fractions ont ensuite été broyés à l'aide d'un broyeur à disques oscillants, de marque Willy Bleuler (Suisse), puis digérés avant d'être analysés à l'ICP-OES pour leur contenu en Cu, Pb, Sb et Zn.

Pour établir la répartition massique des différentes fractions, 1 kg de sol de 0-20 cm a été tamisé avec les mêmes tamis que pour déterminer les teneurs en métaux des différentes fractions. Chaque fraction a ensuite été pesée et le résultat en g divisé par 1 000 g X 100 pour obtenir des valeurs en pourcentage.

2.2 Tests de disponibilité chimique

Quatre tests de disponibilité chimique ont été effectués en triplicata sur un mélange des sols des buttes de tir de 0-10 cm et de 10-20 cm, soit les tests TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*), TSSG (Test de Simulation des Sucs Gastriques) et test à l'eau. Ces tests ont été réalisés sur des sols non traités ainsi que sur des sols traités avec trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage d'une heure, à contre-courant, avec traitement des lixiviats par précipitation, à pH 2, avec NaOH. Ces tests permettent de déterminer la dangerosité potentielle des sols provenant de divers environnements.

2.2.1 Test TCLP

Ce test est un test standard et réglementaire utilisé aux États-Unis et au Québec pour qualifier un déchet de dangereux ou non. Il simule la libération de métaux dans un environnement comparable à celui d'un site d'enfouissement sanitaire régulier. La méthode est décrite dans USEPA (1992).

Pour ce test, les particules doivent avoir un diamètre inférieur à 1 mm (broyage si requis). On doit d'abord transférer 5 g de solide humide filtré dans un bécher ou un erlenmeyer de 500 mL. On ajoute ensuite 96,5 mL d'eau millipore au bécher, on couvre avec un verre de montre et on agite vigoureusement pendant 5 min avec une barre magnétique. On note ensuite le pH. S'il est inférieur à 5,0 on utilise le fluide d'extraction no. 1. Si le pH est supérieur à 5,0 on ajoute 3,5 mL de HCl 1N. On mélange ensuite légèrement, on couvre avec un verre de montre, on chauffe à 50°C et on garde cette température pour 10 min. On laisse alors la solution refroidir à la température de la pièce et on note le pH. Si le pH est <5,0, on utilise le fluide d'extraction no. 1. Si le pH est >5,0 on utilise le fluide d'extraction no. 2.

Pour réaliser le fluide d'extraction no. 1 on ajoute 5,7 mL d'acide acétique glacial à 500 mL d'eau millipore et on ajoute 64,3 mL de NaOH 1N et on dilue à un litre. Pour réaliser le fluide d'extraction no. 2 on dilue 5,7 mL d'acide acétique glacial dans un litre d'eau millipore.

Suite à la préparation de la solution d'extraction le test de lixiviation est réalisé avec un ratio sol/fluide de 1/20. Ces solutions ainsi obtenues sont ensuite placées dans un appareil de rotation de type tête en haut, tête en bas, à 30 tours par minute pour une durée totale de 18 ± 2 h. Les solutions obtenues sont alors filtrées sur des filtres de fibres de verre de type GF-F

et une quantité de 20 mL est conservée et acidifiée avec du HNO_3 (5%). Les extraits sont ensuite analysés à l'aide de l'ICP-OES pour déterminer leur contenu en métaux.

2.2.2 Test SPLP

Le test SPLP simule la mise en solution de métaux à partir d'un matériau solide mis en contact avec de l'eau de pluie acide. La méthode est décrite dans USEPA (1994b).

Le fluide d'extraction utilisé pour réaliser le test SPLP consiste en une solution acide de H_2SO_4 , HNO_3 et d'eau millipore. Le fluide est obtenu en ajustant le pH de l'eau millipore à $4,2 \pm 0,05$ en utilisant une faible quantité de la solution acide composée de 60% de H_2SO_4 (12N) et de 40% de HNO_3 (12N). On effectue ensuite le test de lixiviation avec une proportion sol/fluide d'extraction de 1 pour 20, comme c'est le cas pour le test TCLP. Ces solutions ainsi obtenues sont ensuite placées dans un appareil de rotation de type tête en haut, tête en bas, à 30 tours par minute pour une durée totale de 18 ± 2 h. Les solutions obtenues sont ensuite filtrées sur des filtres de fibres de verre de type GF-F et un volume de 20 mL est ensuite conservé et acidifié avec du HNO_3 (5%). Les extraits ont ensuite été analysés pour leur contenu en métaux par ICP-OES.

2.2.3 Test TSSG

Le test TSSG a une durée totale de 160 min. Le fluide d'extraction est d'abord préparé en utilisant 0,75 mL d'acide acétique glacial (99,7%) par litre d'eau millipore. Comme pour les tests TCLP et SPLP, le rapport solide/liquide est de 1 pour 20. Tous les tests furent effectués en triplicata avec 5 g de sol dans 100 mL de solution d'extraction. La solution est d'abord chauffée jusqu'à une température de $37^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ température qui est maintenue jusqu'à la fin. Une fois

cette température atteinte l'échantillon de sol est ajouté et le pH est ajusté à une valeur de 6 avec du HCl (12N). Après 40 min on ajoute encore du HCl pour atteindre un pH de 4,0. Le pH est par la suite ajusté à 2,5 après 80 min puis à 2,0 après 120 min. Une fois que le pH est ajusté à 2,0 on continue à brasser à 150 rpm pour une durée de 40 min jusqu'à ce que le test ait duré 160 min. Lorsque le test est terminé, la solution est filtrée sur des filtres de fibres de verre de type GF-F et un volume de 20 mL est acidifié, puis conservé pour l'analyse par ICP-OES.

2.2.4 Test à l'eau

Pour réaliser le test à l'eau, on utilise un ratio solide/liquide de 1/20, de sol et d'eau millipore. Ces solutions alors obtenues sont ensuite placées dans un appareil de rotation de type tête en haut, tête en bas, à 30 tours par minute pour une durée totale de 18 ± 2 h. Les solutions obtenues sont ensuite filtrées sur des filtres de fibres de verre de type GF-F et une quantité de 20 mL est ensuite conservée et acidifiée avec du HNO_3 (5%). Les extraits furent ensuite analysés pour leur contenu en métaux par ICP-OES.

2.3 Caractérisation de l'eau de la zone non-saturée et de l'eau des puits

Afin d'étudier l'impact potentiel des sols contaminés sur la nappe phréatique, l'étude de la zone non-saturée est importante car elle constitue le milieu de transport des contaminants de la surface vers la nappe. Afin de déterminer s'il y a transport de métaux de la surface de la butte d'arrêt du site de tir à l'arme légère vers la nappe phréatique via l'eau de pore des sols, des lysimètres ont été installés.

En fait, aux fins d'échantillonnage de la zone non-saturée, cinq lysimètres furent installés. Ces lysimètres sont constitués principalement d'une boîte de Teflon^R de 30 cm par 30 cm avec 40 cm de hauteur placés à 0,55, 0,75 et 1,50 m de profondeur dans la pente et placés à 0,30 et 0,75 m de profondeur dans le bas de la pente (Figure 2.1). Suite au reprofilage de la butte, en octobre 2009, les lysimètres ont été enfouis plus profondément dans le sol. De plus, la pente de la butte a aussi été changée. Ces modifications peuvent être observées à l'Annexe 1. Ces lysimètres ainsi placés ont ensuite été remplis du sol présent et ont été reliés par des tuyaux de Teflon^R à des bouteilles de polypropylène de marque Nalgène de 10 L situées dans le puits d'accès au bas de la pente qui permettent l'échantillonnage et la récupération de l'eau de la zone non-saturée de façon périodique.

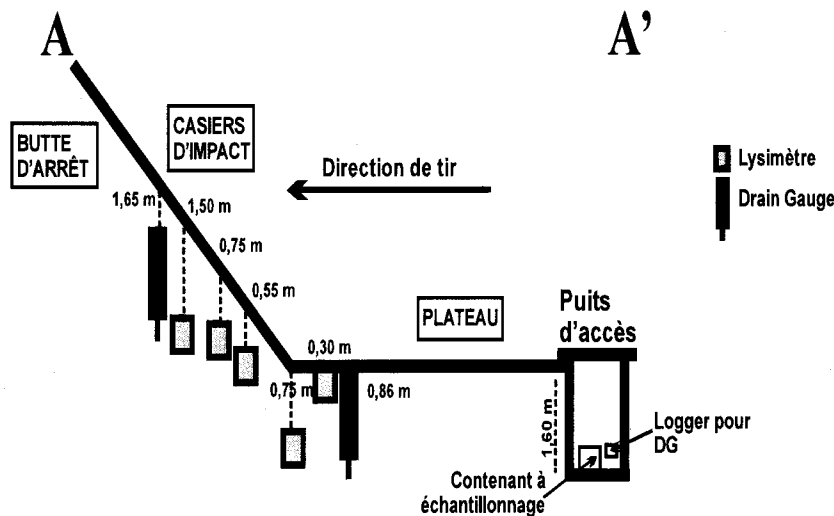


Figure 2.1 Schéma en coupe représentant les lysimètres de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avant le reprofilage de la butte d'octobre 2009 (modifié de Laporte-Saumure *et al.* 2007)

Afin d'estimer le flux d'eau transitant dans la zone non-saturée, deux lysimètres de type Drain Gauge ES 120 fabriqués par Dickson furent installés. Ces cylindres métalliques de 20 cm de diamètre par 66 cm de hauteur reposent chacun sur un tube de PVC dont l'intérieur est constitué d'un second tube de fibre de verre se terminant par une mèche capillaire reliée à un enregistreur de données. Le drain gauge se vide à chaque fois qu'il y a 1 mm d'infiltration. La quantité d'eau transitant est ensuite calculée en comptant le nombre de vidanges du drain gauge obtenues par l'enregistreur de données et récupérées à l'aide d'un ordinateur.

Pour l'échantillonnage de l'eau provenant des lysimètres, des échantillons de 120 mL de chacun des cinq contenants de polypropylène situés dans le puits d'accès sont prélevés pour fin d'analyse à l'ICP-MS. L'échantillon est ensuite filtré puis acidifié avec 5% de HNO_3 pour sa préservation. Les limites de détection de l'ICP-MS étaient de 0,007 $\mu\text{g Cu/L}$, 0,003 $\mu\text{g Pb/L}$, 0,003 $\mu\text{g Sb/L}$ et 0,025 $\mu\text{g Zn/L}$. Le volume total d'eau recueilli dans chacun des contenants est aussi mesuré à l'aide d'un cylindre gradué. Les contenants sont par la suite rincés à l'acide chlorydrique 10% et à l'eau distillée ensuite, puis replacés dans le puits d'accès pour le prochain échantillonnage.

Dans le but de voir l'évolution des concentrations en Cu, Pb, Sb et Zn de l'eau interstitielle au-delà de 1,50 m de profondeur, des lysimètres à succion ont été installés permettant ainsi l'échantillonnage de l'eau. Les lysimètres à succion qui ont été mis en place près de la butte d'arrêt, le 23 octobre 2009, sont constitués d'une chambre de Teflon® (Y1920FIL 12T-B02M2) Soil moisture, munis d'une pierre poreuse à une extrémité et d'un bouchon à l'autre bout. Deux tubes de ¼ pouce de diamètre en HDPE sortent du bouchon

étanche pour aller vers le puits d'accès. Un des tubes sert à l'échantillonnage de l'eau et l'autre sert à la mise sous tension et à pousser de l'air lors de l'échantillonnage de l'eau.

Les lysimètres à succion en Teflon® qui ont été installés ont une longueur de 30 cm et 4,8 cm de diamètre et proviennent de chez SoilMoisture (modèle Y1920F1L12T-B02M2). Cinq lysimètres à succion ont été mis en place devant la ligne de tir 1, à des profondeurs de 1 m, 2 m, 3 m, 4 m et 7 m. Ils ont été mis en place de la façon suivante: des forages ont été effectués par la méthode d'enfoncement directe (*direct push*) d'un tubage de 8,5 cm de diamètre muni d'une pointe métallique avec un angle de 67° par rapport à l'horizontale; retrait de 15 cm du tubage pour séparer la pointe métallique du tubage et mise en place de billes de verre pour combler le vide (Potters industries Inc., modèle A2900, 30 microns); la pierre poreuse des lysimètres a été enrobée de 1 L de billes de verre pour assurer un bon contact hydraulique avec le sol, et finalement de la bentonite (1/4 pouce de diamètre) a été ajoutée jusqu'à la surface pour sceller le tout. Le principe de fonctionnement des lysimètres à succion est le suivant: on applique tout d'abord un vide à l'intérieur des lysimètres (50-60 cb) qui, lorsqu'il devient plus grand que les forces capillaires retenant l'eau du sol mais moins élevé que la pression d'entrée d'air, engendre un gradient hydraulique, forçant ainsi l'eau interstitielle du sol à migrer vers l'intérieur du lysimètre.

Pour échantillonner l'eau interstitielle, un vide 50 à 60 centibars (cb) est d'abord appliqué dans le lysimètre à succion pour une période de 12 à 24 heures. Après cette période, de l'air est injecté dans l'un des deux tubes des lysimètres à succion, puis l'eau interstitielle pour fin d'analyse est prélevée dans l'autre tube.

L'eau des puits a été échantillonnée à quatre reprises depuis juillet 2008 soit, le 16 avril 2009, le 5 septembre 2009, le 4 septembre 2010 et le 9 et le 17 juillet 2011. L'eau des puits a été échantillonnée avec une pompe péristaltique selon la méthode à faible débit qui consiste à purger l'eau du puits à faible débit (inférieur à 0,5 L/min) et mesurer en ligne la qualité de l'eau souterraine (à travers une flow-through cell) afin d'établir le temps de pompage ou le volume d'eau nécessaire à extraire pour atteindre la stabilisation de la qualité (au lieu d'utiliser la procédure générale correspondant à 3 à 5 volumes des pores et du tubage). On procède ensuite à l'échantillonnage de l'eau souterraine avec le même débit afin d'éviter l'entraînement de l'eau localisée au-dessus dans le tubage du puits et pour éviter l'entraînement des particules fines présentes dans les matériaux géologiques autour de la crépine. La méthode d'échantillonnage est décrite en détail dans Martel *et al.* (2010). Les concentrations en métaux ont ensuite été mesurées à l'ICP-OES pour les échantillons et 9 juillet 2011. Les concentrations en métaux dans les échantillons du 16 avril 2009, 5 septembre 2009, 4 septembre 2010 et du 17 juillet 2011 ont été mesurées à l'ICP-MS. Les limites de détection pour l'ICP-OES étaient alors de 0,9 µg C/L, 3 µg Pb/L, 8 µg Sb/L et 0,22 µg Zn/L. Pour l'ICP-MS, les limites de détection étaient de 0,008 µg Cu/L, 0,005 µg Pb/L, 0,007 µg Sb/L et 0,03 µg Zn/L.

2.4 Traitement par lixiviation chimique et modélisation

2.4.1 Sélection des réactifs de lixiviation

Des essais de traitement par lixiviation chimique ont été réalisés sur un mélange des sols de 0-10 cm et de 10-20 cm (fraction $<125\ \mu\text{m}$). La méthode de traitement par lixiviation chimique consiste principalement à faire réagir le sol avec une solution pour un temps donné afin d'y rendre les métaux en solution, les enlevant ainsi du sol contaminé. Les essais furent réalisés en triplicata avec des masses initiales de 20 g de sols. Le sol à traiter a d'abord été mélangé à de l'eau pour former une pulpe de 10% (p/v). Des quantités équivalentes à une concentration de 1M de chacune des solutions suivantes furent ensuite ajoutées dans différents erlenmeyers de 500 mL munis de chicanes internes: HCl, CH_3COOH , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, EDTA et le volume fut complété à 200 mL avec de l'eau. Les mélanges ont ensuite été placés dans un agitateur giratoire (de marque Barnstead Lab-Line et de modèle Max Q 4000) à température ambiante (20°C) pour une période de 24 h. Suite à cette période de lixiviation, des volumes de 20 mL d'échantillons furent filtrés sur des membranes de type Whatman 934-AH et acidifiés avec 5% HNO_3 . Les échantillons acidifiés furent alors analysés à l'ICP-OES pour déterminer leur contenu en métaux.

2.4.2 Optimisation des concentrations de réactifs

L'étape suivante consistait à définir les concentrations optimales d'acide sulfurique et de chlorure de sodium. Les essais ont été effectués dans des erlenmeyers de 500 mL de capacité, munis de chicanes internes avec des volumes de 200 mL de solution lixiviante. Des masses de 20 g de sols (fraction inférieure à $125\ \mu\text{m}$) furent utilisées pour ces essais (concentration de sols

de 100 g/L). Les erlenmeyers ont été agités à 150 rpm à température ambiante (20°C) pendant une période de 24 h de réaction. Par la suite, des échantillons de 20 mL ont été prélevés et filtrés sous vide sur des filtres de type Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés et conservés pour l'analyse à l'ICP-OES. Au total, 30 conditions différentes ont été testées lors de cette série d'expérimentations. Ces conditions ont combiné les cinq concentrations de H₂SO₄ (0, 0,1, 0,25, 0,5 et 1M) avec les six concentrations de NaCl (0, 1, 2, 3, 4 et 5M). Ces essais ont été effectués en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et à la fin de tous les essais.

2.4.3 Optimisation de la densité de pulpe et du temps de réaction

L'étape suivante portait sur l'optimisation de la concentration optimale de sol et du temps de réaction pour la mise en solution des métaux. Les concentrations optimales de H₂SO₄ et de NaCl identifiées lors de la première étape ont été utilisées, soit H₂SO₄ 1M (98,06 g/L) et NaCl 4M (233,8 g/L), en utilisant les six différentes densités de pulpe (2,5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% (p/v)). Le volume de la solution lixiviante était toujours fixé à 200 mL. Les erlenmeyers étaient agités à 150 rpm, à température ambiante (20°C), pendant une période de 4 h de réaction. Des échantillons (10 mL) ont été prélevés à différents temps (0,5, 1, 2 et 4 h) et filtrés sous vide sur des filtres Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés et conservés pour l'analyse à l'ICP-OES. Ces essais ont été effectués en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et lors de chaque prélèvement d'échantillons.

2.4.4 Étude de l'effet de la température de lixiviation

Cette étape visait à étudier l'effet de la température sur la solubilisation des métaux. Les concentrations optimales de sols, ainsi que de H_2SO_4 et de NaCl identifiées lors des étapes précédentes ont été utilisées, mais cette fois aux quatre températures suivantes: 20, 40, 60 et 80°C. Les erlenmeyers ont été agités à 150 rpm pendant une période de 24 h de réaction. Des échantillons (10 mL) ont été prélevés à différents temps (1, 2, 4, 8, 24 h) et filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés et conservés pour l'analyse à l'ICP-OES. Ces essais ont été effectués en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et lors de chaque prélèvement d'échantillon. Les essais à 60 et 80°C ont été effectués dans un incubateur-agitateur humide (marque Lab-Line, modèle DES.288.600).

2.4.5 Étude de la lixiviation en plusieurs étapes

Cette étape visait à étudier l'effet de plusieurs étapes de lixiviation sur la solubilisation des métaux. Cinq étapes de lixiviation suivies de deux étapes de rinçage furent réalisées en utilisant 10% de pulpe, 1M de H_2SO_4 et 4M de NaCl à température ambiante. Les erlenmeyers ont été agités à 150 rpm pendant une période d'une heure de réaction pour chacune des étapes. Des échantillons (10 mL) ont été prélevés après chacune des étapes et filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés et conservés pour l'analyse à l'ICP-OES. Ces essais ont été effectués en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et lors de chaque prélèvement d'échantillon.

2.4.6 Étude de la lixiviation des différentes fractions granulométriques

Afin d'étudier l'efficacité de la lixiviation sur les fractions de sol plus grosses que 125 μm , les sols ont été tamisés à l'aide des tamis suivants: 2 000, 1 000, 500, 250 et 125 μm . Une quantité de 20 g de sols de chacune des fractions (1 000-2 000 μm , 500-1 000 μm , 250-500 μm et 125-250 μm , <125 μm) a été placée dans un erlenmeyer de 500 mL muni de chicanes internes et 200 mL de solution lixiviante a été ajoutée (H_2SO_4 1M + NaCl 4M). Les erlenmeyers ont été agités à 150 rpm à température ambiante pendant une période de 24 h. Des échantillons de 20 mL ont ensuite été prélevés et filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés avec 5% HNO_3 et conservés pour fin d'analyse. Ces essais ont été réalisés en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et à la fin de chaque essai.

2.4.7 Modélisation de la lixiviation avec MINEQL

La distribution des espèces métalliques dans les lixiviats issus de la décontamination des sols a été déterminée à l'aide du logiciel MINEQL+ version 4.5 (Environmental Research Software, Hallowell, ME, États-Unis). Les simulations ont été réalisées à une température de 25°C et le nombre d'itérations était fixé à 100. Le pH du lixiviat était de 0,2 et le système était considéré fermé, c'est-à-dire sans apport extérieur de CO_2 .

2.5 Traitement des lixiviats métalliques

2.5.1 Précipitation des métaux avec NaOH et Ca(OH)₂

2.5.1.1 Préparation du lixiviat servant aux essais de précipitation

Une masse de 400 g de sols (fraction <250 µm) a été placée dans un bécher de plastique de 4 L. De l'eau distillée a été ajoutée ainsi qu'une concentration de 1M de H₂SO₄. Une concentration de 4M de NaCl a ensuite été ajoutée au mélange. Le volume a été complété à 4 L avec de l'eau distillée. La solution a été brassée à 150 rpm à température de la pièce pendant une période d'une heure. Par la suite, la solution a été filtrée sur un filtre Whatman 934-AH.

2.5.1.2 Précipitation des métaux avec une solution de NaOH

Une solution de NaOH de 200 g/L a d'abord été préparée. Un volume de 1 L du lixiviat préparé précédemment a ensuite été utilisé. Un échantillon de lixiviat de 5 mL fut d'abord prélevé et le pH a été mesuré. Un volume de 10 mL de la solution de NaOH a été ajouté au lixiviat de 1 L. Un temps d'attente de 3 min a ensuite été respecté avant de mesurer le pH. Par la suite, des volumes de 0,2 à 10 mL de la solution de NaOH ont été ajoutés à chaque fois avec un temps d'attente de 3 min avant de mesurer le pH et, ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'un pH de 8. Un échantillon de lixiviat de 5 mL a été prélevé et filtré sur filtre Whatman 934-AH à toutes les différentes unités de pH pour pouvoir ensuite mesurer les concentrations en métaux à l'aide de l'ICP-OES et, ainsi, déterminer à quel pH la précipitation est complétée. L'expérience a été réalisée en triplicata.

2.5.1.3 *Précipitation des métaux avec une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$*

Un lait de chaux avec 20 g de chaux/L a d'abord été préparé. Par la suite, il s'agit de procéder comme avec la solution de NaOH c'est-à-dire d'ajouter 0,2 à 10 mL à la fois de lait de chaux, attendre 3 min et noter le pH, jusqu'à l'obtention d'un pH de 8. Un échantillon de 5 mL a été prélevé et filtré pour toutes les unités de pH toujours dans le but de mesurer les métaux en solution et déterminer à quel pH la précipitation est complétée. L'expérience a été réalisée en triplicata.

2.5.2 Précipitation des métaux avec ajout de polymère

2.5.2.1 *Précipitation avec NaOH et Magnafloc 10*

Lors de ces essais, la quantité optimale de Magnafloc 10 (un polymère anionique) (Ciba Specialty Chemicals Canada, Mississauga, Ontario, Canada) à ajouter, a été déterminée. Cet ajout permet de favoriser la décantation et d'empêcher les métaux précipités de traverser le filtre. Une solution de 1 g/L de Magnafloc 10 a d'abord été préparée. La quantité nécessaire de NaOH pour atteindre un pH de 8 a ensuite été ajoutée à 700 mL de lixiviat. Le Magnafloc 10 a ensuite été ajouté 0,1 mL à la fois en brassant délicatement durant 2 min après chaque ajout. On vérifie ensuite s'il reste des particules en suspension dans le surnageant. Lorsque le surnageant est clair et que les boues forment des floccs plus gros, la quantité optimale de Magnafloc est atteinte. Lorsqu'on met trop de Magnafloc, il se forme des boues flottantes contenant une certaine quantité de métaux.

2.5.2.2 *Précipitation avec Ca(OH)_2 et Magnafloc 10*

La même expérience qu'au point 2.5.2.1 fut réalisée mais en utilisant le Ca(OH)_2 au lieu du NaOH.

2.5.3 *Étude des mécanismes d'élimination du Sb*

Une solution de Sb qui sert ensuite lors de la préparation des différentes solutions a d'abord été préparée. À cette fin, 6 g de tartrate potassium de Sb ($\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) (Fisher) furent dissous dans 100 mL d'eau. La même quantité de cette solution, soit 0,64 mL fut ensuite utilisée pour la préparation de chacune des solutions d'un volume total de 200 mL.

2.5.3.1 *Précipitation du Sb avec du NaOH à partir d'une solution synthétique contenant du Fe et du Sb*

Pour l'essai de précipitation avec le Fe et le Sb, 10 g de sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Laboratoire MAT) que l'on dissout dans 100 mL d'eau furent utilisés. On prélève ensuite 6,59 mL de cette solution que l'on ajoute à une solution de volume final de 200 mL contenant 11,2 mL de H_2SO_4 (1M), 46,8 g de NaCl (4M) et 0,64 mL de la solution de Sb. On ajoute le NaOH par petite quantité jusqu'à l'obtention d'un pH de 8 en prélevant un échantillon de 5 mL à chaque unité de pH.

2.5.3.2 *Précipitation du Sb avec du NaOH à partir d'une solution synthétique contenant du Pb et du Sb*

Afin de préparer la solution de Pb nécessaire, on utilise 20,7 g de $\text{Pb(NO}_3)_2$ (Fisher) dissous dans 100 mL d'eau. On prélève ensuite 21,7 mL de cette solution qu'on ajoute à une solution de 200 mL contenant 11,2 mL de H_2SO_4 (1M), 46,8 g de NaCl (4M) et 0,64 mL de la

solution de Sb. On ajoute le NaOH par petite quantité jusqu'à l'obtention d'un pH de 8. On prélève un échantillon de 5 mL à chaque unité de pH.

2.5.3.3 *Précipitation du Sb avec du NaOH à partir d'une solution synthétique contenant de l'Al et du Sb*

Pour la préparation de la solution d'aluminium on utilise 6,8 mL d'une solution pure d'aluminium de 10 000 mg/L. On ajoute donc 6,8 mL de cette solution à une solution de volume final de 200 mL contenant 11,2 mL de H_2SO_4 (1M), 46,8 g de NaCl (4M) et 0,64 mL de la solution de Sb. On ajoute le NaOH par petite quantité jusqu'à l'obtention d'un pH de 8 et on prélève un échantillon de 5 mL à chaque unité de pH.

2.5.3.4 *Précipitation du Sb avec du NaOH à partir d'une solution synthétique contenant du Cu et du Sb*

Pour la solution contenant du Cu et du Sb on utilise 10 g de sulfate cuivrique ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Laboratoire MAT) que l'on dissout dans 100 mL d'eau. On prélève ensuite 1,57 mL de cette solution que l'on ajoute à une solution de 200 mL contenant 11,2 mL de H_2SO_4 (1M), 46,8 g de NaCl (4M) et 0,64 mL de la solution de Sb. On ajoute le NaOH par petite quantité jusqu'à l'obtention d'un pH de 8 et on prélève un échantillon de 5 mL à chaque unité de pH.

2.5.3.5 *Précipitation du Sb avec du NaOH à partir d'une solution synthétique contenant du Sb(V)*

Pour l'essai avec seulement du Sb on utilise une solution de volume final de 200 mL contenant 11,2 mL de H_2SO_4 (1M), 46,8 g de NaCl (4M) et 0,64 mL de la solution de Sb. On

ajoute le NaOH par petite quantité jusqu'à l'obtention d'un pH de 8. On prélève un échantillon de 5 mL à chaque unité de pH.

2.5.3.6 *Précipitation du Sb avec du NaOH à partir d'une solution synthétique contenant du Sb(III)*

Une solution de Sb qui sert lors de la préparation de la solution suivante a d'abord été préparée. À cette fin, 4,35 g de potassium antimoniate pyro ($K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$) (Fisher) furent dissous dans 100 mL d'eau. On utilise une solution de volume final de 200 mL contenant 11,2 mL de H_2SO_4 (1M), 46,8 g de NaCl (4M) et 0,58 mL de la solution de Sb. On ajoute le NaOH par petite quantité jusqu'à l'obtention d'un pH de 8. On prélève un échantillon de 5 mL à chaque unité de pH.

2.5.4 Modélisation de la précipitation avec MINEQL

La distribution des espèces métalliques dans les lixiviats et les précipités issus de la décontamination des sols a été déterminée à l'aide du logiciel MINEQL+ version 4.5 (Environmental Research Software, Hallowell, ME, États-Unis). Les simulations ont été réalisées à une température de 25°C et le nombre d'itérations était fixé à 100. Le pH du lixiviat était fixé à 2 puis ensuite à 8 et le système était considéré fermé, c'est-à-dire sans apport extérieur de CO_2 .

2.6 Procédé de lixiviation à contre-courant

2.6.1 Étude en contre-courant sans traitement des lixiviats

Le principe de la lixiviation à contre-courant est de réutiliser les eaux de procédé lors de la lixiviation des métaux au cours des cinq étapes de lixiviation et des deux étapes de rinçage, en dix cycles. Les essais ont été réalisés dans des erlenmeyers de 500 mL de capacité, munis de chicanes internes, avec des volumes de 200 mL de solution lixivante (H_2SO_4 1M + NaCl 4M). Des masses de 20 g de sols (fraction $<125 \mu\text{m}$) ont été utilisées pour ces essais (concentration de sol de 100 g/L). Les erlenmeyers ont été agités à 150 rpm, à température ambiante, pendant une période de 1 h de réaction, pour chacune des étapes. Par la suite, des échantillons de 20 mL ont été prélevés et filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés avec 5% HNO_3 et conservés pour fin d'analyse.

Une première série de 5 lixiviations et de 2 rinçages (cycle 1) a d'abord été effectuée (Figure 2.2). Les filtrats ont été identifiés et gardés pour effectuer une deuxième (cycle 2), une troisième (cycle 3), une quatrième (cycle 4) et une cinquième (cycle 5) série de lixiviation, selon le cas. Afin de réaliser la deuxième série de lixiviation (cycle 2), le filtrat obtenu lors de la deuxième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la première étape de la deuxième série de lixiviation.

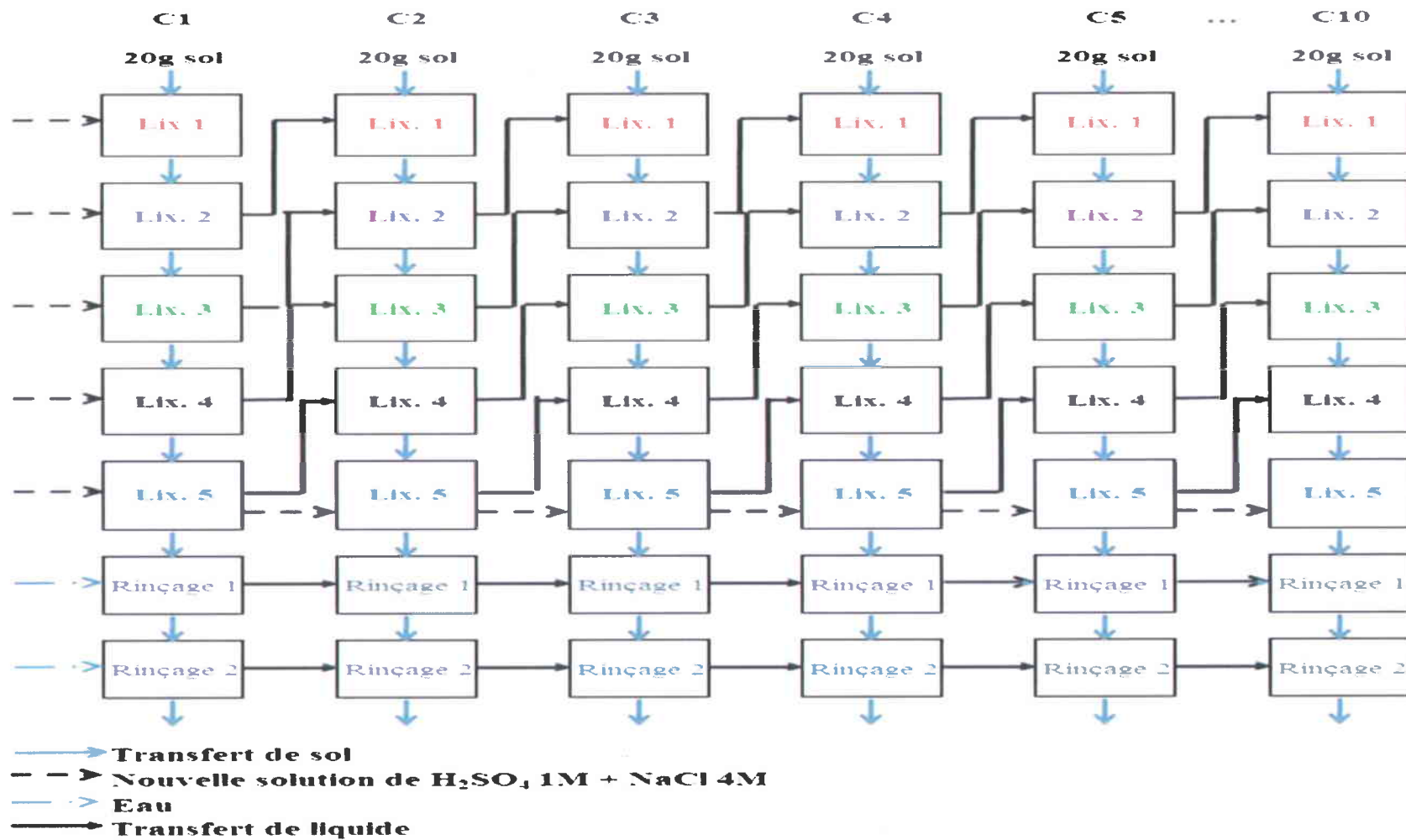


Figure 2.2 Schéma représentant le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

Le volume requis de solution lixivante (H_2SO_4 1M + NaCl 4M) a été ajouté au filtrat pour obtenir un volume total de 200 mL. Par la suite, le filtrat obtenu lors de la troisième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la deuxième étape de la deuxième série de lixiviation. Le volume requis de solution lixivante (H_2SO_4 1M + NaCl 4M) a été ajouté au filtrat pour obtenir un volume total de 200 mL. Le filtrat obtenu lors de la quatrième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la lixiviation de la troisième étape de la deuxième série de lixiviation. De même, le filtrat obtenu lors de la cinquième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour solubiliser les métaux de la quatrième étape de la deuxième série de lixiviation. Le volume requis de solution lixivante (H_2SO_4 1M + NaCl 4M) a ensuite été ajouté. Le filtrat obtenu lors de la première étape de rinçage de la première série a été utilisé pour rincer les métaux de la première étape de rinçage de la deuxième série de lixiviation. Le volume requis d'eau, pour compléter le volume à 200 mL a ensuite été ajouté. Le filtrat obtenu lors de la deuxième étape de rinçage de la première série a été utilisé pour rincer les sols de la deuxième étape de rinçage de la deuxième série de lixiviation et le volume requis d'eau y a été ajouté. Des échantillons de 20 mL étaient prélevés après chaque étape de lixiviation et après chaque réajustement de volume. Les échantillons étaient ensuite acidifiés avec HNO_3 (5%) puis analysés à l'ICP-OES pour connaître leur contenu en métaux.

Il est à noter que les lixiviats provenant de la première étape de lixiviation, et ce pour les dix cycles, n'ont pas été traités, n'y recirculés dans le procédé. Ainsi, pour chacun des cycles, la cinquième étape de lixiviation était réalisée à l'aide d'une solution fraîche de H_2SO_4 (1M) et NaCl (4M). Ainsi, dix cycles de lixiviation ont été réalisés en utilisant le même processus que pour la deuxième série et les filtrats obtenus lors du cycle précédent. Après chacune des séries

de lixiviation le sol restant à la fin du processus a été séché et gardé afin d'en déterminer la masse et la concentration en métaux. Tous ces essais ont été effectués en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et à la fin de toutes les étapes de lixiviation et de rinçage.

2.6.2 Étude en contre-courant avec traitement des lixiviats

Pour cette étude, les eaux de procédé ont été réutilisées lors de la lixiviation des métaux au cours des trois étapes de lixiviation et de l'étape de rinçage, en sept cycles (Figure 2.3). Les essais ont été réalisés dans des béciers de 4 L en plastique avec des volumes de 2 L de solution lixivante (H_2SO_4 1M + NaCl 4M). Des masses de 200 g de sols (fraction $<250\ \mu\text{m}$) ont été utilisées pour ces essais (concentration de sol de 100 g/L). Le contenu des béciers a été agité à 150 rpm, à l'aide d'un moteur et d'une hélice, à température ambiante, pendant une période de 1 h de réaction, pour chacune des étapes. Par la suite, des échantillons de 20 mL ont été prélevés et filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH. Les filtrats ont été acidifiés avec 5% HNO_3 et conservés pour fin d'analyse en métaux à l'ICP-OES.

Une première série de 3 lixiviations et de 1 rinçage (cycle 1) a d'abord été effectuée. Les filtrats ont été identifiés et gardés pour effectuer une deuxième (cycle 2), une troisième (cycle 3), une quatrième (cycle 4), une cinquième (cycle 5), une sixième (cycle 6), et une septième (cycle 7) série de lixiviation. Afin de réaliser la deuxième série de lixiviation (cycle 2), le filtrat obtenu lors de la deuxième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la première étape de la deuxième série de lixiviation.

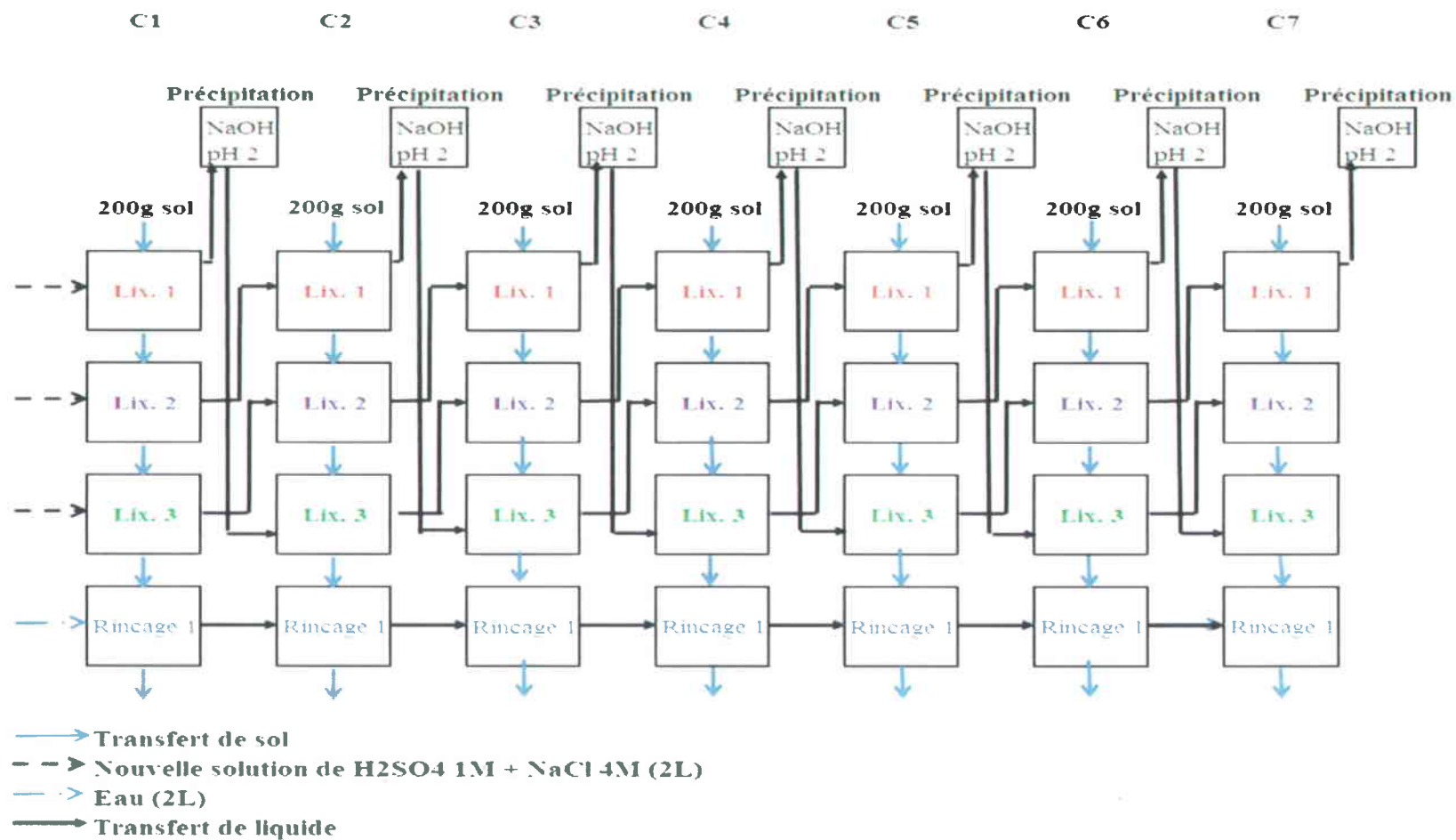


Figure 2.3 Schéma représentant le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Le volume requis de solution lixivante (H_2SO_4 1M + NaCl 4M) a été ajouté au filtrat pour obtenir un volume total de 2 L. Par la suite, le filtrat obtenu lors de la troisième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la deuxième étape de la deuxième série de lixiviation. Le volume requis de solution lixivante a ensuite été ajouté pour compléter le volume à 2 L. Le filtrat obtenu lors de la première étape de lixiviation de la première série a été ensuite précipité, à pH 2, avec du NaOH (200 g/L) et le surnageant a été utilisé pour la lixiviation de la troisième étape de la deuxième série de lixiviation. Le filtrat obtenu lors de l'étape de rinçage de la première série a été utilisé pour rincer les sols de l'étape de rinçage de la deuxième série de lixiviation. Le volume d'eau requis a été ajouté au filtrat pour obtenir un volume total de 2 L. Ainsi sept cycles de lixiviation ont été réalisés en utilisant le même processus que pour la deuxième série et les filtrats obtenus lors du cycle précédent. Après chacune des séries de lixiviation le sol restant à la fin du processus a été séché et gardé afin d'en déterminer la masse et la concentration en métaux. Tous ces essais ont été effectués en triplicata et des mesures de pH et de POR ont été prises au début et à la fin de toutes les étapes de lixiviation et de rinçage.

2.7 Mesures analytiques

Les échantillons de sols à analyser ont été digérés par la méthode 3030I décrite dans APHA *et al.* (1999). Des masses de 0,5 g de sol ont été digérées dans des béchers de Teflon^R. La digestion était effectuée avec volume de 10 mL d'acide nitrique (HNO_3) avec un chauffage sous reflux de 1 h avec des verres de montre en Teflon^R à une température de 100 à 140°C. Les

verres de montre étaient ensuite enlevés et les échantillons ont été évaporés à sec. Un volume de 4 mL d'acide perchlorique (HClO_4) était ensuite ajouté avec un chauffage sous reflux d'une heure à une température de 100 à 140°C. Après refroidissement, un volume de 10 mL d'acide fluorhydrique (HF) a été ajouté et les échantillons ont été laissés au repos une nuit pour compléter la digestion, suivi par une évaporation à sec. Les solides ont été repris finalement avec 2,5 mL de HNO_3 en chauffant légèrement sur la plaque et amenés à un volume de 50 mL avec de l'eau pure. Pour chaque série d'échantillons, un échantillon certifié (PACS-2, Conseil National de Recherche du Canada) a été digéré afin de contrôler la qualité de la digestion effectuée.

Les métaux ont été déterminés par spectrophotométrie à émission optique de plasma induit (ICP-OES) sur un appareil *Varian* (modèle 725-ES, Palo Alto, CA, États-Unis). Des échantillons certifiés liquides ont été utilisés afin de valider les mesures de métaux par ICP-OES (*multi-elements standard, Catalogue No. 900-Q30-101, SCP Science, Lasalle, QC, Canada*).

Les solides totaux (ST) ont été mesurés selon le protocole 2540B de l'APHA *et al.* (1999). Les lectures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre *Accumet Research* modèle AR 25 *Dual Channel pH/Ion meter* de *Fisher Scientific* (Nepean, ON, Canada). Cet appareil est muni d'une électrode de pH Ag/AgCl de marque *Cole Parmer* (*Cole Parmer Instrument, Anjou, QC, Canada*). Les mesures de potentiel d'oxydoréduction (POR) ont été réalisées avec une électrode de platine, dont le bon fonctionnement a été vérifié avec une solution de quinhydrone (*Kodak Ektachrome 217*) ajustée à pH 4 (268 mV à 20°C) et pH 7 (92 mV à 20°C).

TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSION

3 CARACTÉRISATION DES SOLS ET DE L'EAU SOUTERRAINE

3.1 Caractéristiques des sols de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Le Tableau 3.1 présente les teneurs en mg/kg des différents éléments constituant les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, échantillonnés en juillet 2008, septembre 2009 et septembre 2011. On peut regrouper les éléments du tableau en différents groupes selon leur fonction soit:

- les minéraux primaires contenus dans le sable et le silt (Si);
- les minéraux secondaires qui forment la majeure partie des argiles comme les aluminosilicates (Si, Al, Mg), les oxydes et hydroxydes de Fe et Al (Fe, Al), les carbonates (CaCO_3), les phosphates (Ca, Fe, Al), les sulfures (FeS_2) (Fe, Mn, Cu), les sulfates (Ca, Fe, Al);
- les éléments essentiels (B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si, Zn);
- les éléments toxiques (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Ti et Zn) (Zagury 2010).

Certains éléments essentiels sont donc très abondants comme Al, Fe, Na, Ca, K et Mg. Leur concentration dans le sol ne diminue pas pour l'échantillonnage de septembre 2011, c'est-à-dire suite au reprofilage de la butte en octobre 2009, contrairement à la plupart des éléments toxiques, qui eux, se retrouvent en concentration moindre dans les sols échantillonnés en septembre 2011 (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn). La plupart de ces éléments toxiques proviennent des munitions utilisées pour les exercices de tirs.

Tableau 3.1 Teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, échantillonnés en juillet 2008, septembre 2009 et septembre 2011

Éléments	Juillet 2008 (<125 µm)	Septembre 2009 (<250 µm)	Septembre 2011 (<250 µm)
Al	64 700 ± 4 600	66 600 ± 3 900	65 100 ± 3 800
As	19,8 ± 2,8	18,2 ± 5,5	16,4 ± 1,0
B	658 ± 583	< 0,0015	< 0,0015
Ba	691 ± 49	673 ± 29	865 ± 28
Ca	17 900 ± 1 000	17 000 ± 800	25 200 ± 600
Cd	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,2	1,2 ± 0,5
Co	19,1 ± 0,8	0,2 ± 0,0	< 0,0015
Cr	46,9 ± 3,1	35,9 ± 4,0	8,4 ± 0,4
Cu	1 760 ± 110	2 480 ± 100	245 ± 11
Fe	40 100 ± 2 200	37 900 ± 1 800	62 600 ± 3 300
K	31 100 ± 2 000	29 700 ± 1 100	26 500 ± 1 100
Mg	8 670 ± 540	7 500 ± 370	6 950 ± 200
Mn	643 ± 45	559 ± 25	932 ± 37
Mo	3,0 ± 1,0	< 0,0025	< 0,0025
Na	28 900 ± 800	25 800 ± 600	28 100 ± 3 200
Ni	21,6 ± 1,3	19,1 ± 1,7	6,8 ± 3,3
P	1 420 ± 100	1 170 ± 50	2 990 ± 90
Pb	43 300 ± 3 000	64 200 ± 2 800	3 320 ± 170
S	43 500 ± 300	268 ± 97	590 ± 777
Sb	780 ± 48	1 200 ± 70	57 ± 5
Se	< 0,015	24 ± 23	12 ± 1
Si	1 790 ± 1 050	114 ± 44	68 ± 8
Sn	59 ± 4	104 ± 5	19 ± 6
Ti	4 610 ± 90	4 490 ± 140	13 600 ± 600
Zn	355 ± 24	520 ± 24	167 ± 2

En fait, la partie interne des balles contient généralement du Pb (97%), du Sb (2%), de l'As (<0,5%) et parfois du nickel (<0,5%) alors que la partie externe des balles est composée de Pb (90%), de Cu (9%) et de Zn (1%) (Dermatas *et al.* 2006).

Avant le reprofilage de la butte, certains éléments toxiques ne respectaient pas le critère C du MDDEP ou le critère du CCME pour Sb en zone industrielle, soit Cu, Pb, S, Sb et Se. Certains éléments toxiques ne respectent toujours pas le critère C du MDDEP ou du CCME deux ans après le reprofilage de la butte soit le Pb, Sb et Se qui se sont accumulés lors des exercices de tir ayant eu lieu entre octobre 2009 et septembre 2011.

Le Tableau 3.2 présente les pourcentages de carbone organique et inorganique présents dans les sols échantillonnés en septembre 2009. Le pourcentage de carbone organique varie de 0,89 à 1,03%, de 0-20 cm de profondeur. Ce pourcentage est faible mais reflète bien les caractéristiques d'un sol sableux. Si on compare ces valeurs aux valeurs de carbone organique obtenues par Bannon *et al.* (2009) dans des sols sableux de champs de tir, aux États-Unis, on remarque que les valeurs sont comparables (0,52 et 1,97%).

Le Tableau 3.2 montre aussi la surface spécifique des sols de 0-10 et 10-20 cm qui est de 982 cm²/g pour les sols de 0-10 cm et de 1 146 cm²/g pour les sols de 10-20 cm. De plus, l'analyseur laser de particules donne pour les sols préalablement tamisés à 2 000 µm, la taille de 10% des particules, la taille de 50% des particules, ainsi que la taille de 90% des particules. La Figures 3.1 montre le diamètre des particules des sols en fonction du pourcentage de particules passant les tamis, pour les sols de 0-10 et 10-20 cm de profondeur.

Tableau 3.2 Teneur en carbone organique et inorganique ainsi que la surface spécifique et la granulométrie des sols échantillonnés en septembre 2009 à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Caractéristiques	Unités	Profondeur	
		0-10 cm	10-20 cm
C organique	%	0,89	1,03
C inorganique	%	0,09	0,28
Surface spécifique	cm ² /g	982	1 146
Taille de 10% des particules	µm	<9,7	<7,0
Taille de 50% des particules	µm	<303	<191
Taille de 90% des particules	µm	<921	<976

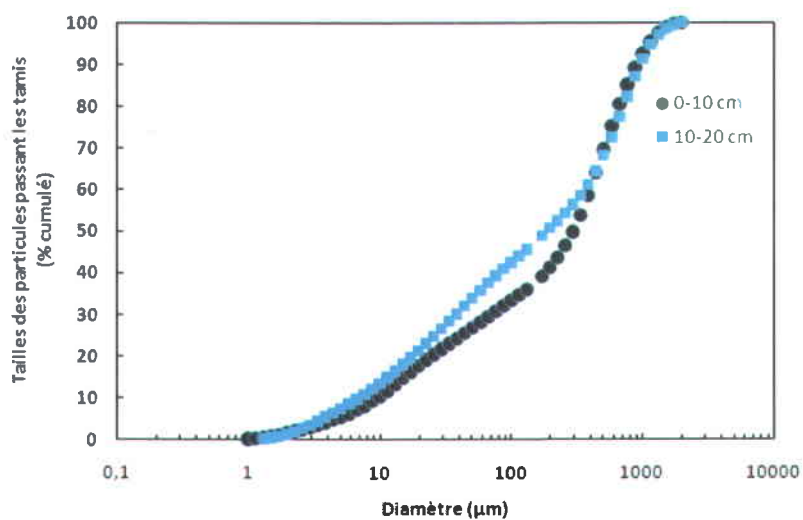


Figure 3.1 Diamètre des particules du sol (µm) déterminé par granulométrie laser en fonction du pourcentage cumulé des particules passant les tamis, pour les sols de 0-10 cm et 10-20 cm de profondeur, échantillonnés en septembre 2009, à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

On peut voir à la Figure 3.1 que 50% des particules du sol de 0-10 cm de profondeur sont de petites tailles, soit $<303\ \mu\text{m}$. Seul 8% des particules de ce sol sont de taille allant de 1 000 à 2 000 μm . Pour les sols de 10-20 cm de profondeur, les particules sont encore plus fines, c'est-à-dire que 50% du sol est composé de particules plus petites que 191 μm . Les particules ayant une taille variant de 1 000 à 2 000 μm représentent 8,2% du sol.

Le Tableau 3.3 présente les caractéristiques des sols de 0-20 cm de profondeur échantillonnés en septembre 2009 et septembre 2011 à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère. On remarque d'abord une valeur de CEC en meq/100 g de 2,6 pour les sols échantillonnés en septembre 2009 et de 3,8 pour les sols échantillonnés en septembre 2011.

Tableau 3.3 Caractéristiques des sols de 0-20 cm de profondeur échantillonnés en septembre 2009 et septembre 2011 à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Caractéristiques	Septembre 2009	Septembre 2011
CEC (meq/100 g)	2,6	3,8
pH	7,5	6,9
Ca (mg/kg)	377	222
P (mg/kg)	60	28
K (mg/kg)	39	23
Mg (mg/kg)	44	31
Matière organique (%)	2	0,5
Argile (%)	11,3	5,3
Silt (%)	34,9	18
Sable (%)	53,8	76,7
Classe texturale	Loam sableux	Sable loameux

L'échange d'ions dans le sol est réalisé au niveau du complexe absorbant, formé d'argile, de matières organiques et d'hydroxydes. La capacité d'échange cationique (CEC) est la quantité de cations qu'un poids déterminé de sol, habituellement 100 g peut adsorber sur son complexe et échanger avec la solution environnante dans des conditions de pH définies (Scribd 2011).

Il est donc normal d'obtenir une valeur de CEC faible pour un sol sableux, dépourvu de matières organiques (0,5-2%), avec un pourcentage d'argile variant de 5,3 à 11,3%. Bannon *et al.* (2009) ont mesuré des valeurs de CEC de 0,95 et 1,1 dans des sols sableux de champs de tir des États-Unis ayant un pourcentage de carbone organique de 0,52 et 1,97, respectivement.

Le pH mesuré pour les sols de septembre 2009 est légèrement alcalin avec une valeur de 7,5 alors qu'il est plutôt neutre pour les sols échantillonnés en septembre 2011 avec 6,9. Des valeurs de pH de 6,27 et 6,11 ont été trouvées pour les sols sableux de champs de tir échantillonnés par Bannon *et al.* (2009). Cao et Dermatas (2008) ont plutôt obtenu des valeurs de pH de 8,28 et 8,59 pour deux sols de champs de tir ayant un pourcentage de sable de 81% et un pourcentage de carbone organique de 0,21 et 0,5, respectivement, alors que Conesa *et al.* (2010) ont mesuré un pH de 8,2 dans un sol de champ de tir contenant 45% de sable avec un pourcentage de carbone organique de 0,81 et un pH de 6,1 dans un autre sol de champ de tir contenant cette fois 45% de sable avec un pourcentage de carbone organique de 5,43.

Le Tableau 3.3 donne aussi la quantité de Ca, P, K et Mg en mg/kg contenue dans les sols de 0-20 cm de profondeur. Si on compare ces valeurs aux valeurs obtenues au Tableau 3.1 pour la fraction <250 µm des sols de 0-20 cm on peut voir que Ca, K, Mg et P sont présents en concentration beaucoup plus grande dans la fraction <250 µm.

Le pourcentage de matières organiques contenu dans les sols de 0-20 cm de profondeur est assez faible avec une valeur de 2% pour les sols échantillonnés en septembre 2009 et a une valeur de 0,5% pour les sols échantillonnés en septembre 2011.

Pour leur part, les pourcentages d'argile (11,3 et 5,3%), de silt (34,9 et 18%) et de sable (53,8 et 76,7%) varient entre les échantillonnages de septembre 2009 et septembre 2011 puisqu'en octobre 2009 une profondeur de 30 cm de sol a été enlevée et remplacée par un nouveau sable. Un reprofilage complet de la pente en ajoutant plus de sable a alors été réalisé. La classe texturale du sol s'en trouve donc modifiée, passant d'un loam sableux à un sable loameux.

3.2 Répartition granulométrique et granulochimique des sols

Les Tableaux 3.4 et 3.5 illustrent les teneurs en métaux présentes dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm. On remarque d'abord que pour le Cu les fractions 1 000 à 2 000 μm et $>2\,000\,\mu\text{m}$ sont les plus contaminées et ce, pour les sols de juillet 2008 et de septembre 2009. La fraction 53 à 125 μm représente la fraction la moins contaminée en Cu pour les sols de juillet 2008, alors que la fraction 125 à 250 μm est la moins contaminée pour les sols de septembre 2009. Pour toutes les fractions, le niveau de contamination dépasse le critère C, tel que montre le Tableau 3.6. Pour le Pb, la fraction la plus contaminée est $<38\,\mu\text{m}$ pour les sols échantillonnés en juillet 2008, alors que la fraction $<125\,\mu\text{m}$ est la plus polluée pour les sols de septembre 2009 et dépasse de beaucoup le critère C du MDDEP qui est de 1 000 mg/kg.

Tableau 3.4 Teneurs (mg/kg) en métaux dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008

Fraction (µm)	Cu	Pb	Sb	Zn
<38	1 930 ± 340	44 100 ± 8 600	1 090 ± 240	442 ± 291
38-53	1 370 ± 50	30 500 ± 6 100	735 ± 45	228 ± 19
53-125	904 ± 183	18 600 ± 3 900	397 ± 102	152 ± 35
125-250	3 730 ± 4 650	18 600 ± 2 500	405 ± 207	186 ± 21
250-500	4 110 ± 4 740	20 800 ± 2 500	446 ± 67	205 ± 8
500-1 000	5 010 ± 2 420	18 900 ± 6 200	402 ± 133	332 ± 443
1 000-2 000	6 860 ± 4 890	29 600 ± 6 700	645 ± 128	165 ± 34
>2 000	6 390 ± 4 430	36 100 ± 5 700	824 ± 63	155 ± 24

Tableau 3.5 Teneurs (mg/kg) en métaux dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en septembre 2009

Fraction (µm)	Cu	Pb	Sb	Zn
<125	1 890 ± 50	49 000 ± 600	833 ± 5	366 ± 22
125-250	1 230 ± 250	26 200 ± 6 900	472 ± 122	249 ± 41
250-500	2 260 ± 490	39 400 ± 6 700	685 ± 99	376 ± 48
500-1 000	3 270 ± 490	43 000 ± 4 800	741 ± 71	485 ± 52
1 000-2 000	4 300 ± 3 490	45 900 ± 700	791 ± 6	585 ± 373
>2 000	3 200 ± 2 260	32 500 ± 8 900	828 ± 77	819 ± 93

La fraction 125 à 250 µm demeure la moins contaminée pour les deux sols échantillonnés. Toutes les fractions dépassent le critère C du MDDEP. Les fractions <38 µm pour les sols de juillet 2008 et <125 µm pour les sols de septembre 2009 sont aussi celles qui sont les

plus contaminées en Sb. La fraction >2 000 µm est aussi fortement contaminée en Sb pour les deux sols. Le Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP) ne prévoit aucun critère pour les sols contaminés en Sb, toutefois le conseil canadien des ministres de l'environnement prévoit une limite acceptable de 40 mg Sb/kg pour les sols à vocation industrielle. On peut donc voir que toutes les fractions présentent une concentration plus élevée en Sb que la limite acceptable du CCME.

Tableau 3.6 Critères génériques du MDDEP du Québec pour le Cu, Pb et Zn (mg/kg)

Métaux	A	B	C	D
Cu	40	100	500	2 500
Pb	50	500	1 000	5 000
Zn	110	500	1 500	7 500

Pour le Zn, la fraction <38 µm est aussi celle qui est la plus contaminée pour les sols échantillonnés en juillet 2008, alors que la fraction >2 000 µm est la plus contaminée pour les sols de septembre 2009. La contamination en Zn semble moins problématique car la plupart des fractions respectent le critère B de 500 mg Zn/kg.

Les Tableaux 3.7 et 3.8 présentent un bilan de masse où on peut voir la multiplication de la proportion de chacune des fractions par leur teneur respective en Cu, Pb, Sb et Zn, pour les sols échantillonnés en juillet 2008 et septembre 2009. On remarque que les concentrations en Pb, Sb et Zn augmentent entre le mois de juillet 2008 et le mois de septembre 2009 dû à une accumulation de métaux dans le sol suite aux exercices de tir réalisés durant cette période.

Tableau 3.7 Quantités (mg) de métaux associés aux différentes fractions granulométriques pour les sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008

Fraction (µm)	Cu	Pb	Sb	Zn
<38	32,8	750	18,5	7,50
38-53	35,6	793	19,1	5,90
53-125	83,2	1 711	36,5	14,0
125-250	657	3 273	71,3	32,7
250-500	875	4 430	95,0	43,7
500-1 000	591	2 230	47,4	39,2
1 000-2 000	782	3 374	73,5	18,8
>2 000	1 559	8 808	201	37,8
Total (mg/kg)	4 616	25 369	562	198

Tableau 3.8 Quantités (mg) de métaux associés aux différentes fractions granulométriques pour les sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en septembre 2009

Fraction (µm)	Cu	Pb	Sb	Zn
<125	255	6 615	112	49,4
125-250	216	4 611	83,1	43,8
250-500	481	8 392	145	80,1
500-1 000	385	5 074	87,4	57,2
1 000-2 000	490	5 232	90,2	66,7
>2 000	780	7 930	202	199
Total (mg/kg)	2 607	37 854	720	496

La Figure 3.2 présente la répartition des différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère. La fraction >2 000 µm constitue la plus grande partie du sol avec 24%. Elle est suivie de la fraction 250 à 500 µm qui représente 21% et

de la fraction 125 à 250 μm qui représente pour sa part 18%. La fraction $<38 \mu\text{m}$ est la moins représentée avec 2%.

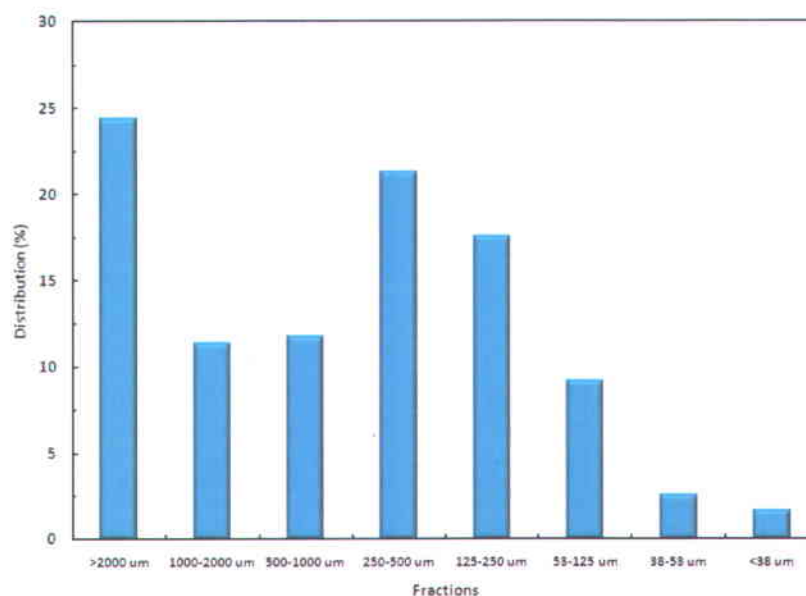


Figure 3.2 Répartition massique des différentes fractions granulométriques des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008

3.3 Teneurs en métaux en fonction de la profondeur

La Figure 3.3 montre les teneurs en métaux en fonction des différentes profondeurs échantillonnées en juillet 2008. On peut remarquer sur cette figure que le Cu contamine la partie 0-10 cm au-delà du critère C, mais que la partie 10-20 cm respecte le critère. Pour les profondeurs de 20-40, 40-60 et 60-80 cm le niveau de contamination pour le Cu respecte le critère A de 40 mg Cu/kg.

Le niveau de contamination de 0-10 cm en Pb est très problématique et dépasse le critère C. De 10-20 cm le niveau de contamination en Pb passe à 3 000 mg/kg et dépasse encore le critère C du MDDEP. Les intervalles de 20-40, 40-60 et 60-80 cm respectent le critère B de 500 mg Pb/kg.

Le Sb est aussi présent dans le sol mais dans sa partie supérieure seulement. En fait, on retrouve le Sb dans le sol jusqu'à une profondeur de 40 cm mais pas au-delà. Une teneur de 967 mg Sb/kg se retrouve dans la partie 0-10 cm, alors que l'on retrouve 127 mg Sb/kg dans l'intervalle 10-20 cm. Dans l'intervalle de 20-40 cm, il ne reste que 9,5 mg Sb/kg dans le sol.

La partie de 0-10 cm est aussi contaminée en Zn avec 340 mg/kg, ce qui respecte le critère B du MDDEP. Les fractions de 10-20, 20-40, 40-60 et 60-80 cm sont contaminées jusqu'à un niveau d'environ 50 mg Zn/kg, respectant le critère A pour le Zn.

3.4 Tests de disponibilité chimique

Les tests de lixiviation TCLP, SPLP et le test à l'eau ont été effectués avec des sols de 0-20 cm de profondeur, de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, échantillonnés en juillet 2008, dans le but d'établir la mobilité des métaux dans un certain fluide et le test TSSG afin d'établir la quantité de métaux potentiellement absorbée par l'organisme humain, dans le cas où il y aurait ingestion des sols des buttes de tir. Les résultats sont présentés au Tableau 3.9.

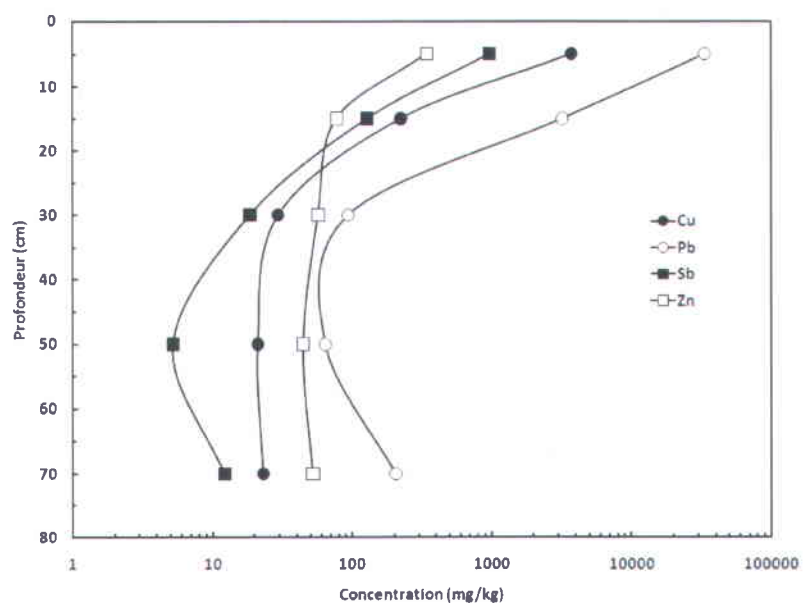


Figure 3.3 Teneurs en métaux en fonction de la profondeur pour les sols de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008

3.4.1 Test TCLP

Afin d'avoir une première estimation du potentiel de dangerosité des sols, le test TCLP a été effectué sur les sols de 0-20 cm. Le test TCLP a pour but de simuler la mobilité de contaminants inorganiques dans un liquide extractant à base d'acide acétique caractérisé par un pH de 4,93. Dans la présente étude, le TCLP a été utilisé dans le but de connaître la mobilité potentielle du Cu, Pb, Sb et Zn. Les résultats du TCLP sont présentés au Tableau 3.9. Les concentrations obtenues suite au test TCLP sont plus élevées que dans le cas du SPLP avec des valeurs de 10,8 mg Cu/L, 637 mg Pb/L, 4,56 mg Sb/L et 3,51 mg Zn/L. Une valeur limite de 5 mg/L (USEPA) sert de référence pour le Pb. Au-delà de cette valeur, les sols sont considérés

comme dangereux. La présence de Sb semble aussi problématique avec une valeur de 4,56 mg/L ce qui dépasse le critère de 1 mg/L fixé par l'EPA. Le Zn avec 3,51 mg/L ne semble pas représenter une menace bien qu'il soit parmi les plus mobiles des métaux. Ces résultats au test TCLP semblent concorder avec les résultats de Reid et Cohen (2000) qui affirment que le TCLP mobilise plus de métaux que le SPLP.

Tableau 3.9 Concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats des tests TCLP, SPLP, TSSG et eau neutre pour les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère échantillonnés en juillet 2008

Tests	Cu	Pb	Sb	Zn
TCLP	10,8 ± 1,0	637 ± 397	4,56 ± 0,60	3,51 ± 0,24
SPLP	4,27 ± 0,11	3,18 ± 0,27	1,59 ± 0,53	1,53 ± 0,01
Test à l'eau	4,86 ± 0,57	10,5 ± 9,0	1,83 ± 0,56	1,87 ± 0,57
TSSG	50,5 ± 16,2	1 210 ± 247	2,63 ± 0,74	7,13 ± 2,08

3.4.2 Test SPLP

Le test SPLP simule les pluies acides à l'Est du Mississippi. Dans l'ensemble, on remarque que le SPLP mobilise très peu des quatre métaux puisque les concentrations de ces éléments varient de 1,53 à 4,27 mg/L. Pour le Pb, le test a mobilisé 3,18 mg/L. D'après Reid et Cohen (2000), le SPLP est un test de lixiviation mieux adapté que le TCLP pour les sols des champs de tir, puisque le fluide d'extraction utilisé pour le SPLP qui n'est pas tamponné (contrairement au TCLP) serait plus représentatif de l'environnement des champs de tir. On peut donc affirmer en fonction de ces résultats que le Cu et le Pb seraient solubilisés en plus grande concentration

dans le sol des champs de tir que le Sb et le Zn entraînant une problématique au niveau de la contamination de l'eau souterraine.

3.4.3 Test à l'eau

Le test à l'eau a mobilisé une concentration légèrement supérieure mais comparable de métaux que le SPLP avec des valeurs de 4,86 mg Cu/L, 10,5 mg Pb/L, 1,83 mg Sb/L et 1,87 mg Zn/L. Tout comme pour le SPLP, le test à l'eau a lixivié une quantité plus grande de Pb par rapport aux autres métaux indiquant que ces sols sont potentiellement dangereux.

3.4.4 Test TSSG

Le Tableau 3.9 montre les concentrations des lixiviats suite aux essais du TSSG. Rappelons que ce test de lixiviation cherche à prédire la proportion potentiellement disponible des métaux dans l'estomac pour des sols qui seraient ingérés de façon accidentelle. On remarque d'abord que le TSSG mobilise beaucoup plus de métaux que le SPLP. La concentration en Cu est de 50,5 mg/L, la concentration en Pb est de 1 210 mg/L, la concentration en Sb est de 2,63 mg/L et la concentration en Zn est de 7,13 mg/L. Le pH final du test de lixiviation semble directement proportionnel aux concentrations de métaux mobilisées surtout en ce qui concerne le Pb. Cette observation explique le fait que le TSSG soit le test de lixiviation générant les plus importantes concentrations en métaux, le pH final du TSSG étant de 2. Ceci démontre bien la tendance à une augmentation de la disponibilité des métaux avec une diminution du pH, c'est-à-dire avec une augmentation du caractère acide d'un fluide d'extraction. Ces résultats aux tests TSSG démontrent que d'importantes quantités de Pb et de Cu peuvent être transférées dans l'organisme humain via l'estomac si des particules fines du sol des buttes

d'arrêt étaient absorbées par le personnel. Il faut donc que des précautions soient prises à cet effet lors de la manipulation de ces sols, tel que l'utilisation de masques adéquats.

3.5 Caractérisation de l'eau de la zone non-saturée et de l'eau des puits situés à proximité de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

3.5.1 Caractérisation de l'eau de la zone non-saturée

Les Figures 3.4 à 3.8 montrent le niveau d'infiltration et les teneurs en métaux dans les eaux des différents lysimètres pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012.

Les résultats montrent que dans tous les cas, les concentrations en Cu et en Zn sont systématiquement inférieures aux critères pour l'eau potable (1 000 µg/L pour Cu et 5 000 µg/L pour Zn) depuis le début du suivi de la qualité de l'eau et ce, à toutes les profondeurs.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.6, les concentrations de Cu et de Zn ne diminuent pas avec la profondeur et ne semblent pas influencées par la quantité d'eau infiltrée. De plus, les concentrations n'ont pas diminué avec le reprofilage de la butte en octobre 2009.

La majorité des concentrations en Pb depuis le reprofilage de la butte sont inférieures à la limite de détection de l'appareil bien que pour certains échantillons les concentrations en Pb dépassent la limite acceptable de 10 µg Pb/L et ce, même en profondeur. Les concentrations en Pb obtenues à 1,5 m de profondeur dans la pente sont plus élevées que les concentrations obtenues à 0,75 m de profondeur.

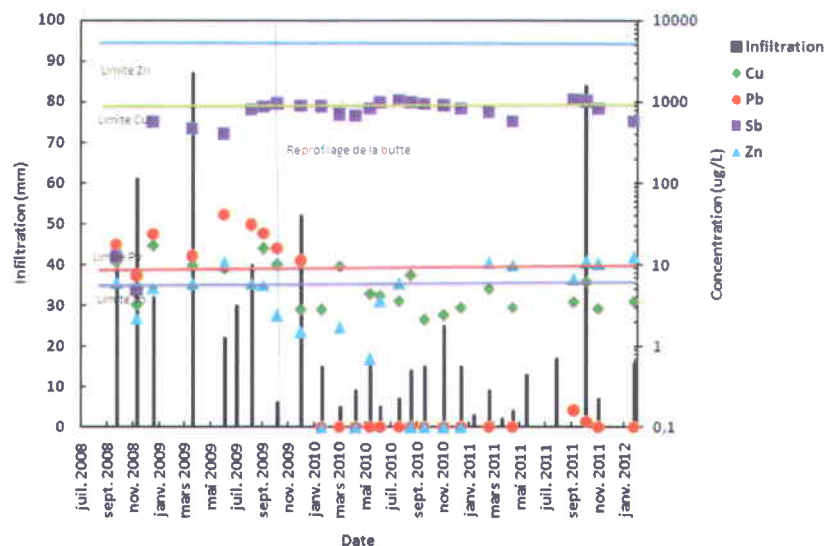


Figure 3.4 Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé dans la pente à 0,55 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012

Les concentrations en Pb dans l'eau des lysimètres sont beaucoup plus faibles que les concentrations en Sb trouvées même si le Pb est présent en plus grande concentration dans le sol. En fait, le pH du sol joue un rôle important dans la solubilité du Pb dans les sols de champs de tir (Lin 1996; Ma *et al.* 2007). Plus il est élevé, plus la solubilité du Pb est diminuée (Ma *et al.* 2007; Zimdahl et Skogerboe 1977). Comme les sols à l'étude sont plutôt neutres il est normal de retrouver de faibles concentrations de Pb dans l'eau des lysimètres. De plus, les travaux de Ma *et al.* (2007) ont montré que la matière organique joue un rôle encore plus important que le pH dans la transformation du Pb métallique. La transformation du Pb métallique en Pb-minéraux réactif est minimale en l'absence de matière organique.

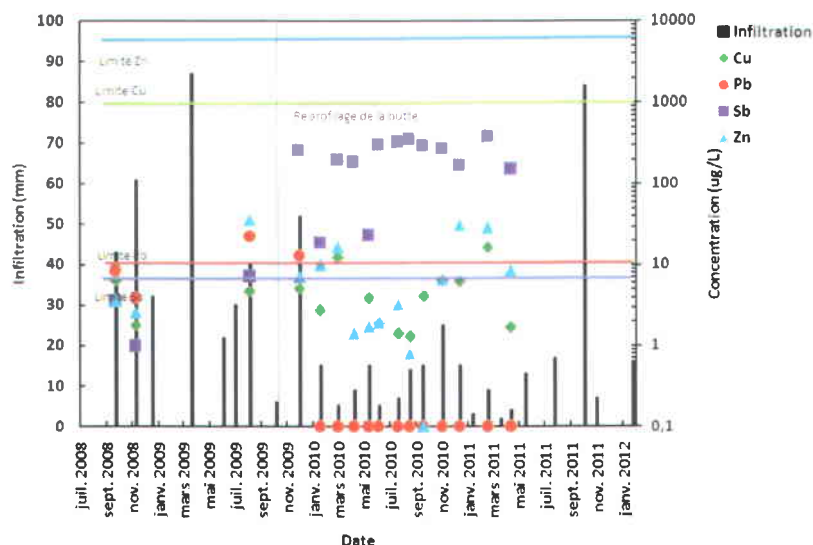


Figure 3.5 Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé dans la pente à 0,75 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012

C'est le Sb qui est présent en concentrations les plus élevées dans les eaux des lysimètres. Les concentrations atteignent souvent 900 µg Sb/L. Ces concentrations dépassent largement les limites admissibles de 6 µg Sb/L pour tous les lysimètres sauf pour le lysimètre situé à 1,5 m de profondeur où les concentrations ne dépassent pas la limite de détection ce qui laisse supposer que le Sb dans l'eau sous forme SbO_3^- précipiterait avec le Fe présent sous forme FeSbO_4 . Ces concentrations élevées en Sb dans l'eau des lysimètres sont en accord avec les travaux de Johnson *et al.* (2005) qui ont conclu que le relargage de Sb à partir de balles est significatif et considérablement plus élevé que pour les autres éléments.

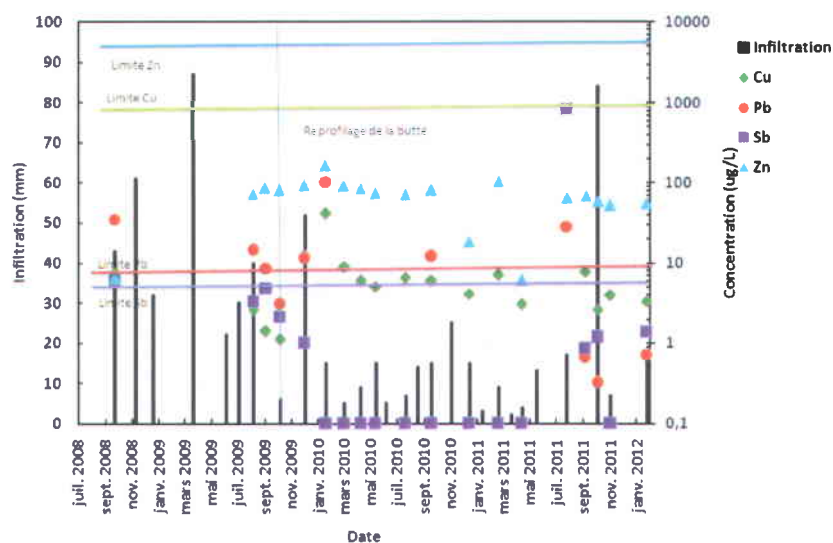


Figure 3.6 Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé dans la pente à 1,5 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012

Les mécanismes contrôlant la mobilité de Sb dans les sols de champs de tir doivent donc être étudiés plus en détails. On peut voir sur les Figures 3.4 à 3.8 qu'il n'y a pas de diminution de la concentration en Sb depuis le reprofilage de la butte de tir. Tous ces résultats montrent que Cu, Pb et Zn se déplacent dans l'eau jusqu'à une profondeur de 1,5 m sans problème alors que le Sb, bien qu'il soit présent en concentration plus grande que les autres métaux, est absent à 1,5 m de profondeur.

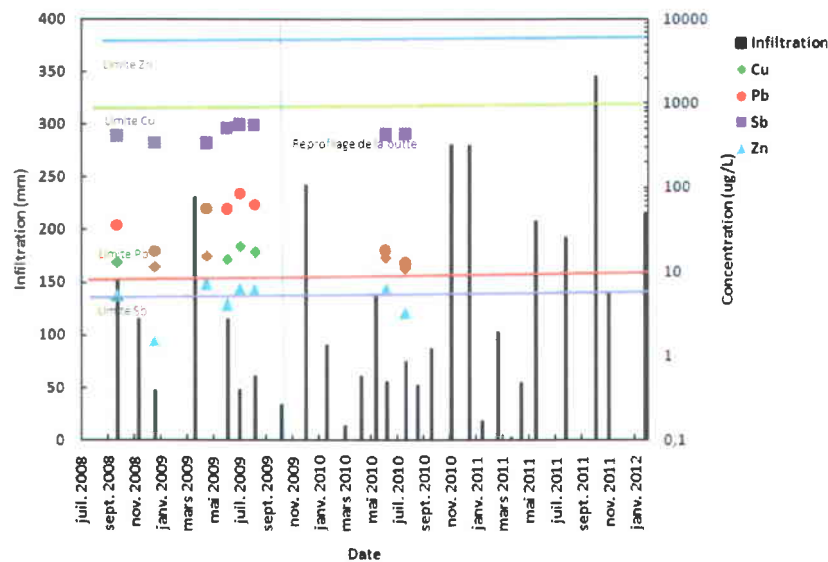


Figure 3.7 Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé au pied de la pente à 0,3 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012

La Figure 3.9 montre les concentrations moyennes ($\mu\text{g/L}$) dans l'eau des lysimètres situés dans la pente de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avant et après le reprofilage de la butte, en fonction de la profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012. On remarque d'abord que pour le Cu, les concentrations en surface ont diminué suite au reprofilage de la butte alors qu'elles sont restées semblable à 0,75 m de profondeur et qu'elles sont très légèrement plus élevées à 1,5 m de profondeur. Le reprofilage de la butte a donc eu l'effet escompté en réduisant les concentrations de Cu qui n'étaient pourtant pas problématiques avant le reprofilage.

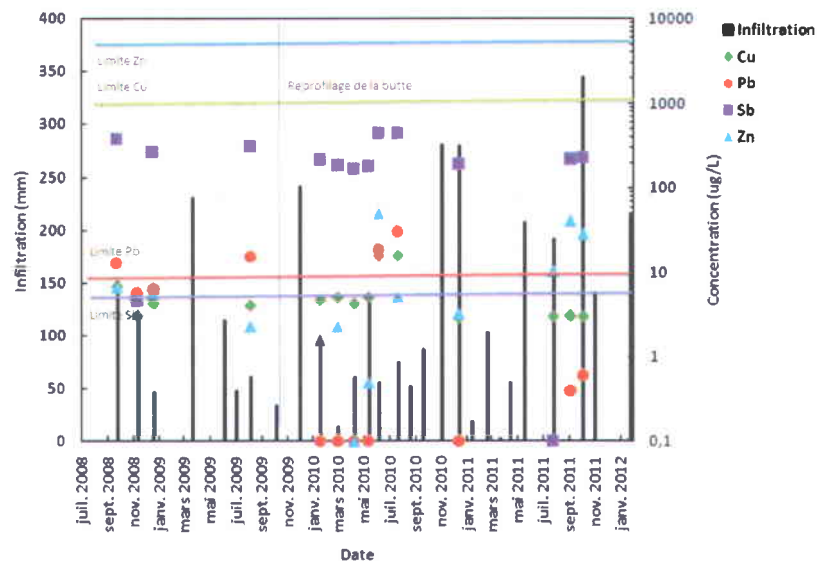


Figure 3.8 Niveau d'infiltration et teneurs en métaux dans les eaux du lysimètre situé au pied de la pente à 0,75 m de profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012

Pour le Pb, on note une diminution significative des concentrations en surface et en profondeur des sols suite au reprofilage de la butte. Les concentrations mesurées suite au reprofilage se situent toutes sous la limite acceptable pour l'eau potable de 10 µg Pb/L. En ce qui concerne le Sb, on peut voir que les concentrations en surface sont légèrement supérieures suite au reprofilage qu'avant. Ceci indique que le Sb, comparativement aux autres métaux, est rapidement lixivié lorsqu'il s'accumule dans le sol. Les concentrations en Sb sont aussi beaucoup plus élevées à 0,75 et 1,5 m de profondeur suite au reprofilage ce qui laisse supposer que, lorsqu'il est présent dans l'eau, le Sb, prend un certain temps avant de précipiter avec le Fe.

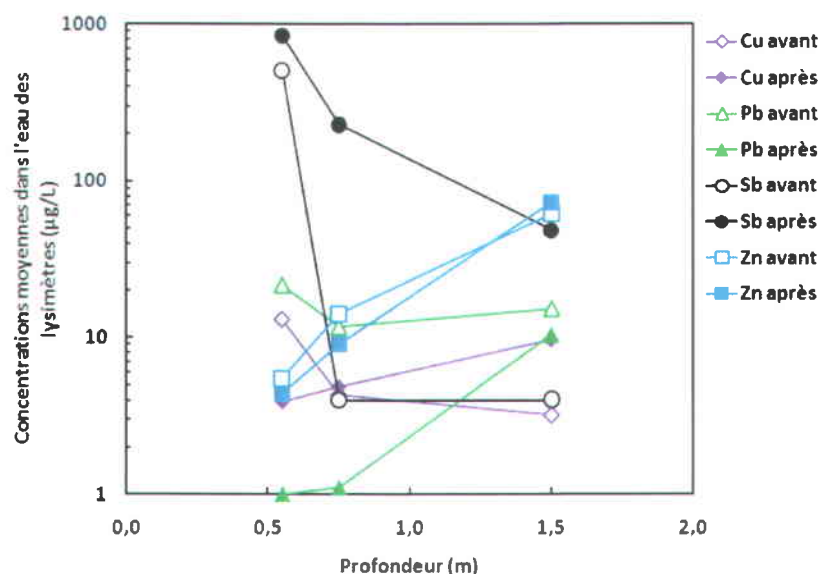


Figure 3.9 Concentrations moyennes ($\mu\text{g/L}$) dans l'eau des lysimètres situés dans la pente de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avant et après le reprofilage de la butte, en fonction de la profondeur, pour la période 1 juillet 2008 au 25 janvier 2012

Le Zn, quant à lui, est présent en plus fortes concentrations en profondeur avant et après le reprofilage de la butte. Ce résultat n'est pas étonnant puisque celui-ci est supposé être le plus mobile des quatre métaux dans les sols. Les concentrations avant et après le reprofilage sont similaires et ne sont pas problématiques.

Le Tableau 3.10 montre les concentrations en métaux présents dans l'eau des lysimètres à succion placés à 2, 4 et 7 m de profondeur et échantillonnés entre octobre 2009 et janvier 2012. Si on compare d'abord les concentrations obtenues pour le lysimètre situé à 2 m de profondeur aux différentes dates d'échantillonnage, on peut remarquer que les concentrations en Pb et Sb sont très faibles et se situent sous $10 \mu\text{g/L}$. Pour le Cu les concentrations varient

entre 8,6 et 18,2 µg/L. C'est pour le Zn que les concentrations sont les plus élevées avec 743 µg/L, en avril 2010. Lorsque l'on compare les concentrations en fonction de la profondeur, on constate que pour le Cu la concentration diminue à 4 m de profondeur pour ensuite augmenter à une valeur comparable à celle enregistrée à 2 m de profondeur. Pour le Pb, la concentration diminue à 4 m puis encore un peu à 7 m de profondeur. La concentration en Sb, pour sa part, augmente légèrement à 4 m de profondeur pour ensuite diminuer sous une valeur < 1 µg/L, à 7 m de profondeur. Les concentrations en Zn passent de 400 µg/L à 2 m à 15,1 µg/L à 4 m et finalement, à 51,6 µg/L à 7 m de profondeur. L'interprétation de ces résultats en fonction de la profondeur demeure discutable puisque les variations saisonnières peuvent faire varier les valeurs obtenues. De plus, le nombre de données étant limité, il est plutôt difficile de tirer des conclusions en ce qui concerne la présence de métaux dans l'eau à plus de 2 m de profondeur.

Tableau 3.10 Concentrations (µg/L) en Cu, Pb, Sb et Zn dans l'eau des lysimètres à succion de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, placés à 2, 4 et 7 m de profondeur et échantillonnés entre octobre 2009 et janvier 2012

Date d'échantillonnage	Lysimètre succion 2 (µg/L)				Lysimètre succion 4 (µg/L)				Lysimètre succion 7 (µg/L)			
	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn
3 mars 2010	18,2	4	6	74,6	-	-	-	-	-	-	-	-
15 avril 2010	13	< 3	< 10	743	-	-	-	-	-	-	-	-
13 mai 2010	8,6	4	7,7	382	2,6	< 1	10,3	15,1	-	-	-	-
27 juillet 2011	-	-	-	-	-	-	-	-	8,3	0,47	0,25	51,6
Concentrations moyennes	13,3	4	6,9	400	na	na	na	na	na	na	na	na

C'est le test SPLP qui représente le plus ce qui se passe dans les champs de tir. Malgré ce fait, on constate que les concentrations en Cu, Pb et Zn dans l'eau des lysimètres sont de 10 à 100 fois inférieures aux concentrations prédites par le test SPLP. De plus, d'après les résultats de ce test, le Cu et le Pb devraient être plus fortement solubilisés que le Sb alors que c'est celui-ci que l'on retrouve en concentrations plus élevées dans l'eau des lysimètres situés en surface.

Si on veut prédire les concentrations en métaux dans l'eau de la zone vadose, il serait donc très important de considérer certains autres paramètres tels que la présence de matières organiques, d'argile et d'oxydes de Fe, Al ou Mn, qui peuvent adsorber les métaux présents dans le sol. La CEC et la surface spécifique sont aussi de bons indicateurs de la quantité de cations pouvant être adsorbés.

Pour le Pb, il est important de considérer également la quantité de carbone inorganique formant principalement des carbonates car selon Spuller *et al.* (2007) la principale voie de mobilisation du Pb dans les champs de tir est la dissolution et l'oxydation du Pb métallique pour former des carbonates de Pb et/ou des sulphates. Des produits de solubilité de $\log K_{ps} = -12,80$ pour $PbCO_3$ et $\log K_{ps} = -7,79$ pour $PbSO_4$ ont été rapportés (Cao *et al.* 2003 ; Cao *et al.* 2005).

Les oxy/hydroxydes de Fe ont été identifiés comme étant très importants dans la sorption du Sb dans les sols. De plus, la formation de minéraux secondaires comme $Ca(Sb(OH)_6^-)_2$ ou $Pb(Sb(OH)_6^-)_2$ avec des produits de solubilité ($\log K_{ps}$) de -12.55 et -11.02, respectivement, peuvent contrôler la mobilité de Sb (Johnson *et al.* 2005). Il faut aussi tenir compte du fait, comme il a été mentionné précédemment, que le Sb est plus soluble à pH neutre que les autres

métaux à l'étude. Aussi, la présence de Fe dans l'eau permet la précipitation de Sb sous forme de FeSbO_4 .

3.5.2 Caractérisation de l'eau des puits à proximité de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Le Tableau 3.11 montre les concentrations en Cu, Pb, Sb et Zn dans l'eau de trois puits situés près de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère pour différentes dates d'échantillonnage alors que la Figure 3.10 représente une carte de localisation des puits pour le site de tir. On peut voir sur cette figure que le puits PO-242-7 est situé en amont de la butte d'arrêt et est donc moins susceptible de présenter des concentrations en métaux élevées. Le puits PO-243-7 est pour sa part situé devant la butte de tir, en aval et est donc le plus susceptible de présenter des concentrations élevées de métaux alors que le puits PO-249-9 est situé derrière la butte, en aval.

Tableau 3.11 Concentrations (ug/L) en Cu, Pb, Sb et Zn dans l'eau de trois puits, situés près de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

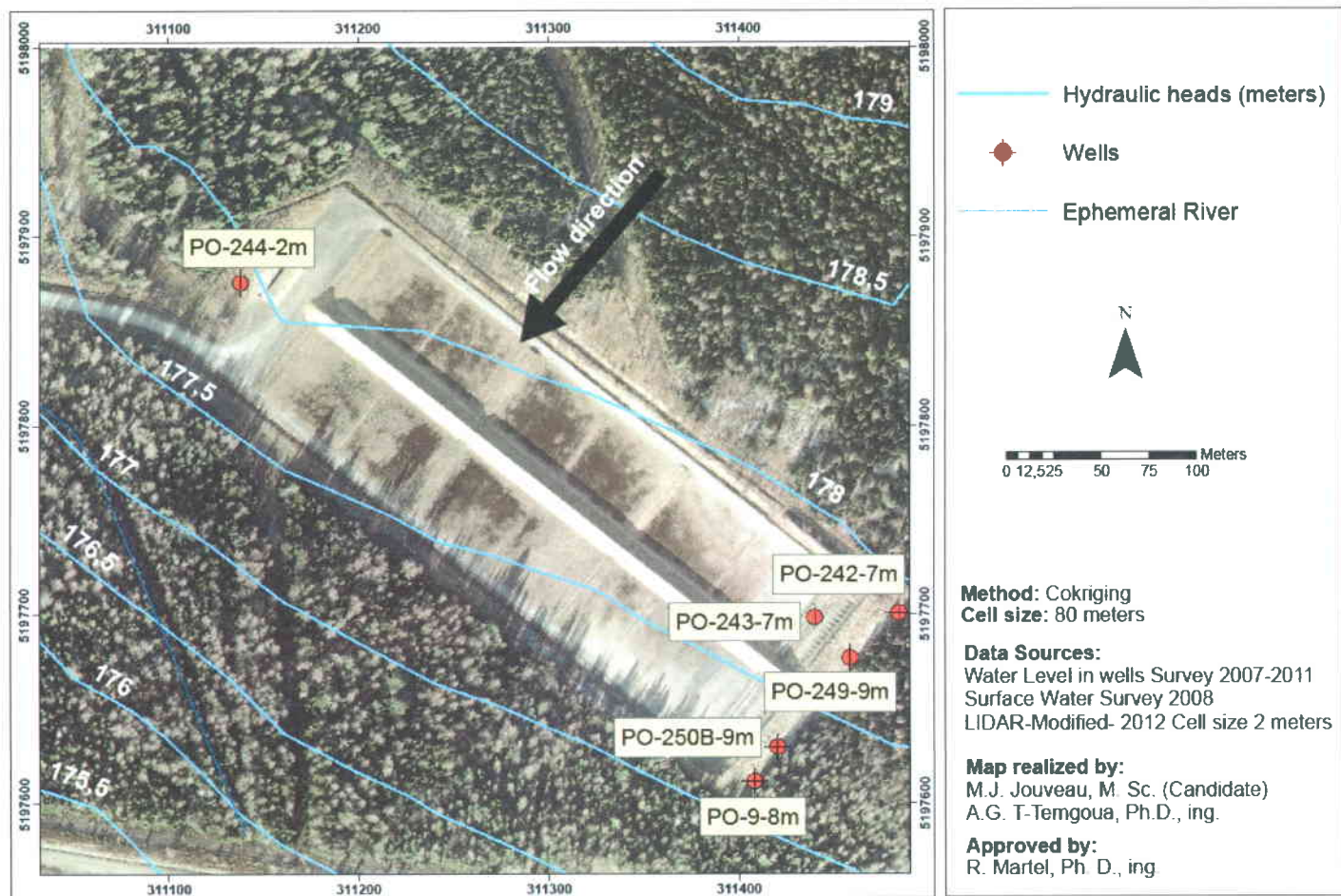
Puits et date d'échantillonnage	Cu ug/L	Pb ug/L	Sb ug/L	Zn ug/L
PO-242-8m 16/4/9	1,1	2,5	2,0	1,3
PO-243-7m 16/4/9	2,0	5,3	1,5	1,0
PO-249-9m 16/4/9	1,4	2,0	1,5	1,0
PO-242-8m 5/9/9	1,1	1,9	1,0	1,0
PO-243-7m 5/9/9	2,0	12,4	2,1	2,5
PO-249-9m 5/9/9	2,6	9,6	2,1	2,3
PO-249-9m 4/9/10	< 0,8	< 0,1	< 0,1	4,1
PO-242-7m 9/7/11	< 0,9	< 3,0	< 8,0	1,5
PO-243-7m 17/7/11	0,8	3,5	0,1	1,2
PO-249-9m 9/7/11	< 0,9	< 3,0	< 8,0	2,4

Lors de l'échantillonnage d'avril 2009, les concentrations mesurées dans les échantillons d'eau des trois puits respectaient, pour les quatre métaux, les quantités maximales permises pour l'eau potable.

Les concentrations en Cu, mesurées en septembre 2009, sont toutes très faibles et montrent une légère augmentation de la concentration entre le mois d'avril et de septembre, pour le puits PO-249 seulement. En septembre 2010, suite au reprofilage de la butte la concentration en Cu pour le puits PO-249 est indétectable. Presque deux ans après le reprofilage de la butte, en juillet 2011, les concentrations en Cu sont indétectables pour les puits PO-242 et PO-249 alors qu'elles ont diminué pour le puits PO-243. Les concentrations en Pb ont augmenté pour les puits PO-243 et PO-249 pour atteindre des valeurs se situant près de 10 µg Pb/L, la limite acceptable pour l'eau potable, entre les mois d'avril et de septembre 2009. En septembre 2010, suite au reprofilage de la butte, la concentration en Pb pour le puits PO-249 se situe sous la limite de détection. Presque un an plus tard, en juillet 2011, les concentrations en Pb, pour les trois puits, ont diminué et se situent sous la limite acceptable. En ce qui concerne le Sb, les concentrations ont légèrement augmenté entre les mois d'avril et de septembre 2009, pour les puits PO-243 et PO-249. Pour le puits PO-249, la concentration en Sb mesurée en septembre 2010 indique une baisse importante des concentrations suite au reprofilage. En juillet 2011, la concentration en Sb était de 0,1 µg Sb/L pour PO-243 indiquant une baisse des concentrations en Sb. Par contre, pour les puits PO-242 et PO-249 la limite de détection de 8 µg/L ne permet pas de statuer sur la qualité de l'eau de ces puits. Pour les concentrations en Zn, elles augmentent légèrement pour la période située entre les mois d'avril

et de septembre 2009, pour les trois puits échantillonnés. Suite au reprofilage de la butte, seule la concentration en Zn pour le puits PO-243 a diminué.

Ces résultats montrent que les concentrations, pour Cu, Pb et Sb, ont diminué deux ans après le reprofilage de la butte de tir, même s'il y a eu accumulation de métaux dans le sol pendant cette période.



Map: Famagusta/Nicosie - Small Arms Firing Range

Figure 3.10 Carte piézométrique de localisation des puits situés à proximité de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère (haut) à l'étude

4 TRAITEMENT PAR LIXIVIATION CHIMIQUE ET MODÉLISATION

4.1 Sélection des réactifs de lixiviation

Afin de sélectionner le réactif de lixiviation le plus efficace, il est d'abord important de bien comprendre les paramètres pouvant limiter l'applicabilité et l'efficacité des procédés de lixiviation chimique. Ces facteurs comprennent notamment:

- Un pourcentage élevé d'argile ou de silt;
- Un pourcentage élevé de matière organique;
- Une grande concentration de Fe et Ca;
- Une capacité tampon du sol élevée;
- Une contamination mixte de métaux anioniques et cationiques;
- Un haut degré d'hétérogénéité du sol;
- Les métaux associés avec la fraction résiduelle du sol ou présents sous forme particulière (Dermont *et al.* 2008b).

L'enlèvement des métaux est réalisé plus facilement lorsque le contenu en matière organique est faible. La matière organique du sol peut être d'origine humique ou non humique. Les substances organiques d'origine humique de poids moléculaire élevé ont une forte affinité pour les métaux et forment des complexes insolubles avec ceux-ci. Liés ainsi aux substances humiques, les métaux ne peuvent pas être facilement ionisés par un environnement acide. Il en résulte une faible efficacité d'enlèvement des métaux lorsqu'une solution acide est utilisée durant le processus de lixiviation. Par contre, les complexes métaux-substances humiques

peuvent être brisés et les métaux extraits par l'action d'un ligand fort tel que l'EDTA (Abumaizar et Khan 1996).

Aussi, les cations des éléments majeurs tels que Fe et Ca peuvent interférer avec le processus de chélation (Finžgar et Leštan 2007; Papassiopi *et al.* 1999). Le processus de lixiviation acide peut, pour sa part, être diminué par une forte capacité tampon du sol (Tejowulan et Hendershot 1998).

De plus, l'efficacité d'enlèvement dépend du type de métal à extraire et la valence de l'élément. De façon générale, l'extractabilité de la plupart des métaux cationiques (Cd, Cu, Pb et Zn) augmente lorsque le pH de la solution diminue. En fait, à de faibles pH, l'adsorption des métaux cationiques au sol diminue et la dissolution des composés métalliques augmente. D'un autre côté, la solubilité des anions du métalloïde As augmente lorsque le pH augmente (Ko *et al.* 2005).

Il est aussi important de mentionner ici que les métaux contenus dans la fraction résiduelle des sols sont pratiquement insolubles. En fait, Tessier *et al.* (1979) ont appliqué une extraction sélective pour les métaux contenus dans les sols. Ils ont déterminé cinq fractions principales : les métaux échangeables, les métaux liés aux carbonates, les métaux liés aux oxydes de Fe et Mn, les métaux liés à la matière organique et les métaux contenus dans la fraction résiduelle. La fraction échangeable est la première à être mise en solution. La fraction de métaux liés aux carbonates est considérée comme soluble et inclut les métaux liés aux carbonates, phosphates, sulphates et nitrates. Dans la fraction des métaux liés aux oxydes de Fe et Mn et celle des métaux liés à la matière organique, des liens covalents et des complexes

avec la matière organique, retiennent les métaux plus fortement. La solubilité des métaux contenus dans ces deux fractions est moindre que celles des fractions échangeable et liée aux carbonates. La fraction résiduelle est, quant à elle, liée fortement aux minéraux du sol et presque totalement insoluble.

Mercier *et al.* (2002b) ont aussi fait mention du fait que lorsque les métaux ne sont pas adsorbés au sol, l'efficacité d'enlèvement dépend de la solubilité des composés métalliques dans la solution de lavage qui elle, est gouvernée par les valeurs de produit de solubilité (K_{ps}). En général, le traitement des formes particulières de métaux est plus difficile comparé aux formes ioniques adsorbées.

La lixiviation acide est une technologie ayant déjà fait ses preuves dans le traitement des sols, sédiments et boues d'épuration contaminés par les métaux. Le pH de la solution de lavage joue un rôle significatif dans l'extractabilité des métaux lourds à partir de sols. Plusieurs mécanismes contribuent à l'extraction des métaux à partir de sols en utilisant une solution acide, soit : la désorption des cations métalliques via l'échange d'ions, la dissolution des composés métalliques et la dissolution des composantes minérales du sol (Fe-Mn oxydes) qui contiennent les contaminants métalliques (Kuo *et al.* 2006; Neale *et al.* 1997; Tampouris *et al.* 2001). À de faibles pH, les protons (H^+) ajoutés peuvent réagir avec les sites de surface des sols (les silicates des minéraux et/ou les groupes fonctionnels de surface incluant Al-OH, Fe-OH et COOH) et favoriser la désorption des cations métalliques qui sont transférés dans la solution de lavage (Kuo *et al.* 2006).

La lixiviation acide peut impliquer des acides inorganiques forts comme HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ ou des acides organiques comme CH₃COOH. Ko *et al.* (2006) ont montré que l'extraction de Zn et Ni est similaire avec l'utilisation de HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄ alors que l'extraction de As est plus élevée avec l'utilisation de H₂SO₄ et H₃PO₄ comparé au HCl. En fait, l'utilisation de H₂SO₄ et H₃PO₄, qui implique des anions compétitifs (PO₄⁻³ ou SO₄⁻²) peut diminuer la ré-adsorption des espèces anioniques de As sur la surface des sols (Jackson et Miller 2000; Ko *et al.* 2005).

Plusieurs auteurs ont étudié l'utilisation d'une solution acide de sels chlorés en concentration élevée (>1M) pour enlever des concentrations élevées de Pb dans les sols. À de fortes concentrations, les ions chlorures forment des chloro-complexes solubles avec le Pb⁺² comme l'illustre les équations suivantes:



De plus, en fortes concentrations, les cations Na^+ provenant d'une solution concentrée de NaCl peuvent jouer un rôle significatif dans l'extraction du Pb via l'échange d'ions (Nedwed et Clifford 2000).

Une autre approche pour l'extraction des métaux à partir de sols contaminés est l'utilisation d'agent chélatant comme l'EDTA qui forme des complexes solubles stables avec les métaux. L'avantage principal de l'utilisation d'agents chélatants comparé à l'utilisation d'acides forts, c'est que les agents chélatants causent moins de destruction de la structure du sol. Malgré ce fait, l'EDTA présente deux principaux désavantages en comparaison aux acides forts. En fait, il coûte plus cher et peut causer un problème environnemental lorsqu'il n'est pas recyclé ou détruit car il est moins biodégradable (Lim *et al.* 2004; 2005).

L'EDTA est reconnu comme étant l'agent chélatant synthétique le plus efficace pour enlever les métaux (spécialement Cu, Cd, Pb et Zn) des sols et ce, pour trois raisons. Premièrement, l'EDTA possède une forte habileté chélatante pour les métaux cationiques. Deuxièmement, la lixiviation avec l'EDTA permet de traiter une grande variété de types de sols. Troisièmement, l'EDTA peut être récupéré et réutilisé (Di Palma et Ferrantelli 2005; Sun *et al.* 2001). La lixiviation efficace de métaux cationiques liés au sol, à l'aide d'EDTA, a été démontrée souvent par différents travaux de recherche mais, d'un autre côté, l'EDTA apparaît comme inefficace pour l'extraction de métaux sous formes anioniques comme As (Papassiopi *et al.* 1999; Theodoratos *et al.* 2000). De façon générale, l'EDTA est efficace dans l'enlèvement des cations métalliques de la fraction échangeable, liée aux carbonates et liée à la matière organique, alors qu'il est moins efficace dans l'extraction des métaux liés aux oxydes de Fe-Mn (Papassiopi *et al.* 1999).

L'utilisation d'agents oxydants tel le H_2O_2 est une autre option qui permet de favoriser la solubilisation des métaux car les réactions d'oxydation/réduction peuvent convertir les métaux en des formes plus solubles.

Afin de sélectionner le réactif de lixiviation le plus efficace, des essais de lixiviation ont été réalisés à l'aide de 20 g de sols (fraction $<125\ \mu\text{m}$), 1M de différentes solutions (CH_3COOH , HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ et EDTA) et de l'eau dans un volume total de 200 mL. Les résultats exprimés en pourcentage de solubilisation pour les différents métaux sont présentés à la Figure 4.1.

En ce qui concerne le CH_3COOH , des pourcentages de solubilisation de près de 60% furent atteints avec le Cu et le Pb alors que pour le Zn un pourcentage de près de 50% fut atteint. Ces résultats sont comparables aux résultats disponibles dans la littérature. Peters (1999) a obtenu 45% de solubilisation pour le Pb à partir de sols contaminés avec une concentration de 1M de CH_3COOH . Pour leur part, Mercier *et al.* (2002b) ont mesuré 35 à 58% de solubilisation pour Pb, 23 à 77% pour Cu et 62 à 73% pour Zn avec une solution de HCl et de CH_3COOH . Pour le Sb, le faible taux de solubilisation obtenu ($<5\%$), peut être expliqué par le fait qu'il se retrouve sous forme anionique (SbO_3^-) dans la solution et que, comme il a été mentionné précédemment, des anions comme SO_4^{2-} doivent être présents pour compétitionner sur les sites d'adsorption afin d'éviter la ré-adsorption du Sb sur les sols.

Le HCl a permis la solubilisation de près de 85% du Cu et de près de 73% du Zn ce qui est plus élevé que pour le CH_3COOH . Ortega *et al.* (2008) ont aussi obtenu des pourcentages de solubilisation plus élevés pour le Cu (64%) que pour le Zn (38%) avec du HCl , à pH 2.

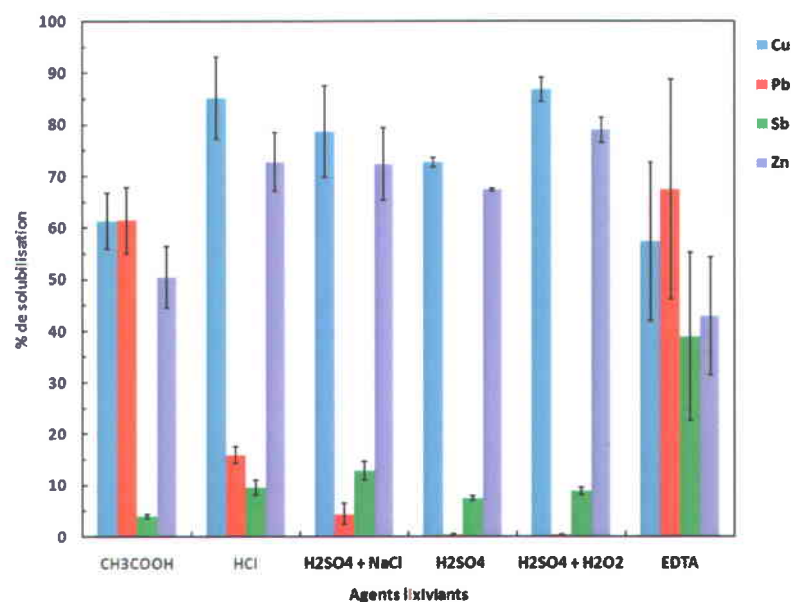
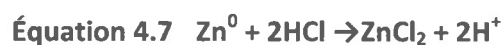
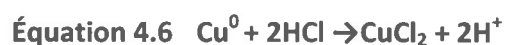
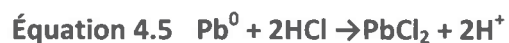


Figure 4.1 Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (DP = 10%, T= 20°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec une concentration de 1M de différentes solutions d'extraction

Leurs résultats plus faibles peuvent s'expliquer par un pH légèrement plus élevé qui n'aurait pas favorisé autant la solubilisation de ces métaux. Le pourcentage de solubilisation du Pb obtenu dans la présente étude avec 1M de HCl est faible comparé aux résultats obtenus par Ortega *et al.* (2008), (88% de solubilisation à pH 2) et ceux obtenus par Peters (1999), (89% de solubilisation avec 1M). Ceci s'explique par le fait que le Pb contenu dans les sols de champs de tir se retrouve sous forme particulaire et sous forme de carbonates. La solubilité du Pb présent sous forme particulaire dépend du K_{ps} comme il a été mentionné précédemment. Le Tableau 4.1 montre les valeurs de K_{ps} pour $CuCl_2$, $PbCl_2$ et $ZnCl_2$ formés avec le HCl (Équations

4.5 à 4.7). On peut voir sur ce tableau que le K_{ps} de $PbCl_2$ est beaucoup plus élevé (moins soluble) que pour le $CuCl_2$ et le $ZnCl_2$.



Tout comme pour le CH_3COOH , avec le HCl , le pourcentage de solubilisation du Sb est relativement faible (<10%). Ce résultat s'explique de la même façon, c'est-à-dire que le HCl ne fourni pas d'espèces anioniques comme les SO_4^{-2} pouvant compétitionner avec le Sb sur les sites d'adsorption et n'empêche donc pas la ré-adsorption du Sb sur les sols.

Tableau 4.1 Valeurs de K_{ps} pour Cu , Pb et Zn en fonction de Cl_2 , SO_4 et CO_3 données par le logiciel Mineql+

Métaux	Cl_2	SO_4	CO_3
Cu	-6,26	-2,94	11,50
Pb	4,78	7,79	13,13
Zn	-7,05	-3,93	10,00

Avec le H_2SO_4 on peut voir que les pourcentages de solubilisation obtenus pour le Cu et le Zn sont légèrement plus faibles qu'avec le HCl. Ces résultats concordent avec les travaux de Tokunaga *et al.* (2005) qui ont trouvé des pourcentages de solubilisation de 60 à 75% pour Cu et de 65 à 85% pour le Zn en utilisant une concentration de 0,1M de H_2SO_4 lors du traitement de sols contaminés. La solubilisation du Pb était faible tout comme c'était le cas pour les travaux de Tokunaga *et al.* (2005) qui ont observé entre 10 et 20% de solubilisation du Pb. Ce faible pourcentage s'explique par la formation de complexes insolubles (PbSO_4) (Tableau 4.1) formés en présence de Pb métallique, de PbCO_3 , les deux formes principales de Pb trouvées dans les sols de champs de tir et de H_2SO_4 , comme on peut voir avec les Équations 4.8 à 4.10.



Le pourcentage de solubilisation obtenu pour Sb est aussi très faible (<10%) mais est comparable au résultat obtenu pour le HCl et supérieur au résultat obtenu avec le CH_3COOH . Tokunaga *et al.* (2005) ont observé des pourcentages de solubilisation variant de 10 à 15%, avec une concentration de 0,1M de H_2SO_4 pour Sb, ce qui était un pourcentage de solubilisation

supérieur aux autres solutions utilisées (HCl, HNO₃, citrate, tartrate, EDTA, DTPA) comme on pouvait le prédire théoriquement. On peut quand même expliquer ce faible résultat par le fait que le Sb provenant des sols de champs de tir est lié au Pb sous forme d'alliage où le Pb représente environ 97% de cet alliage. Donc, pour solubiliser le Sb, il faut solubiliser le Pb qui n'est presque pas solubilisé dû à la formation de sulfates de Pb insolubles.

Avec le H₂SO₄ 1M + NaCl 1M des pourcentages de solubilisation similaires à ceux obtenus avec le HCl ont été obtenus (Cu=77% et Zn=73%), sauf pour le Pb (<5%) où le résultat est inférieur à celui obtenu avec le HCl (10%). Djedidi *et al.* (2005) ont aussi observé des résultats similaires en comparant le HCl et le H₂SO₄ 1M + NaCl 5,5M. Ils ont obtenu un pourcentage de solubilisation de près de 65% pour Pb. La différence majeure entre leurs travaux et la présente étude est que la concentration de NaCl utilisée par Djedidi était de 5,5M, alors que dans le présent cas, celle-ci était seulement de 1M. Ils ont d'ailleurs montré qu'une forte concentration de NaCl était nécessaire pour solubiliser le Pb. Comme il a été fait mention précédemment, les ions Cl⁻ provenant du NaCl (Équation 4.11) et le Pb forment des chloro-complexes solubles qui augmentent ainsi la solubilisation du Pb. Par ailleurs, les Na⁺ provenant du NaCl (Équation 4.11) permettent aussi une plus forte solubilisation du Pb via l'échange d'ions.



Ortega *et al.* (2008) ont aussi utilisé une forte concentration de NaCl (6M) avec le H_2SO_4 , à pH 2 et obtiennent des pourcentages de solubilisation de 99% pour Pb et 98% pour Cu. Ces résultats montrent donc qu'avec une concentration plus élevée de NaCl, il serait possible d'obtenir un plus fort pourcentage de solubilisation du Pb et du Sb, lié au plomb sous forme d'alliage car, théoriquement, rien n'empêcherait une plus forte solubilisation du Sb en même temps que le Pb.

Les pourcentages de solubilisation les plus élevés pour le Cu (87%) et le Zn (80%) ont été mesurés avec l'utilisation de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Par contre, tout comme avec les autres essais réalisés à l'aide de H_2SO_4 , les pourcentages de solubilisation du Pb et du Sb sont presque nuls suite à la formation de sulfates de Pb insolubles.

L'EDTA s'est montré être l'agent d'extraction le plus efficace pour la solubilisation du Pb (65%). Par contre, si on compare ce résultat avec ceux présentés dans la littérature on s'aperçoit qu'avec des concentrations variant de 0,08 à 0,1M, plusieurs auteurs obtiennent des pourcentages de solubilisation de plus de 90% pour Pb (Lo et Yang 1999; Neale *et al.* 1997; Peters 1999). Ce rendement plus faible peut s'expliquer par le fait que l'EDTA est beaucoup moins efficace pour solubiliser les métaux du sol liés aux oxydes de Fe, Mn et Al, présents en fortes concentrations dans les sols ou pour solubiliser les métaux présents sous forme particulaire. De plus, on pourrait supposer qu'une quantité plus importante de Zn par rapport au Pb est associée à ces oxydes ou est présent sous forme particulaire étant donné le fait qu'un pourcentage de solubilisation plus faible a été obtenu pour le Zn. Lee et Kao (2004) ont noté des pourcentages de solubilisation similaires de près de 90% pour Cu, Zn et Pb, avec une concentration de 0,1M, alors que Sun *et al.* (2001) ont aussi montré que l'efficacité de

solubilisation était la même pour Cu, Cd, Pb et Zn avec la même concentration d'EDTA. Comme il a été mentionné précédemment, théoriquement, l'EDTA n'est pas efficace pour l'enlèvement des formes anioniques d'As et de Sb mais il a été observé néanmoins près de 40% de solubilisation du Sb. Cela serait dû au fait que le Sb est fortement lié au Pb sous forme d'alliage. En fait, en solubilisant le Pb, on solubilise également le Sb.

Parmi les conditions les plus efficaces, la combinaison $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ semble se démarquer en tenant compte du fait qu'il aurait été possible d'obtenir des pourcentages de solubilisation du Pb et du Sb beaucoup plus élevés avec une concentration plus élevée de NaCl comme il a été démontré dans la littérature. L'EDTA n'est pas retenu comme solution puisque son coût est très élevé. Une autre solution efficace aurait pu être une combinaison de H_2SO_4 , de H_2O_2 et de NaCl. Il a donc été décidé que le $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ serait la combinaison d'extractants qui serait utilisée pour l'ensemble des essais subséquents.

4.2 Détermination de la concentration optimale d'acide sulfurique et de NaCl

Différents tests de lixiviation ont été réalisés sous différentes conditions avec une concentration de H_2SO_4 variant de 0 à 1M et une concentration de NaCl variant de 0 à 5M. Le pourcentage de pulpe de départ était de 10% et le temps de réaction de 24 h. Les résultats de ces tests sont présentés au Tableau 4.2 en termes de pourcentage de solubilisation. On remarque d'abord dans ce tableau l'effet du NaCl. En fait, on peut voir qu'avec 0M H_2SO_4 et différentes concentrations de NaCl le pourcentage de solubilisation ne dépasse pas 7,2% ce qui indique que le NaCl seul n'a pas beaucoup d'effet lors de la solubilisation des différents métaux.

Tableau 4.2 Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (DP = 10%, T = 20°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes concentrations de H₂SO₄ et de NaCl

H ₂ SO ₄ (M)	NaCl (M)	Cu	Pb	Sb	Zn
0	1	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,3	1,9 ± 0,2	0,1 ± 0,1
0	2	2,3 ± 1,4	3,4 ± 2,1	3,3 ± 0,7	0,8 ± 0,9
0	3	3,5 ± 0,3	4,8 ± 0,6	4,8 ± 0,3	2,4 ± 1,3
0	4	3,2 ± 0,5	4,7 ± 0,8	6,2 ± 1,6	1,2 ± 0,4
0	5	3,9 ± 0,2	6,0 ± 0,5	7,2 ± 0,8	3,7 ± 0,0
0,1	0	87,1 ± 6,9	0,3 ± 0,1	7,3 ± 0,1	74,8 ± 0,8
0,1	1	96,5 ± 4,8	5,5 ± 0,1	8,9 ± 0,3	79,1 ± 3,4
0,1	2	94,3 ± 4,1	29,3 ± 2,0	8,0 ± 0,7	82,3 ± 9,1
0,1	3	89,1 ± 4,4	50,1 ± 2,4	7,8 ± 0,5	75,3 ± 3,8
0,1	4	95,6 ± 6,7	99,8 ± 8,7	7,6 ± 0,4	90,0 ± 12,6
0,1	5	85,8 ± 2,9	95,8 ± 3,4	11,1 ± 0,8	77,0 ± 4,0
0,25	0	100,0 ± 6,9	0,6 ± 0,3	8,9 ± 0,4	97,0 ± 9,5
0,25	1	100,0 ± 3,6	4,2 ± 0,5	12,4 ± 1,5	93,6 ± 9,4
0,25	2	96,9 ± 2,2	31,7 ± 0,5	16,2 ± 0,5	88,8 ± 5,9
0,25	3	100,0 ± 4,1	53,7 ± 3,5	21,3 ± 2,3	91,0 ± 2,9
0,25	4	100,0 ± 1,3	100,0 ± 10,9	28,4 ± 1,7	93,7 ± 3,6
0,25	5	98,5 ± 5,0	100,0 ± 5,5	30,5 ± 1,8	87,6 ± 5,3
0,5	0	100,0 ± 3,0	1,0 ± 0,2	9,2 ± 0,4	100,0 ± 2,0
0,5	1	100,0 ± 6,4	4,6 ± 0,4	16,0 ± 0,8	97,4 ± 6,6
0,5	2	97,4 ± 7,00	28,3 ± 2,0	26,8 ± 2,5	90,2 ± 4,1
0,5	3	61,2 ± 51,5	33,0 ± 27,6	19,9 ± 16,7	55,7 ± 46,8
0,5	4	86,1 ± 4,0	82,8 ± 8,1	31,5 ± 2,0	79,1 ± 3,6
0,5	5	78,5 ± 6,9	85,9 ± 8,0	30,5 ± 2,6	71,4 ± 5,8
1,0	0	100,0 ± 7,4	0,4 ± 0,2	9,5 ± 0,6	93,3 ± 7,8
1,0	1	80,1 ± 9,3	3,7 ± 1,3	16,0 ± 1,2	74,8 ± 8,3
1,0	2	87,0 ± 3,1	23,8 ± 0,3	29,7 ± 0,9	82,1 ± 3,0
1,0	3	90,5 ± 3,1	45,4 ± 2,7	33,9 ± 2,8	84,5 ± 4,2
1,0	4	69,8 ± 19,6	64,6 ± 9,2	31,7 ± 3,7	68,6 ± 11,5
1,0	5	83,5 ± 3,0	91,4 ± 7,2	46,5 ± 1,6	78,4 ± 5,7

Dès l'ajout d'une faible concentration de H_2SO_4 (0,1M) on peut remarquer une forte solubilisation du Cu, du Pb et du Zn avec respectivement 96,5%, 99,8% et 90,0%. Pour Sb, une valeur maximale de 11,1% a été obtenue avec 0,1M H_2SO_4 . La faible valeur obtenue pour le Sb laisse supposer que le Sb solubilisé en même temps que le Pb précipiterait rapidement par la suite avec le Fe présent en solution et ce, surtout à des pH plus élevés ou avec une faible concentration d'acide. Avec 0,25M H_2SO_4 , c'est 100% de solubilisation qui fut atteint pour le Cu, soit un peu plus qu'avec 0,1M, alors que pour le Zn la valeur obtenue est semblable (97%) à celle obtenue avec 0,1M.

Pour Sb, le pourcentage de solubilisation augmente à 30,5% avec 0,25M H_2SO_4 . Cette valeur pour Sb augmente encore un peu plus à 31,5% avec une concentration de 0,5M H_2SO_4 . À cette même concentration de H_2SO_4 , 100% du Cu fut enlevé lors de la lixiviation alors que pour le Zn, c'est 100% qui sont enlevés, soit un pourcentage plus élevé qu'avec 0,25M H_2SO_4 . Avec une concentration de 1M le pourcentage de Sb enlevé était de 46,5%, soit un peu plus qu'avec des concentrations plus faibles de H_2SO_4 . Le Cu fut solubilisé à une valeur de 100% avec 1M H_2SO_4 , soit une valeur comparable à celle obtenue avec une concentration de 0,5M H_2SO_4 . La valeur de 93,3% obtenue pour le Zn est légèrement plus faible que celle qui a été obtenue avec une concentration de 0,5M H_2SO_4 . De façon générale, l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 favorise une augmentation de la solubilité des métaux, mais on observe aussi qu'avec une concentration de 0,25M H_2SO_4 on obtient des valeurs semblables qu'avec 1M H_2SO_4 pour le Cu et pour le Zn, ce qui démontre qu'une concentration de 0,25M est suffisante pour la solubilisation du Cu et du Zn. Pour Sb, une concentration de 1M H_2SO_4 semble nécessaire afin d'atteindre un pourcentage de solubilisation le plus élevé possible. Les différentes

concentrations de NaCl ne semblent pas affecter la solubilisation du Cu, alors qu'elles semblent avoir une forte influence sur Sb qui est solubilisé en plus grande quantité avec des concentrations plus élevées de NaCl. Pour le Zn, les différentes concentrations de NaCl ne semblent pas affecter le pourcentage de solubilisation.

Les concentrations optimales de H_2SO_4 et de NaCl choisies pour les différents essais de lixiviation suivants sont H_2SO_4 1M et NaCl 4M, afin d'atteindre un maximum de solubilisation.

4.3 Influence de la densité de pulpe

Les Figures 4.2 à 4.5 montrent les différents pourcentages de solubilisation obtenus après 0,5, 1, 2 et 4 h de lixiviation avec 1M H_2SO_4 et 4M NaCl à 20°C. On peut d'abord observer pour le Cu (Figure 4.2) qu'avec 2,5% de densité de pulpe (DP), on obtient 91% de solubilisation après 30 min. Après 1 h, cette valeur se situe à 96% et diminue par la suite à 88% après 2 h. Après 4 h, ce pourcentage augmente de nouveau à 94% indiquant qu'un temps de 4 h minimum est nécessaire pour atteindre un maximum de solubilisation. On remarque aussi sur cette figure, pour le Cu, que le pourcentage de solubilisation diminue en augmentant le pourcentage de pulpe. Lorsque l'on augmente la densité de pulpe, on augmente par le fait même le nombre de sites d'adsorption comportant des métaux. Ça prend donc plus de protons (H^+) pour compétitionner sur ces sites d'adsorption et ainsi déloger les métaux qui se retrouvent alors en solution. Il est donc très logique d'obtenir de plus forts taux de solubilisation avec une densité de pulpe plus faible. En fait, avec 2,5% DP on obtient 94% de solubilisation, alors qu'avec 25% DP on obtient seulement 68,4%. Après 4 h de lixiviation on obtient 86,3% de solubilisation pour

5% DP, 82,0% pour 10% DP, 77,2% pour 15% DP et de 78,9% pour 20% DP. Pour 5% DP ou plus, un temps de lixiviation d'une heure semble suffisant pour atteindre le maximum de solubilisation.

La Figure 4.3 montre que pour le Pb on observe le même genre de tendance mais de façon plus marquée. C'est-à-dire qu'avec 2,5% DP, une période de 4 h est requise avant d'obtenir un pourcentage de solubilisation maximum de 98,4%. Le pourcentage de solubilisation diminue aussi en augmentant le pourcentage de pulpe utilisé tout comme pour le Cu mais sa diminution est plus marquée avec le Pb indiquant qu'un pourcentage de pulpe plus faible serait nécessaire à la lixiviation du Pb.

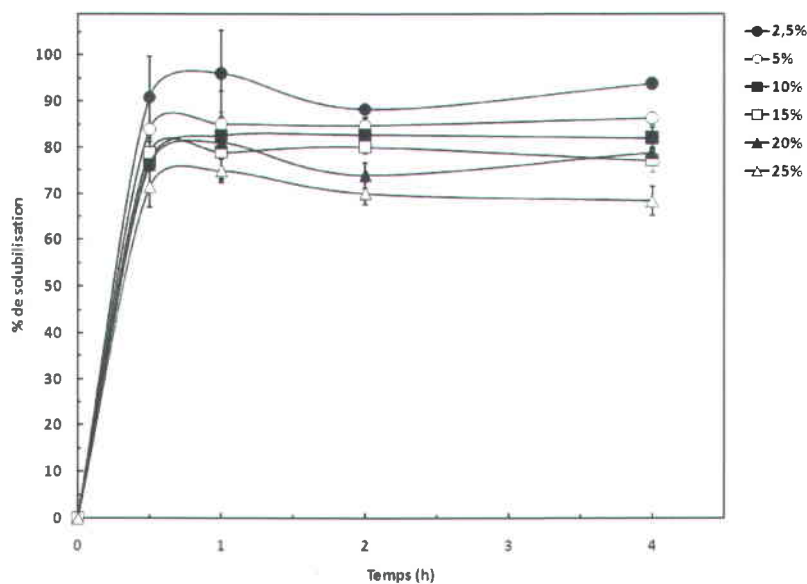


Figure 4.2 Cinétiques de solubilisation (%) du Cu lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, T = 20°C, t = 4 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)

En fait, on remarque qu'avec 2,5% DP on obtient 98,4% de solubilisation et avec 25% DP on obtient seulement 23,9% de solubilisation. Les résultats obtenus pour Sb sont semblables à ceux obtenus pour le Pb (Figure 4.4). Tout d'abord, un temps de lixiviation de 4 h semble tout aussi nécessaire à la solubilisation maximale de Sb avec 2,5% DP. Ensuite, le pourcentage de solubilisation diminue aussi avec l'augmentation du pourcentage de pulpe. Avec 2,5% DP on obtient 92,1% de solubilisation et avec 25% DP on obtient 27,3% de solubilisation. Ces résultats montrent que pour Sb un pourcentage de pulpe le plus faible possible est à favoriser car on obtient un pourcentage de solubilisation beaucoup plus élevé qu'avec un pourcentage de pulpe plus élevé.

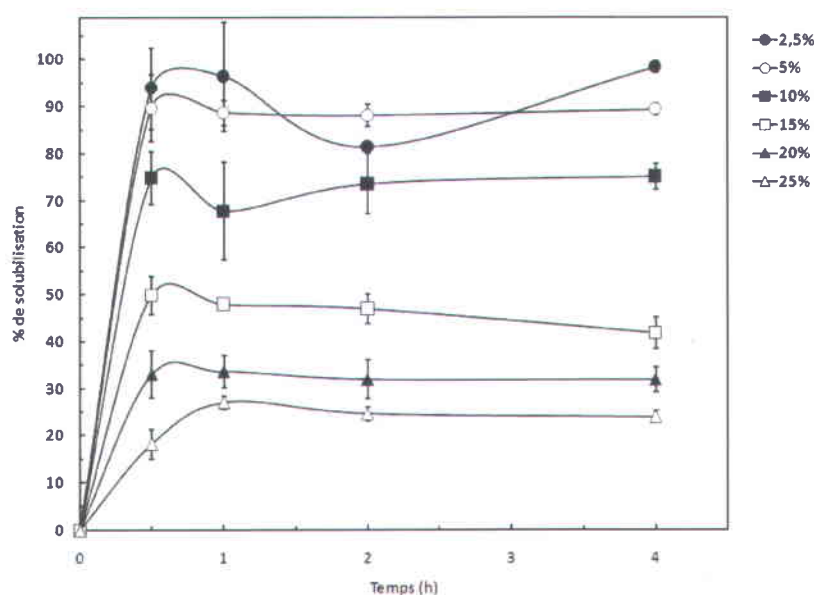


Figure 4.3 Cinétiques de solubilisation (%) du Pb lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, T = 20°C, t = 4 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)

Pour le Zn, un temps minimum de 4 h est nécessaire avec 2,5% DP pour atteindre la solubilisation maximale (Figure 4.5). Pour les autres pourcentages de pulpe un temps de lixiviation d'une heure est suffisant. Les pourcentages de solubilisation diminuent aussi en augmentant le pourcentage de pulpe tout comme pour le Cu. Les valeurs varient de 67,5% avec 25% DP et 90,0% de solubilisation avec 2,5% DP.

De façon générale, le pourcentage de pulpe influence grandement le pourcentage de solubilisation obtenu surtout pour Sb. Ainsi, avec 2,5% DP les pourcentages de solubilisation sont les plus élevés, tous au-dessus de 90%.

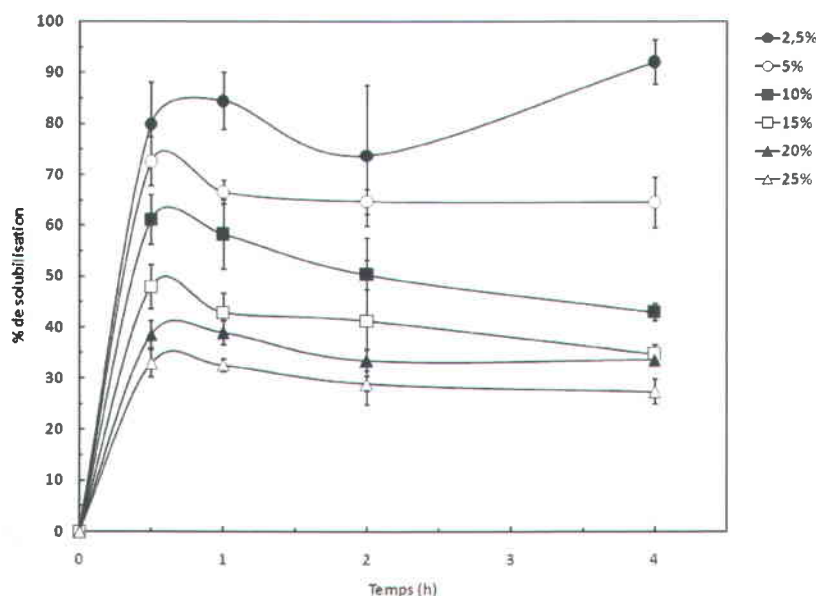


Figure 4.4 Cinétiques de solubilisation (%) de Sb lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, T = 20°C, t = 4 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)

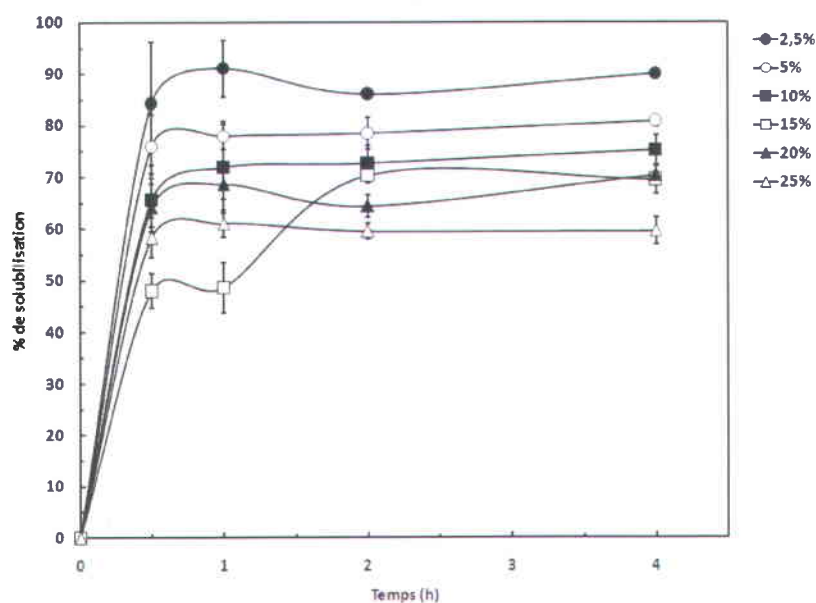


Figure 4.5 Cinétiques de solubilisation (%) du Zn lors de la lixiviation (1M H_2SO_4 , 4M NaCl, $T = 20^\circ C$, $t = 4$ h) de la fraction $<125 \mu m$ des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère avec différentes densités de pulpe (2,5 à 25%)

4.4 Influence de la température et du temps de réaction

Les Figures 4.6 à 4.8 montrent les rendements de solubilisation obtenus lors de la lixiviation de 20 g de sols, 200 mL d'eau, 1M H_2SO_4 et 4M NaCl, en fonction du temps, pour le Cu, Pb, Sb et Zn, à des températures de $40^\circ C$, de $60^\circ C$ et de $80^\circ C$. On peut d'abord remarquer que pour le Cu les pourcentages de solubilisation obtenus à $40^\circ C$ varient de 60 à 68% alors qu'ils varient de 60 à 65% à $60^\circ C$ et de 71 à 83% à $80^\circ C$. On peut donc dire que pour le Cu l'augmentation de la température à $60^\circ C$ n'a pas eu d'effet notable sur la solubilisation de ce

métal. Par contre, une augmentation à 80°C semble avoir été bénéfique pour l'enlèvement du Cu.

On ne remarque pas d'augmentation du pourcentage de solubilisation avec le temps ce qui porte à dire qu'un temps de réaction d'une heure seulement est suffisant pour la lixiviation du Cu.

Pour le Pb, les valeurs atteintes à 40°C varient de 54 à 60% alors qu'elles varient de 50 à 60% à 60°C et de 70 à 76% à 80°C montrant des pourcentages d'enlèvement plus élevés à 80°C. Les pourcentages de solubilisation obtenus pour Sb à 40°C varient de 32 à 42% alors qu'ils varient de 30 à 48% à 60°C et de 48 à 56% à 80°C.

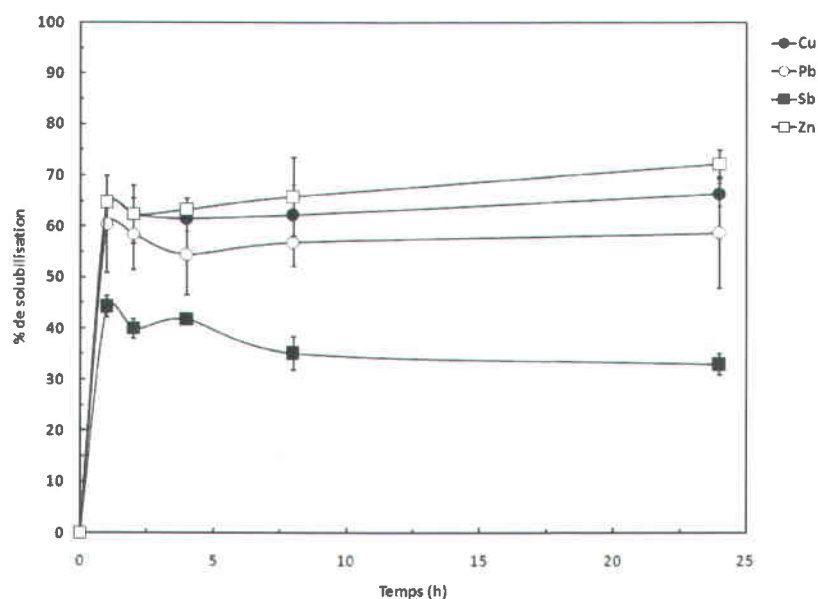


Figure 4.6 Cinétiques de solubilisation (%) des métaux lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, DP = 10%, T = 40°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

La température de 60°C semble favoriser la solubilisation de Sb légèrement contrairement aux autres métaux mais une température de 80°C semble plus favorable. On retrouve les valeurs de solubilisation pour Sb les plus élevées aux temps 1 h et au temps 2 h indiquant qu'une durée d'une heure de lixiviation est suffisante. On remarque aussi pour Sb que les pourcentages de solubilisation diminuent avec le temps, ce qui indique que les précipités de Sb prennent du temps à se former.

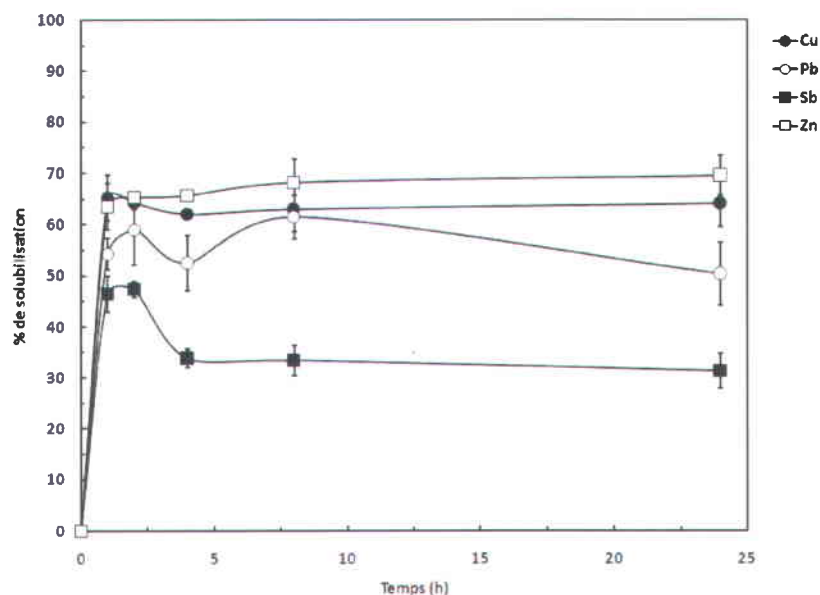


Figure 4.7 Cinétiques de solubilisation (%) des métaux lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, DP = 10%, T = 60°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Pour le Zn, les valeurs de solubilisation obtenues augmentent avec le temps indiquant qu'une durée de 24 heures est favorable à l'enlèvement du Zn. Ces valeurs varient de 65 à 71% à 40°C, alors qu'elles varient de 63 à 70% à 60°C et varient de 65 à 76% à 80°C montrant que la température n'a pas eu d'effet sur la lixiviation du Zn à 60°C, mais qu'une température de 80°C a favorisé la solubilisation.

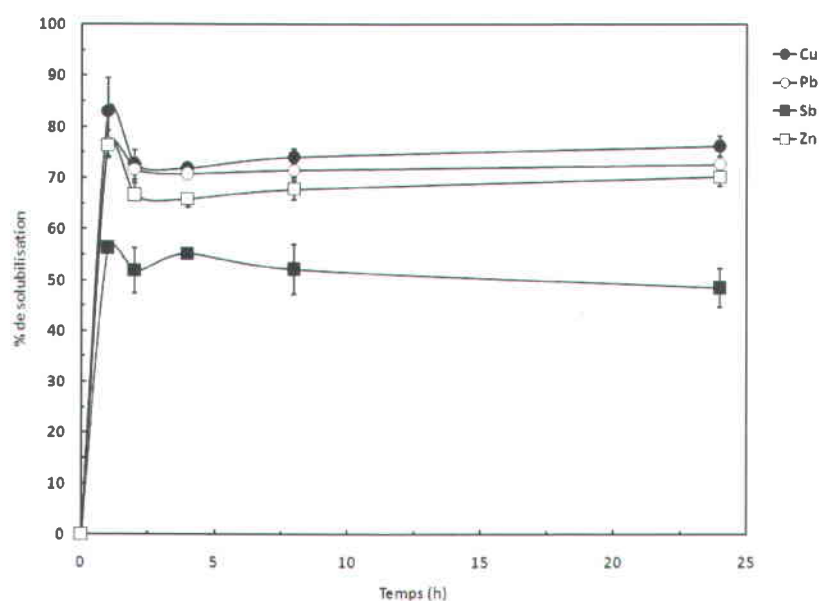


Figure 4.8 Cinétiques de solubilisation (%) des métaux lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, DP = 10%, T = 80°C, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

La Figure 4.9 compare les pourcentages de solubilisation obtenus pour le Cu, Pb, Sb et Zn lors de la lixiviation de 20 g de sols, 1M H₂SO₄ + 4M NaCl et d'eau dans un volume total de

200 mL, après 24 h à quatre températures différentes. On peut tout de suite remarquer sur cette figure que c'est avec une température de 80°C que les valeurs de solubilisation les plus élevées ont été obtenues. Cette température semble avoir eu plus d'effet sur le Zn que sur les autres métaux, avec une différence dans les valeurs obtenues plus grande. Pour Sb, la température utilisée semble avoir un très fort effet avec des valeurs beaucoup plus élevées obtenues avec 80°C. Avec le Pb, on remarque un pourcentage de solubilisation plus faible à 40°C qu'à 20°C et plus élevé de 8% à 40°C, comparativement au pourcentage de solubilisation obtenu à 60°C. Par contre, on remarque des valeurs plus élevées de 10% avec 80°C par rapport à 20°C.

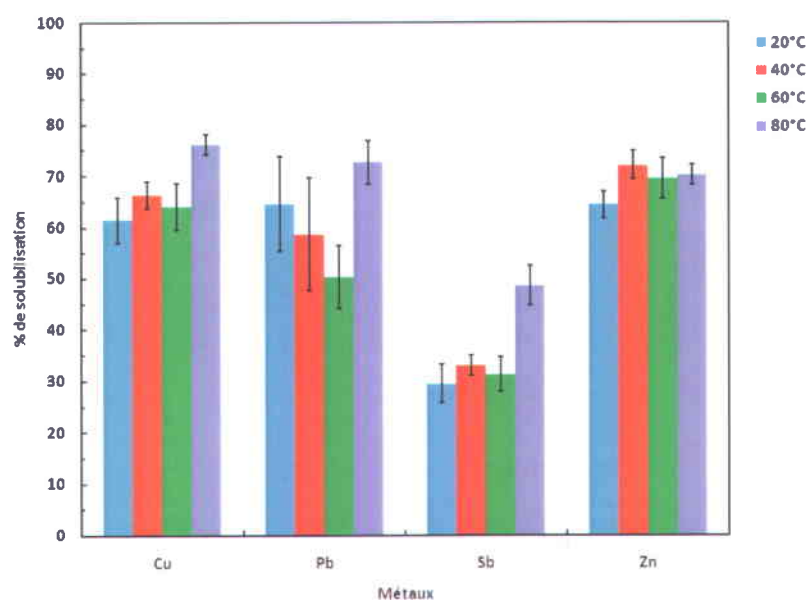


Figure 4.9 Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, DP = 10%, t = 24 h) de la fraction <125 µm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère à différentes températures

4.5 Influence du nombre d'étapes de lixiviation

La Figure 4.10 montre les concentrations en mg/L obtenues après chacune des étapes de lixiviation et de rinçage. On peut d'abord observer sur cette figure que c'est au cours de la première étape de lixiviation que la plus grande proportion de métaux fut lixiviée avec 221 mg/L pour le Cu, 2 561 mg/L pour le Pb, 80,39 mg/L pour le Sb et 33 mg/L pour le Zn. La deuxième étape de lixiviation a aussi favorisé une forte lixiviation des métaux avec 12, 547, 12 et 3 mg/L pour le Cu, le Pb, le Sb et le Zn, respectivement. En ce qui concerne les étapes 3 à 5 elles ont favorisé la lixiviation supplémentaire au total de 4 mg/L pour le Cu, 42 mg/L pour le Pb, 7 mg/L pour le Sb et 3 mg/L pour le Zn. Les deux étapes de rinçage ont pour leur part permis la mise en solution d'une faible quantité de métaux de 0,40 mg/L pour le Cu, 4,46 mg/L pour le Pb, 0,72 mg/L pour le Sb et 0,73 mg/L pour le Zn. Au total pour les cinq étapes de lixiviation ainsi que les deux étapes de rinçage, le processus a permis de solubiliser 96% du Cu, 99% du Pb, 84% du Sb et 86% du Zn. En fait, il ne reste que 87,9 mg/kg de Cu suite aux cinq lixiviations et aux deux rinçages comparativement à 2 046,7 mg/kg dans les sols de départ. Il reste 576 mg/kg de Pb dans les sols finaux alors qu'il y en avait 49 232 mg/kg au départ. Pour le Sb, les sols finaux contiennent 172,4 mg/kg alors qu'ils en contenaient 881 mg/kg au départ. Finalement, pour le Zn, les sols de départ contenaient 390,6 mg/kg alors que les sols finaux en contenaient 65 mg/kg. Ces résultats sont fort intéressants si on compare ce processus aux autres essais réalisés précédemment qui n'ont pas obtenu de si forts taux de solubilisation.

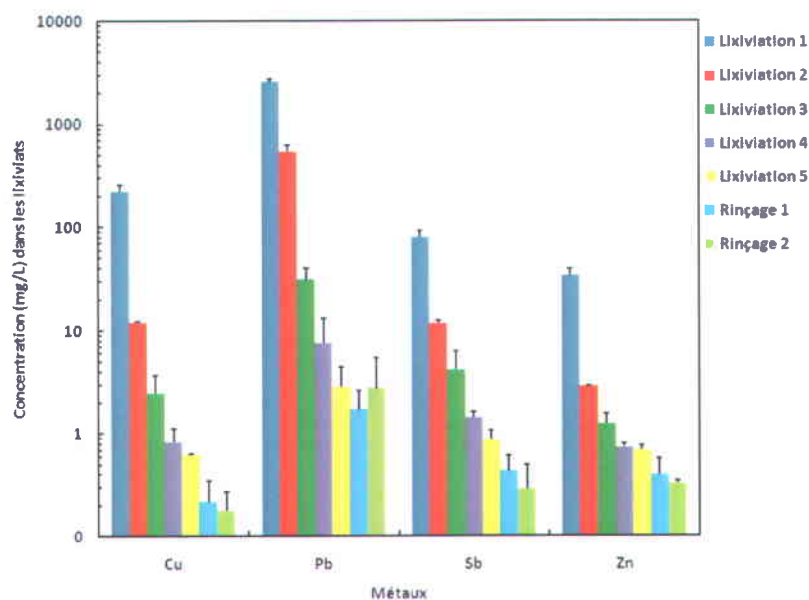


Figure 4.10 Concentration (mg/L) des lixiviats après chaque étape de lixiviation et de rinçage (1M H_2SO_4 , 4M NaCl, DP=10%, $T=20^\circ C$, $t=1$ h) de la fraction <125 μm des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

4.6 Influence de la granulométrie du sol

La Figure 4.11 montre les pourcentages de solubilisation obtenus pour les métaux à l'étude dans les différentes fractions granulométriques du sol lors de 24 h de lixiviation avec H_2SO_4 1M et NaCl 4M. On peut voir sur cette figure que pour les fractions >2 000 μm et 125-250 μm , 100% du Cu, Pb et Zn ont été solubilisés. Pour le Sb, c'est près de 70% qui a été solubilisé pour la fraction >2 000 μm alors que c'est 65% qui fut solubilisé pour la fraction 125-250 μm . C'est ensuite dans la fraction 1 000 à 2 000 μm que l'on obtient les plus forts taux de solubilisation. C'est aussi pour cette fraction que l'on obtient la plus forte solubilisation du Sb avec près de 95% de solubilisation.

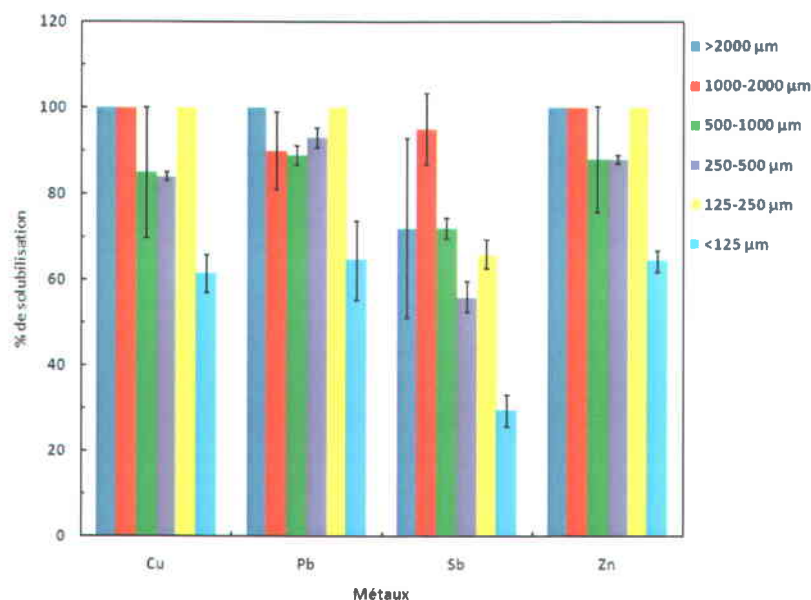


Figure 4.11 Rendements (%) de solubilisation des métaux lors de la lixiviation (1M H₂SO₄, 4M NaCl, DP = 10%, t = 24 h) des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère pour différentes fractions granulométriques

C'est avec la fraction <125 µm que les taux de solubilisation furent les plus faibles avec près de 60% de solubilisation pour Cu, Pb et Zn et 30% de solubilisation pour Sb. Avec les fractions 250-500 µm et 500-1 000 µm, les pourcentages de solubilisation furent plus faibles qu'avec les fractions >2 000 µm, 1 000-2 000 µm et 125-250 µm, mais plus élevés qu'avec la fraction <125 µm, avec des pourcentages de solubilisation variant de 55 à 70% pour le Sb, de 80 à 85% pour le Cu, de 85 à 92 % pour le Pb et de 87% pour le Zn. Les travaux de Laporte-Saumure (2010) ont montré qu'il était possible de traiter efficacement la fraction 0,5 à 4 mm des sols de buttes de tir avec le jig et la fraction 53 µm à 1 mm avec la table de Wifley. Même si

on obtient des rendements d'enlèvement élevés pour les fractions $>125\ \mu\text{m}$, les procédés gravimétriques sont plus économiques.

4.7 Modélisation de la lixiviation avec MINEQL

Le Tableau 4.3 montre la composition détaillée d'un lixiviat de sol produit suite à la lixiviation chimique avec 1M H_2SO_4 et 4M NaCl pendant 24 h. On remarque que la plus grande partie des charges positives provient du Na^+ et des H^+ alors que la majorité des charges négatives provient des SO_4^{-2} et des Cl^- .

Le Tableau 4.4 présente la spéciation des formes de Sb et de Pb présentes dans le lixiviat et prédites à l'aide du logiciel MINEQL+. Pour le Sb, on remarque que 67% de celui-ci se retrouve sous forme SbO_2^+ , alors que 33% se retrouve sous forme SbO_3^- . Il est aussi normal de ne retrouver qu'une faible proportion de Sb sous forme $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ en milieu très acide (0,04%).

Le Pb, pour sa part, s'associe aux chlorures pour former des chloro-complexes solubles comme $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$ (36%), PbCl_3^- (37,5%) et PbCl_4^{-2} (25%). Seule une faible quantité de Pb, soit 1,72%, se retrouve sous forme PbCl^+ .

Tableau 4.3 Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (1M H₂SO₄, 4M NaCl, DP = 10%, t = 24 h, <125 µm) des sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Éléments	mg/L	P.M.	mol/L	Charges (+) (x 10 ⁻³)	Charges (-) (x 10 ⁻³)
Al (3+)	534,8	26,98	1,98E-02	59,5	
B(OH) ₃	1,44	10,81	1,33E-04	0	
Ca (2+)	229,7	40,08	5,73E-03	11,5	
Cu (2+)	105,6	63,55	1,66E-03	3,32	
Fe (2+)	1055	55,85	1,89E-02	37,8	
K (+)	534,2	39,10	1,37E-02	13,7	
Mg (2+)	311,6	24,31	1,28E-02	25,6	
Mn (2+)	16,55	54,94	3,01E-04	0,60	
Na (+)	61390	22,99	2,67E+00	2 670	
PO ₄ (3-)	100,8	30,97	3,25E-03		9,76
Pb (2+)	2727	207,20	1,32E-02	26,3	
SO ₄ (2-)	18310	96,06	1,00E+00		2 000
Sb(OH) ₆ (-)	23,19	121,76	1,90E-04		0,19
Si(OH) ₄	98,15	28,09	3,49E-03	0	
TiO (2+)	58,62	47,87	1,22E-03	2,45	
Zn (2+)	20,32	65,41	3,11E-04	0,62	
Cl (-)			2,67E+00		2 670
H (+)			2,00E+00	2 000	
Total des charges				4 850	4 680

En ce qui concerne le Cu et le Zn, ils se retrouvent sous forme Cu⁺² et Zn⁺² dans les lixiviats de sol.

**Tableau 4.4 Spéciation des formes de Sb et de Pb prédites à l'aide du logiciel MINEQL+
(version 4.5) à un pH de 0,2**

Antimoine	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
Sb(OH)_6^-	$7,30 \times 10^{-8}$	0,04
SbO_2^+	$1,28 \times 10^{-4}$	67,21
SbO_3^-	$6,24 \times 10^{-5}$	32,76
Total	$1,90 \times 10^{-4}$	100,00
Plomb	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$	$4,75 \times 10^{-3}$	36,09
PbCl^+	$2,26 \times 10^{-4}$	1,72
PbCl_3^-	$4,94 \times 10^{-3}$	37,53
PbCl_4^{2-}	$3,27 \times 10^{-3}$	24,85
Total	$1,32 \times 10^{-2}$	100,00

5 TRAITEMENT DES LIXIVIATS MÉTALLIQUES

5.1 Précipitation des métaux avec NaOH et Ca(OH)_2

Les Figures 5.1 et 5.2 montrent la précipitation des métaux du lixiviat de sol par augmentation du pH à l'aide de NaOH (200g/L) et de Ca(OH)_2 (20g/L) alors que le Tableau 5.1 donne la composition (mg/L) et le pourcentage d'enlèvement des lixiviats de sol avant et après précipitation avec NaOH et Ca(OH)_2 .

Lorsque l'on compare la précipitation du Cu, on peut voir qu'avec le NaOH, le Cu précipite en partie à pH 1 et précipite ensuite entre les pH 5 à 8, alors qu'avec le Ca(OH)_2 , le Cu précipite en plus grande partie à pH 1 et précipite ensuite à pH de 5 et 6. Si l'on regarde la Figure 5.3, on peut voir que le Cu précipite à l'aide d'hydroxyde entre les pH 5 et 7.

À pH 8, la concentration de Cu restant dans le lixiviat est de 8,6 mg/L avec le NaOH et de 0 mg/L avec le Ca(OH)_2 , ce qui donne des taux d'enlèvement de 95,3 et 100%, respectivement. La concentration maximale acceptable pour le rejet du Cu dans les eaux d'égouts de la ville de Québec est de 5 mg/L, alors les eaux provenant de la précipitation avec le NaOH ne peuvent pas être rejetées à l'égout (Ville de Québec 2004). Ces résultats sont comparables aux résultats obtenus par Djedidi *et al.* (2009) avec des lixiviats de sol et différents traitements de précipitation qui ont obtenu des taux d'enlèvement, pour le Cu, à pH 10, de 95,5% avec le NaOH et de 99,8% avec le Ca(OH)_2 . Ces résultats montrent que la précipitation à pH 8 est suffisante pour atteindre des concentrations minimales de Cu dans le lixiviat traité.

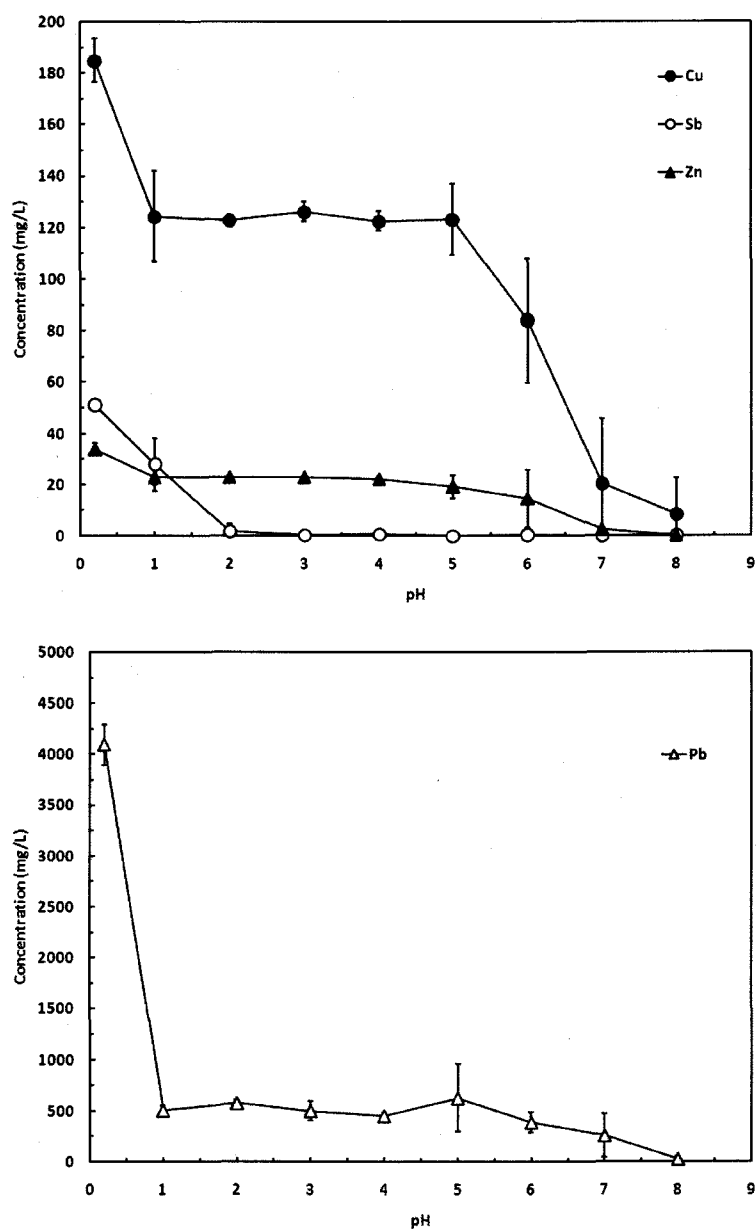


Figure 5.1 Précipitation des métaux du lixiviat de sol par augmentation du pH à l'aide de NaOH (200 g/L)

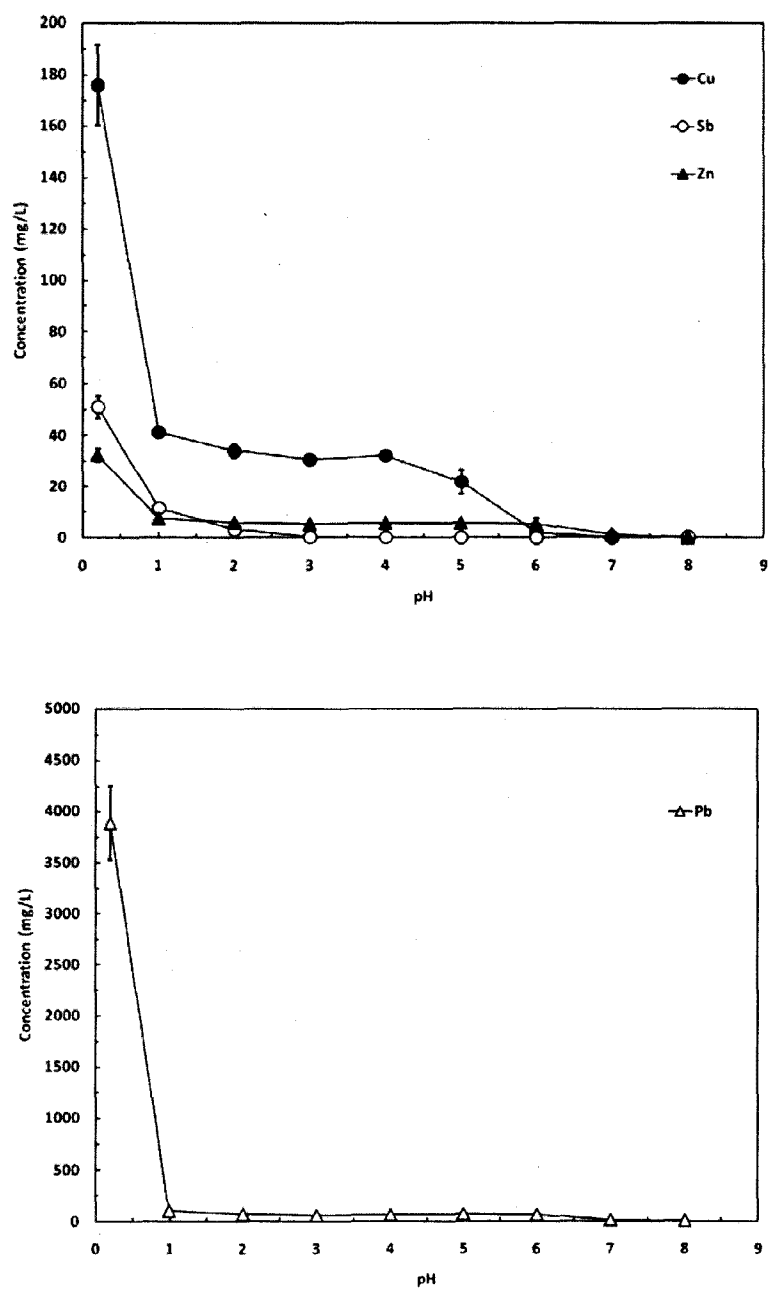


Figure 5.2 Précipitation des métaux du lixiviat de sol par augmentation du pH à l'aide de Ca(OH)_2 (20 g/L)

Tableau 5.1 Composition (mg/L) et enlèvement (%) des lixiviats de sol avant et après précipitation à pH 8 avec NaOH et Ca(OH)₂

Éléments		Avant précipitation		Après précipitation	
		NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂
Cu	mg/L	185 ± 9	176 ± 16	8,6 ± 14,1	0 ± 0
	%	-	-	95,3	100
Pb	mg/L	4 090 ± 200	3 890 ± 360	29,5 ± 25,1	7,3 ± 0,6
	%	-	-	99,3	99,8
Sb	mg/L	51,1 ± 1,4	51,3 ± 4,2	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,4
	%	-	-	99,0	99,4
Zn	mg/L	34,0 ± 2,2	32,6 ± 2,5	0,3 ± 0,6	0,2 ± 0,1
	%	-	-	99,1	99,5

Pour le Pb, on peut voir sur les Figures 5.1 et 5.2, que déjà à pH 1, il ne reste que 508 mg/L de Pb dans le lixiviat traité avec le NaOH, qui en contenait au départ 4 100 mg/L et il reste 100 mg/L de Pb dans le lixiviat, traité au Ca(OH)₂ qui en contenait au départ 3 900 mg/L. Dans les deux cas, il faut atteindre les pH 7 et 8 avant de voir une nouvelle précipitation du Pb. Théoriquement, le Pb dans le lixiviat doit atteindre des valeurs minimales à pH 7 comme l'indique la Figure 5.3.

À pH 8, la concentration de Pb restant dans le lixiviat est de 29,5 mg/L avec le NaOH et de 7,33 mg/L avec le Ca(OH)₂, ce qui donne des taux d'enlèvement de 99,3 et 99,8%, respectivement. La concentration maximale acceptable pour le rejet du Pb dans les eaux d'égouts de la ville de Québec est de 2 mg/L, alors les eaux provenant de la précipitation avec le NaOH et le Ca(OH)₂ ne peuvent pas être rejetées à l'égout dans les deux cas. Nos résultats concordent avec les résultats obtenus par Djedidi *et al.* (2009) qui obtiennent, pour des lixiviats de sol, traités avec du NaOH, un pourcentage d'enlèvement de 98,2%, pour le Pb.

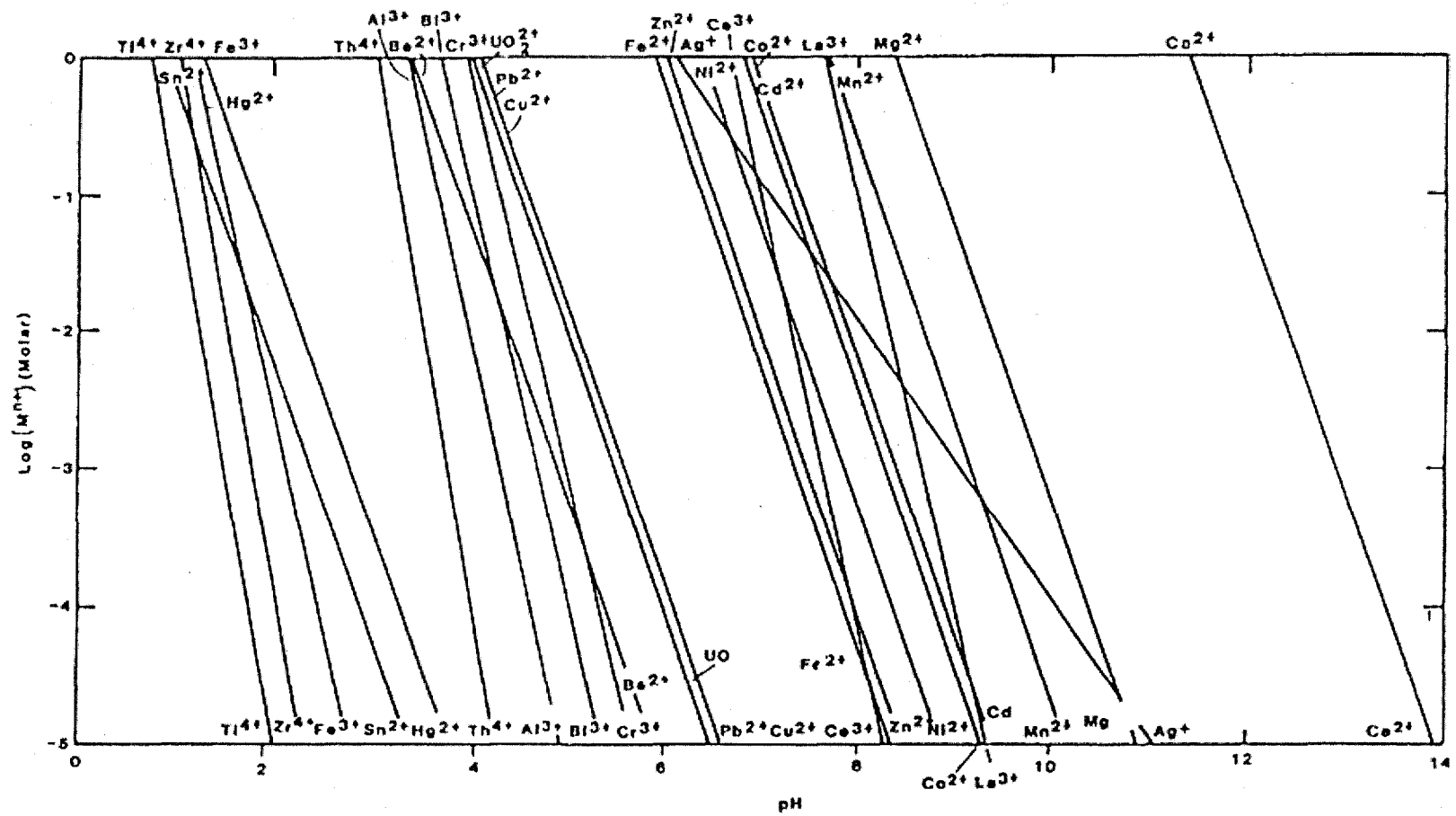


Figure 5.3 Précipitation à l'aide d'hydroxyde, à 25°C (Tiré de Hayes *et al.* 1985)

Pour les lixiviats de sol traités avec du Ca(OH)_2 , ils obtiennent un rendement d'enlèvement de 100%, alors qu'un rendement d'enlèvement de 99,8% a été obtenu dans la présente étude. Pang *et al.* (2009), ont pour leur part obtenu un taux d'enlèvement de 98% pour le Pb avec le NaOH. Levasseur *et al.* (2006), avec des lixiviats de cendres volantes traités au NaOH, ont noté pour le Pb, 99% d'enlèvement.

En ce qui concerne le Sb, on peut voir sur les Figures 5.1 et 5.2, qu'à pH 3 la presque totalité du Sb est éliminée par précipitation et ce, pour les deux traitements. Ce résultat paraît étonnant puisque l'As, lui, ne précipite pas en présence de NaOH seulement (Janin *et al.* 2009). L'As précipite, par contre, à 99% avec ajout de chlorure ferrique dans les travaux de Janin *et al.* (2009). Le chlorure ferrique est un produit chimique largement utilisé dans le traitement des eaux en tant qu'agent coagulant (Levasseur *et al.* 2005). L'As réagit alors avec le fer ferrique pour donner un arséniate de fer (FeAsO_4) co-précipitable par l'hydroxyde ferrique (Fe(OH)_3) (Blard 2005). D'après Couillard et Mercier (1992), la présence d'ions ferriques (Fe^{+3}) avec une augmentation de pH permettrait de former des floccs d'hydroxyde ferrique Fe(OH)_3 sur lesquels s'adsorbent (ou co-précipiteraient) une partie des métaux en solution. Afin de précipiter le Sb pour produire de l'eau potable, Guo *et al.* (2009) et Wu *et al.* (2010) utilisent le chlorure ferrique comme agent coagulant. Afin de déterminer les mécanismes de précipitation du Sb dans le cas de nos lixiviats de sol, des essais supplémentaires ont été réalisés et seront discutés dans la section 5.3.

À pH 8, la concentration de Sb restant dans le lixiviat est de 0,5 mg/L avec le NaOH et de 0,3 mg/L avec le Ca(OH)_2 , ce qui donne des taux d'enlèvement de 99 et 99,4%, respectivement. La concentration maximale acceptable pour le rejet du Sb dans les eaux d'égouts de la ville de

Québec est inconnue; alors les eaux provenant de la précipitation avec le NaOH et le Ca(OH)_2 peuvent être rejetées à l'égout dans les deux cas. Il est impossible de comparer plus amplement nos résultats concernant l'enlèvement du Sb car aucun travail ne traite de la précipitation du Sb, à l'aide de NaOH, à partir de solutions chargées en Sb et autres métaux.

Lorsque l'on regarde le Zn sur les Figures 5.1 et 5.2, on peut voir, qu'à pH 1, il reste 23 mg/L de Zn pour le lixiviat traité avec le NaOH et il reste 7,4 mg/L pour le lixiviat traité avec le Ca(OH)_2 . Ensuite, il faut atteindre les pH 7 et 8 pour avoir une nouvelle diminution de la concentration par précipitation. Ceci concorde avec la Figure 5.3 sur laquelle on peut voir la précipitation totale du Zn à pH 8.

À pH 8, la concentration de Zn restant dans le lixiviat est de 0,3 mg/L avec le NaOH et de 0,2 mg/L avec le Ca(OH)_2 , ce qui donne des taux d'enlèvement de 99,1 et 99,5%, respectivement. La concentration maximale acceptable pour le rejet du Zn dans les eaux d'égouts de la ville de Québec est de 10 mg/L, alors les eaux provenant de la précipitation avec le NaOH et le Ca(OH)_2 peuvent être rejetées à l'égout dans les deux cas. On obtient un rendement d'enlèvement du Zn quelque peu plus élevé que celui obtenu dans les travaux de Djedidi *et al.* (2009) (96,9%) pour un lixiviat de sol traité avec du NaOH. Par contre, on obtient un rendement d'enlèvement du Zn avec le Ca(OH)_2 identique à celui trouvé par Djedidi *et al.* (2009), soit 99,5%.

Comme on peut le voir au Tableau 5.1, les concentrations en métaux, à pH 8, sont toutes plus faibles pour le traitement au Ca(OH)_2 que pour le traitement au NaOH. Cette tendance peut être expliquée par le fait que le lixiviat de sol contient des substances humiques

solubles qui forment un complexe métal-acide humique via les groupements carboxyles (COO^-) et hydroxyles (OH^-). La compétition sur le site de complexation entre Ca^{+2} et le métal est donnée par l'équation suivante:



Le Ca^{+2} contenu dans la solution de Ca(OH)_2 permet donc l'enlèvement des ions métalliques Me^{+2} des complexes humiques, entraînant leur précipitation (Djedidi *et al.* 2009; Stumm et Morgan 1996).

Bien que l'utilisation de Ca(OH)_2 donne de meilleurs résultats, elle présente un désavantage sérieux. Comme c'est le cas pour les effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi de l'hydroxyde de calcium entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ces précipités secondaires augmentent la quantité de boues métalliques à gérer augmentant ainsi les coûts de manipulation et de disposition (Baltpurvins *et al.* 1997). Pour cette raison, c'est le NaOH qui a été retenu comme traitement de précipitation lors des expériences de traitement à contre-courant avec traitement des lixiviats.

5.2 Précipitation des métaux avec ajout de polymère

La coagulation est la déstabilisation des colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparés par addition d'un réactif chimique comme le chlorure ferrique. La floculation

est l'agglomération de ces particules « déchargées » en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables, le floc. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif: le floculant (EMSE 2012). Le Magnafloc 10, un polymère anionique ayant déjà été utilisé dans les travaux de Janin *et al.* (2009) a été utilisé ici comme floculant afin de déterminer la concentration optimale à ajouter au lixiviat pour obtenir un surnageant exempt de particules visibles et des floccs décantables. Il est important de noter que le Magnafloc 10 fut ajouté au lixiviat sans étape préalable de coagulation. Des floccs volumineux et décantables ont quand même été observés suite à l'ajout de polymère.

Le Tableau 5.2 montre l'effet de l'addition de polymère anionique (Magnafloc 10) sur la précipitation des métaux du lixiviat de sol traité par NaOH ou Ca(OH)₂.

Tableau 5.2 Effet de l'addition de polymère anionique (Magnafloc 10) sur la précipitation des métaux du lixiviat de sol traité par NaOH et Ca(OH)₂

Lixiviat	Magnafloc 10 (mg/L)	Concentration des métaux en solution (mg/L)			
		Cu	Pb	Sb	Zn
Initial		226	5 020	61,6	41,4
NaOH (pH 8)	0,00	8,61	29,5	0,51	0,32
	2,52	30,3	36,0	1,59	0,00
	2,57	12,7	65,1	1,14	0,00
	4,43	46,3	254	0,85	0,16
Ca(OH) ₂ (pH 8)	0,00	0,00	7,33	0,29	0,15
	4,29	0,00	2,82	0,28	0,00
	4,29	0,00	1,22	0,43	0,00
	4,34	1,06	0,00	0,00	0,00

Pour le lixiviat traité au NaOH, avec une concentration de 2,52 et 2,57 mg/L de Magnafloc 10, on obtient des concentrations en Cu, Pb et Sb légèrement supérieures à celles obtenues sans ajout de Magnafloc montrant ainsi que le Magnafloc 10 n'a eu un effet que sur la réduction du Zn. Lors de l'ajout de 4,43 mg/L de Magnafloc, une quantité trop grande de Magnafloc (on pouvait voir des boues flottantes à la surface du lixiviat formées par une quantité trop grande de polymère), le Cu et le Pb se retrouvent en concentration beaucoup plus importante dans le lixiviat que sans ajout de polymère. Seules les concentrations en Zn ont diminué suite à l'ajout de cette concentration de Magnafloc.

Pour le lixiviat traité avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avec un ajout de 4,29 mg/L de Magnafloc 10, les concentrations en Pb et Zn ont diminué par rapport aux concentrations obtenues sans ajout de Magnafloc, alors que pour le Sb, elles ont légèrement augmenté et pour le Cu elles sont restées à 0 mg/L. Lors de l'ajout de 4,34 mg/L de Magnafloc les concentrations de Pb, Sb et Zn sont de 0 mg/L alors que la concentration en Cu augmente de 1,06 mg/L. Ces résultats montrent que l'utilisation de Magnafloc 10 a plus d'impact avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qu'avec le NaOH. Il a quand même été déterminé qu'une concentration de 2,55 mg/L était la concentration à utiliser avec des lixiviats traités par précipitation avec le NaOH, alors qu'une concentration de 4,34 mg/L était nécessaire pour les lixiviats traités au $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5.3 Mécanismes d'élimination du Sb

Comme on l'a vu précédemment, le Sb ne devrait théoriquement précipiter qu'en présence d'un coagulant comme le chlorure ferrique comme c'est le cas pour l'As. Dans nos

lixiviats traités avec le NaOH et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on observe des concentrations très faibles de Sb à pH 8 montrant que celui-ci précipite bien. Les essais discutés dans cette section ont donc été effectués afin de déterminer, avec lequel ou lesquels des métaux présents en concentration élevée dans le lixiviat, le Sb pourrait co-précipiter. De plus, des essais avec du Sb seulement (Sb(V) et Sb(III)) ont été réalisés pour vérifier si une quantité ou la totalité du Sb pouvait précipiter seul avec l'ajout de NaOH.

La Figure 5.4 représente l'effet de la présence de fer sur la précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl.

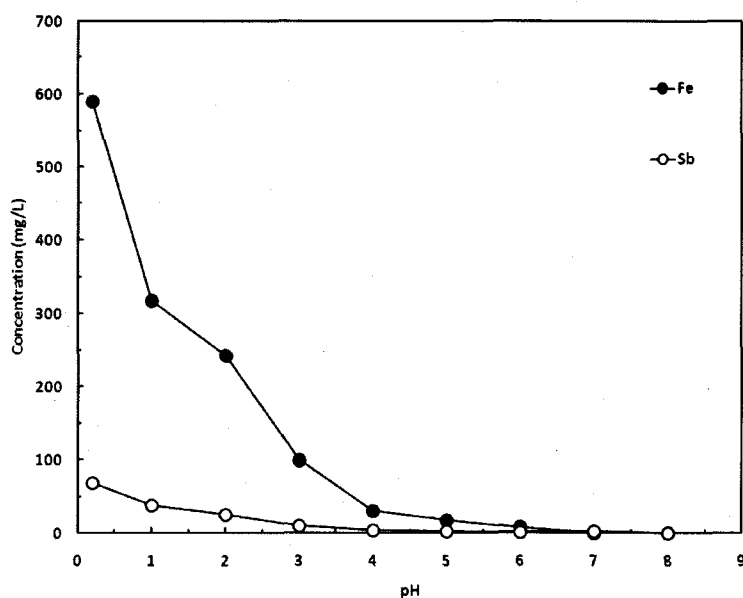


Figure 5.4 Effet de la présence de fer ($[\text{Fe}]_i = 590 \text{ mg/L}$) sur la précipitation du Sb ($[\text{Sb}]_i = 68 \text{ mg/L}$) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl

On peut voir sur cette figure que les concentrations en Fe et en Sb diminuent considérablement, déjà, à pH 1. Ces concentrations continuent à diminuer jusqu'à pH 8 pour les deux métaux à l'étude pour atteindre une concentration finale dans le lixiviat de 0,02 mg/L pour le Fe et de 0,04 mg/L pour le Sb. Ces résultats montrent que la présence de Fe a une influence importante sur la précipitation du Sb, engendrant potentiellement des précipités sous forme FeSbO_4 qui s'adsorbent ou co-précipitent ensuite avec les hydroxydes de fer (Welté et Montiel 2004).

Pour sa part, la Figure 5.5 montre l'effet de la présence de Pb sur la précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl.

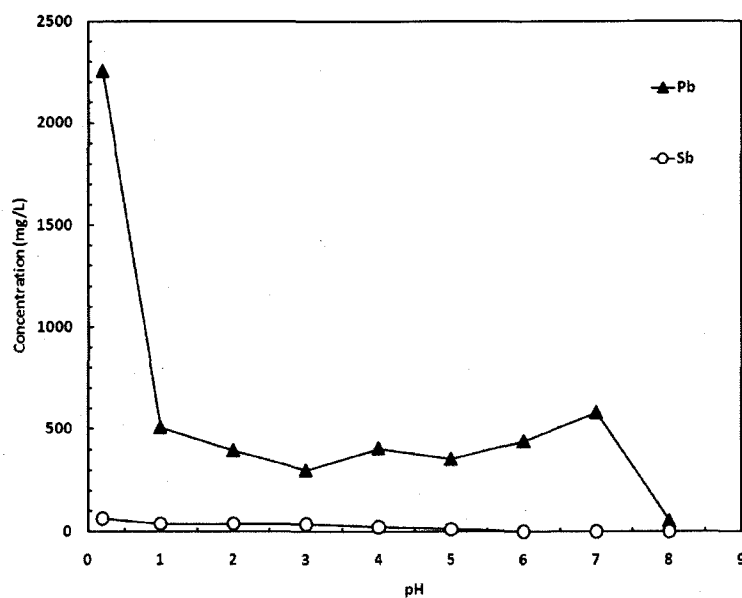


Figure 5.5 Effet de la présence de Pb ($[\text{Pb}]_i = 2\,256\text{ mg/L}$) sur la précipitation du Sb ($[\text{Sb}]_i = 64\text{ mg/L}$) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl

On peut noter sur cette figure que la plus grande partie du Pb et du Sb précipite à pH 1. Les concentrations en Sb diminuent ensuite à partir du pH 4 pour atteindre une concentration finale, à pH 8, de 0,37 mg/L. Les concentrations en Pb restent stables entre les pH 1 à 7 pour ensuite diminuer à partir du pH 7 afin d'atteindre une concentration finale de 51,8 mg/L à pH 8. Le Sb est donc éliminé complètement lors de la précipitation au NaOH avec la présence de Pb. On peut donc admettre que le Sb co-précipite avec le Pb tout comme avec le Fe. Cifuentes *et al.* (2012) utilisent d'ailleurs, dans leurs travaux, le PbO_2 afin de précipiter Sb et Bi provenant d'électrolytes de Cu. Le Pb et le Sb précipiteraient principalement sous forme d'antimoniates de Pb ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$) tout comme le fait l'As en présence de Pb (Martin *et al.* 1998; Welté et Montiel 2004). Aussi, le Pb et le Sb pourraient précipiter sous forme de rosiaite, un oxyde de Pb-Sb, de formule PbSb_2O_6 (Milyan et Semrad 2006; Mindat 2012). Il est difficile de prédire avec exactitude quelle forme prend le précipité de Pb-Sb formé mais il est clair que le Sb précipite avec le Pb.

En ce qui concerne la Figure 5.6, elle présente l'effet de la présence d'Al sur la précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl. On peut voir sur cette figure qu'à pH 1, une certaine quantité d'Al et de Sb précipite.

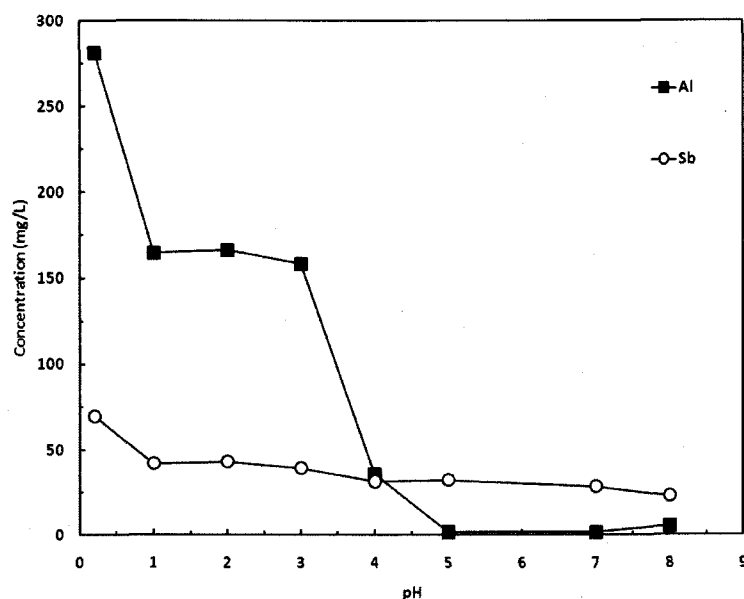


Figure 5.6 Effet de la présence d'aluminium ($[Al]_i = 281 \text{ mg/L}$) sur la précipitation du Sb ($[Sb]_i = 70 \text{ mg/L}$) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl

Par la suite, l'Al continue à précipiter jusqu'à pH 5 où il atteint une concentration minimale de 1,71 mg/L. Pour le Sb, les concentrations passent de 42 mg/L à pH 1 à 23 mg/L à pH 8. Contrairement au Fe et au Pb, le Sb n'est pas éliminé complètement en présence d'Al seulement. En fait, la présence d'Al n'a pas d'effet sur la précipitation du Sb.

Sur la Figure 5.7 on peut voir l'effet de la présence de Cu sur la précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl. Les concentrations en Cu passent de 176 à 88 mg/L entre les pH 0,2 et 2.

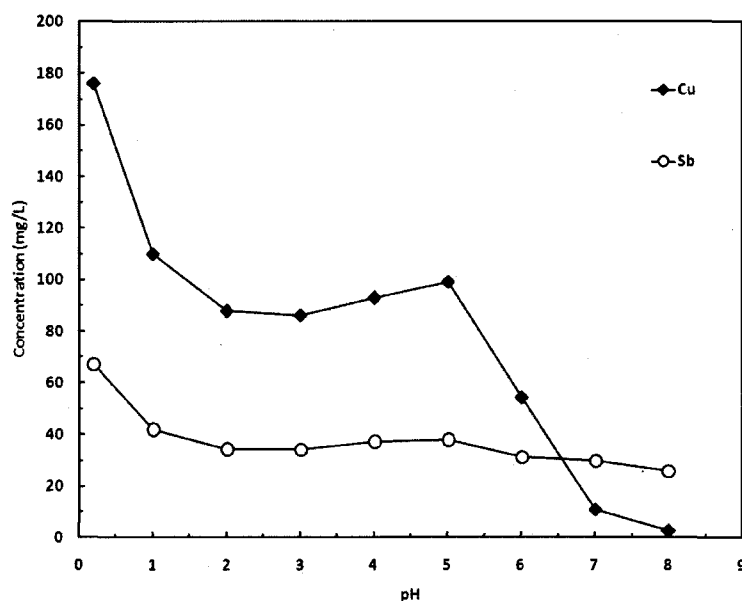


Figure 5.7 Effet de la présence de Cu ($[Cu]_i = 176 \text{ mg/L}$) sur la précipitation du Sb ($[Sb]_i = 67 \text{ mg/L}$) lors de la neutralisation par addition de NaOH (100 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 et 4M NaCl

Par la suite, les concentrations en Cu diminuent entre les pH 5 à 8 et pour atteindre une concentration minimale de 2,58 mg/L à pH 8. En ce qui concerne le Sb, sa concentration dans le lixiviat diminue rapidement entre les pH 0,2 et 2, passant de 67 à 34 mg/L. Par la suite, une faible diminution des concentrations est enregistrée entre les pH 2 et 8 pour finalement atteindre une concentration de 26 mg/L à pH 8. Le Cu n'a donc pas plus d'influence sur la précipitation du Sb que l'Al.

La Figure 5.8 montre la précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 , 4M NaCl et 52 mg/L de Sb pentavalent (Sb(V)).

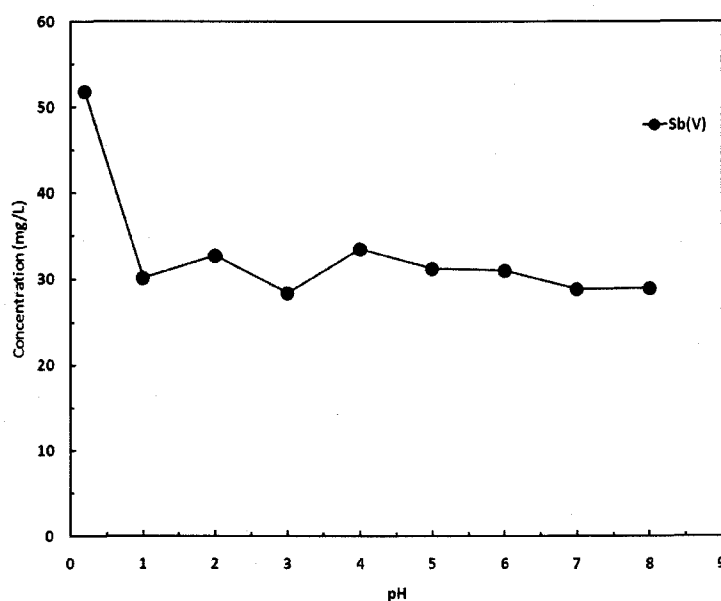


Figure 5.8 Précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH (200 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 , 4M NaCl et 52 mg/L de Sb pentavalent (Sb(V))

Sur cette figure on remarque que le Sb, lorsqu'il est seul comme métal en solution, précipite en partie entre les pH 0,2 et 1 où il ne reste que 30 sur 52 mg/L dans le lixiviat. Par la suite, une faible diminution des concentrations de 1 mg/L est enregistrée à pH 8. Cette figure montre finalement que le Sb(V) précipite partiellement avec ajout de NaOH sûrement sous forme de Sb_2O_5 .

Sur la Figure 5.9 on peut voir la précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH d'une solution synthétique contenant 1M H_2SO_4 , 4M NaCl et 10 mg/L de Sb trivalent (Sb(III)). Tout comme le Sb(V), le Sb(III) en présence de NaOH, précipite à de très faibles pH soit entre les pH 0,2 et 2.

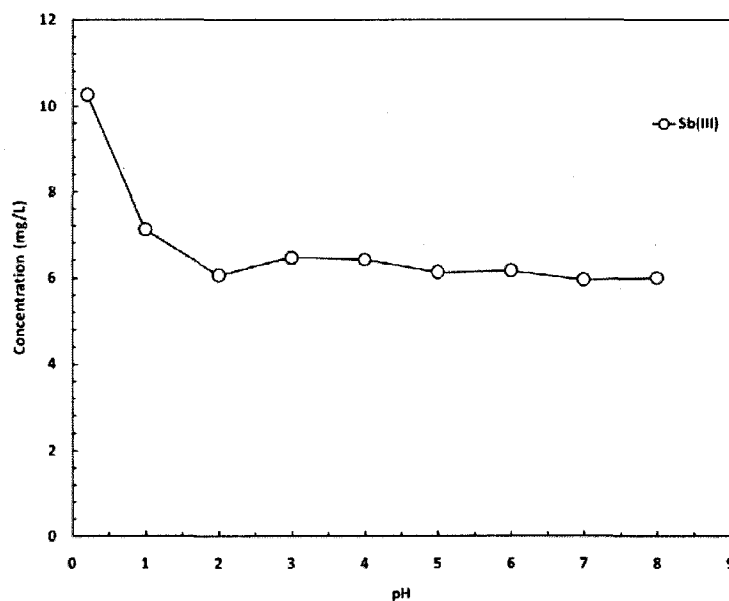


Figure 5.9 Précipitation du Sb lors de la neutralisation par addition de NaOH (200 g/L) d'une solution synthétique contenant 1M H₂SO₄, 4M NaCl et 10 mg/L de Sb trivalent (Sb(III))

En fait, il passe d'une concentration de 10,3 à 6 mg/L entre les pH 0,2 et 2. Par la suite, aucune précipitation supplémentaire n'est notée. On peut donc dire que le Sb(III) précipite, dans presque les mêmes proportions que le Sb(V) lorsqu'il est seul comme métal en solution dans les lixiviats, principalement sous forme Sb(OH)₃ (log k = 7,11) ou Sb₂O₃ (log k = 8,481) (MINEQL+ 2012).

5.4 Simulation de la précipitation avec MINEQL+

Le Tableau 5.3 montre la composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique, des sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère.

Tableau 5.3 Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (1M H_2SO_4 , 4M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, <250 μm) des sols de 0-20 cm de profondeur de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère

Éléments	mg/L	P.M.	mol/L	Charges (+) ($\times 10^{-3}$)	Charges (-) ($\times 10^{-3}$)
Al (3+)	280,5	26,98	1,04E-02	31,2	
Ca (2+)	486,5	40,08	1,21E-02	24,3	
Cu (2+)	191,5	63,55	3,01E-03	6,03	
Fe (2+)	816,5	55,85	1,46E-02	29,2	
K (+)	166,5	39,10	4,26E-03	4,26	
Mg (2+)	224	24,31	9,21E-03	18,4	
Mn (2+)	11,9	54,94	2,17E-04	0,43	
Na (+)			4,00E+00	4000	
PO_4 (3-)	53,5	30,97	1,73E-03		5,18
Pb (2+)	4240	207,20	2,05E-02	40,9	
SO_4 (2-)			1,00E+00		2000
SbO_2 (+)	34	121,76	2,79E-04	0,28	
SbO_3 (-)	16,5	121,76	1,36E-04		0,14
Si(OH)_4	138	28,09	4,91E-03	0	0
TiO (2+)	44,5	47,87	9,30E-04	1,86	
Zn (2+)	36	65,41	5,50E-04	1,1	
Cl (-)			4,00E+00		4000
H (+)			2,00E+00	2000	
Total des charges				6157,96	6005,32

C'est la composition de ce lixiviat qui fut utilisée pour la simulation de la précipitation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5).

Au Tableau 5.4 on peut voir la spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH 2. Comme les résultats précédents l'ont montré, déjà à un pH de 2, une certaine quantité du Cu, Pb et Zn se retrouve sous forme de précipité.

Pour le Cu, c'est sous forme de $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ qu'il se retrouve en proportion de 69%. Un faible pourcentage de Cu précipite sous forme de CuCl_3 (2,53%) ou de CuSO_4 (2,3%). Le Pb, pour sa part, se retrouve dans une proportion de 49% sous forme de PbCl_2 . Cette prédiction théorique concorde avec nos résultats obtenus lors de la précipitation du Pb qui précipitait déjà fortement à pH 2.

À ce pH, le Pb se retrouve aussi sous forme de chloro-complexes solubles comme $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$, PbCl_3^- et PbCl_4^{2-} . En ce qui concerne le Sb, il se trouve principalement (99,9%) sous forme SbO_3^- , à pH 2. Une faible quantité de Sb (0,12%) se retrouve sous forme $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Aucune forme de précipité de Sb n'est prédite par le logiciel MINEQL+, à pH 2, bien que les résultats obtenus précédemment montrent que le Sb précipite déjà à pH 2. Par contre, le logiciel MINEQL+ donne une équation pour la formation d'un précipité de Sb à partir de Sb^{+5} , le Sb_2O_5 .

L'équation est la suivante:

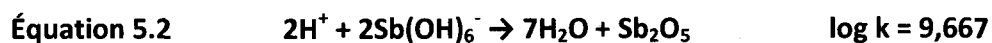


Tableau 5.4 Spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH 2

Cuivre	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
Cu^{+2}	$3,04 \times 10^{-5}$	1,00
CuCl_3	$7,61 \times 10^{-5}$	2,53
$\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$	$2,07 \times 10^{-3}$	68,88
CuCl^+	$7,6 \times 10^{-4}$	25,29
CuSO_4	$6,89 \times 10^{-5}$	2,30
Total	$3,01 \times 10^{-3}$	100,00
Plomb	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$	$2,63 \times 10^{-3}$	12,89
PbCl_3^-	$4,11 \times 10^{-3}$	20,15
PbCl_4^{-2}	$3,69 \times 10^{-3}$	18,09
PbCl_2	$9,97 \times 10^{-3}$	48,87
Total	$2,04 \times 10^{-2}$	100,00
Antimoine	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	$4,85 \times 10^{-7}$	0,12
SbO_2^+	$1,19 \times 10^{-8}$	0,00
SbO_3^-	$4,15 \times 10^{-4}$	99,88
Total	$4,15 \times 10^{-4}$	100,00
Zinc	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
ZnCl_3^-	$2,36 \times 10^{-4}$	42,93
ZnCl^+	$6,06 \times 10^{-6}$	1,10
ZnCl_4^{-2}	$2,32 \times 10^{-4}$	42,20
$\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$	$7,57 \times 10^{-5}$	13,77
Total	$5,5 \times 10^{-4}$	100,00

D'après cette équation le précipité de Sb est formé à partir de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, une espèce que l'on retrouve en très faible proportion à pH 2. Le logiciel ne donne aucune autre explication supplémentaire concernant le précipité de Sb formé à pH 2. Pour ce qui est du Zn, 42,93% se retrouve sous forme de ZnCl_3^- à pH 2. Les autres formes sous lesquelles on retrouve le Zn à pH 2

sont: ZnCl^+ (1,1%), ZnCl_4^{-2} (42,2%) et $\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$ (13,77%). Aucune forme de précipité n'est prédite par le logiciel à ce pH, bien que nos résultats montrent qu'une partie du Zn précipite à ce pH.

Le Tableau 5.5 montre la spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH 8. On peut d'abord observer sur ce tableau que le Cu se retrouve à 100% sous forme de précipité à pH 8, soit sous forme de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Toujours pour un pH de 8, le Pb lui, se retrouve aussi entièrement sous forme de précipité soit sous forme de $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (3,18%) ou PbClOH (96,82%).

Tableau 5.5 Spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH 8

Cuivre	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	$1,5 \times 10^{-3}$	100,00
Total	$1,5 \times 10^{-3}$	100,00
Plomb	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$5,75 \times 10^{-4}$	3,18
PbClOH	$1,75 \times 10^{-2}$	96,82
Total	$1,81 \times 10^{-2}$	100,00
Antimoine	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	$4,85 \times 10^{-7}$	0,12
SbO_2^+	$1,19 \times 10^{-20}$	0,00
SbO_3^-	$4,15 \times 10^{-4}$	99,88
Total	$4,15 \times 10^{-4}$	100,00
Zinc	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
$\text{ZnOHCl}_{(\text{aq})}$	$1,08 \times 10^{-5}$	1,96
ZnCl_3^-	$2,31 \times 10^{-4}$	42,02
ZnCl^+	$5,97 \times 10^{-6}$	1,09
ZnCl_4^{-2}	$2,29 \times 10^{-4}$	41,65
$\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$	$7,3 \times 10^{-5}$	13,28
Total	$5,50 \times 10^{-4}$	100,00

Pour ce qui est du Sb, le logiciel ne prédit aucune forme de précipité de Sb à pH 8 comme c'était le cas à pH 2. Pourtant, la précipitation de la presque totalité du Sb a été constatée à pH 8. Il est donc supposé que le Sb précipiterait ou co-précipiterait avec le Fe ou le Pb, comme les résultats précédents le montrent et le logiciel ne tient pas compte de la présence du Fe et du Pb pour la précipitation du Sb. Pour le Zn, le logiciel MINEQL+ ne prédit aucune forme de précipité à pH 8 bien que nos résultats montrent la précipitation du Zn à ce pH. Le Zn se retrouverait principalement sous forme de ZnCl_3^- (42,02%) et de ZnCl_4^{2-} (41,65%).

Il est important ici de noter que l'utilisation de ce logiciel pour prédire les formes sous lesquelles se retrouvent les métaux à l'étude présente certaines limites d'application. Tout d'abord, les espèces prédites sont calculées sur une période de temps infini, c'est-à-dire qu'il ne tient pas compte de la cinétique des réactions. Deuxièmement, plusieurs précipités susceptibles de se former avec le Sb ou avec plusieurs métaux présents ne sont pas inclus dans la base de données du logiciel. Troisièmement, le logiciel ne tient pas compte des cas d'adsorption des métaux comme par exemple avec les hydroxydes de Fe pouvant ensuite précipiter. Le logiciel donne donc une idée partielle des formes de précipités formés. Il faudrait faire une analyse microscopique des précipités formés afin de déterminer avec exactitude leur composition.

6 PROCÉDÉ DE LIXIVIATION À CONTRE-COURANT

6.1 Étude en contre-courant sans traitement des lixiviats

Le procédé de lixiviation à contre-courant réalisé a permis au cours des dix cycles réalisés, d'économiser beaucoup d'eau, d'acide et de NaCl. Pourtant, ce procédé n'est que très peu cité dans la littérature (Gasmelseed *et al.* 1989; Haque et Laliberté 1987; Janin *et al.* 2012; Levasseur *et al.* 2006). Les prochaines sections présenteront les résultats obtenus lors de la lixiviation en cinq étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage, durant dix cycles, sans traitement des lixiviats.

6.1.1 Rendements d'élimination et teneurs finales en métaux dans les sols

La Figure 6.1 montre le pourcentage d'enlèvement des métaux lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. On remarque d'abord que les taux d'enlèvement du Cu et du Pb sont très élevés, soit près de 98% pour le Cu et près de 99,5% pour le Pb. De plus, les taux d'efficacité d'élimination du Cu et du Pb ne diminuent pas au cours des cycles montrant ainsi que le procédé demeure tout aussi efficace au cycle 10. Pour le Sb, les pourcentages d'enlèvement varient tous entre 70 et 81% avec une diminution pour les cycles 8 et 10. Par contre, on ne peut pas conclure pour cela que l'efficacité du procédé a pour autant diminué. Les pourcentages d'enlèvement du Zn varient entre 0 et 81%. Les analyses de sols avant et après traitement ont donc été réalisées une seconde fois pour bien valider ces résultats.

Les résultats obtenus la seconde fois donnent des résultats similaires. Comme certains résultats montraient un contenu en Zn plus élevé après traitement qu'avant traitement il a été conclu que le Zn, contrairement aux autres métaux, n'était pas réparti uniformément dans le sol à traiter. De façon générale, les pourcentages d'enlèvement ne diminuent pas au cours des cycles. Ceci concorde avec les résultats obtenus par Haque et Laliberté (1987) qui n'ont pas observé de diminution du pourcentage d'extraction lors de l'utilisation du contre-courant comme procédé.

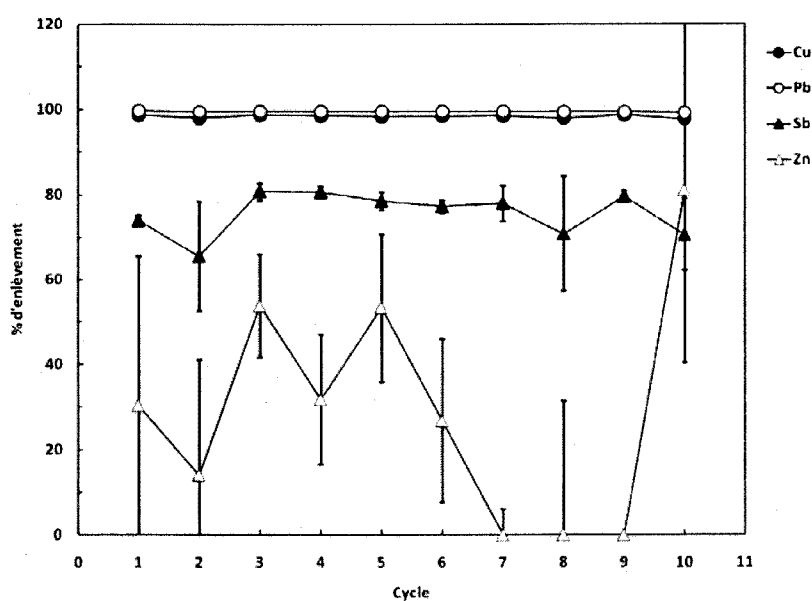


Figure 6.1 Pourcentage d'enlèvement des métaux lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

La Figure 6.2 illustre le contenu en métaux dans les sols finaux lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. On peut d'abord voir sur cette figure que les concentrations en Cu sont très faibles et varient entre 23 et 40 mg Cu/kg entre les cycles 1 et 10. On ne remarque aucune augmentation de la quantité de Cu dans les sols finaux dans le temps. Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Janin *et al.* (2012) qui ont observé une augmentation de la concentration en Cu dans le bois traité, de 65,8 mg Cu/kg pour le cycle 1 à 340 mg Cu/kg pour le cycle 10. Toutes les concentrations en Cu obtenues dans les sols traités respectent le critère A du MDDEP de 40 mg Cu/kg.

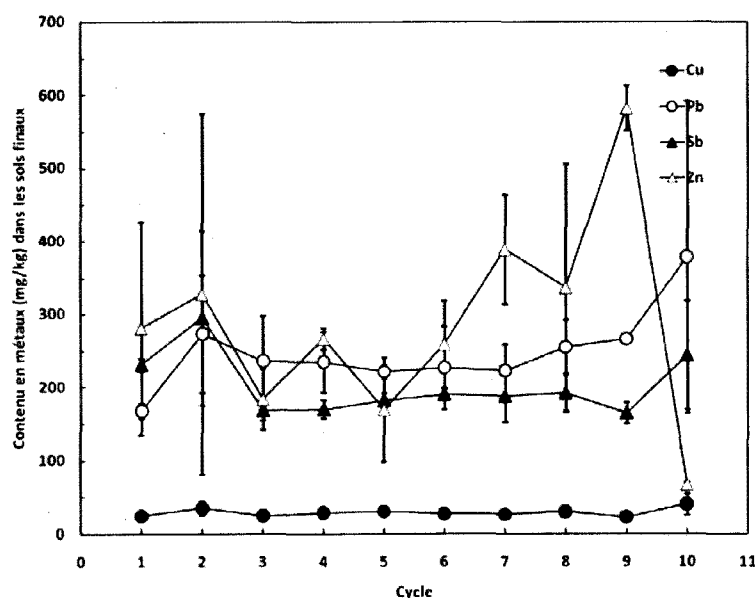


Figure 6.2 Contenu en métaux dans les sols finaux lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

Les concentrations en Pb dans les sols finaux sont plus élevées que les concentrations finales en Cu et Sb mais moins élevées que les concentrations en Zn. La concentration en Pb augmente d'abord au cycle 2, passant de 168 à 274 mg Pb/kg. Les concentrations demeurent ensuite stables variant de 223 à 236 mg Pb/kg pour les cycles 3 à 7. Au cours des cycles 8 à 10 la concentration du Pb augmente ensuite à 378 mg Pb/kg. Cette augmentation de la concentration dans les sols finaux serait due à une accumulation de sulfates qui inhibent la solubilisation. Même si les concentrations en Pb dans les sols finaux augmentent quelque peu entre les cycles 1 et 10, le pourcentage d'enlèvement, pour sa part passe de 99,67 à 99,22%. On ne note donc pas une augmentation significative des concentrations en Pb dans les sols finaux au cours du temps. Le processus de lixiviation à contre-courant demeure tout aussi efficace pour l'enlèvement du Pb au cycle 10. Dans tous les cas, les sols traités par le procédé de lixiviation à contre-courant respectent le critère B du MDDEP de 500 mg Pb/kg.

Les concentrations en Sb dans les sols finaux sont plus élevées que les concentrations en Cu mais moins élevées que les concentrations en Pb. Ces concentrations varient de 169 à 244 mg Sb/kg. On ne voit aucune augmentation des concentrations dans le temps. Par contre, les concentrations de Sb dans les sols finaux, obtenues pour les cycles 1 à 10, ne respectent pas le critère du CCME de 40 mg Sb/kg pour les terrains à vocation industrielle, même avec des pourcentages d'enlèvement allant jusqu'à 81%. Il est quand même important de noter que ce sol ne respecte pas la recommandation mais il présente néanmoins une dangerosité moindre. Dans le but d'abaisser davantage les teneurs en Sb dans les sols finaux pour qu'ils respectent le critère du CCME, la concentration de H_2SO_4 utilisée pourrait être augmentée à 1,5 M et/ou la durée des étapes de lixiviations pourrait passer de une à quatre heures.

Pour le Zn, les concentrations dans les sols finaux varient beaucoup, soit de 67 à 582 mg Zn/kg. En fait, les concentrations obtenues pour les cycles 7, 8 et 9 sont plus élevées que les concentrations de départ, avant traitement. Comme il a été mentionné précédemment, ces analyses ont été réalisées une seconde fois, sans changement des résultats. Il est donc difficile de discuter et de conclure sur les concentrations en Zn dans les sols finaux. Par contre, les concentrations en Zn dans les sols finaux respectent le critère B de 500 mg Zn/kg ou le critère C de 1 500 mg Zn/kg.

6.1.2 Teneurs en métaux dans les lixiviats et eaux de rinçage

La Figure 6.3 indique les teneurs en Cu dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. De façon générale, on peut voir sur cette figure que pour chacune des cinq étapes de lixiviation, la même concentration de métaux fut solubilisée au cours des dix cycles. La première étape de lixiviation a solubilisé une concentration variant de 162 à 206 mg Cu/L au cours des 10 cycles. La deuxième étape de lixiviation, pour sa part, a solubilisé une concentration variant de 7,4 à 13 mg Cu/L.

Quant à la troisième étape de lixiviation, elle a permis de solubiliser 0,8 à 1,3 mg Cu/L. La quatrième étape de lixiviation a entraîné la solubilisation de 0,27 à 0,53 mg Cu/L et finalement, la cinquième étape de lixiviation a permis la solubilisation de 0,09 à 0,29 mg Cu/L. Dans tous les cas, la première étape de lixiviation a solubilisé une plus grande quantité de Cu que la deuxième étape de lixiviation et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une très faible quantité de Cu

solubilisé pour les étapes de lixiviation quatre et cinq. Ces résultats montrent que trois étapes de lixiviation seraient suffisantes pour entraîner une solubilisation maximale du Cu.

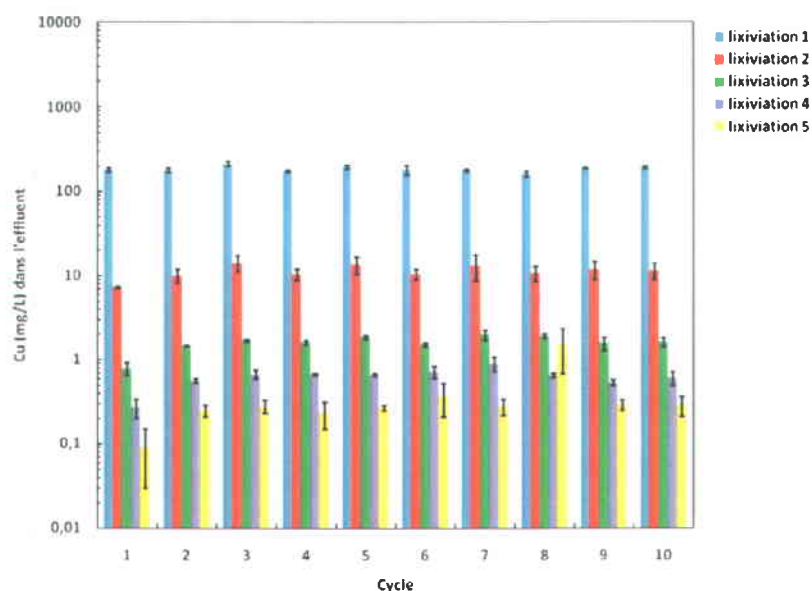


Figure 6.3 Teneurs en Cu dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

La Figure 6.4 illustre les teneurs en Pb dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats.

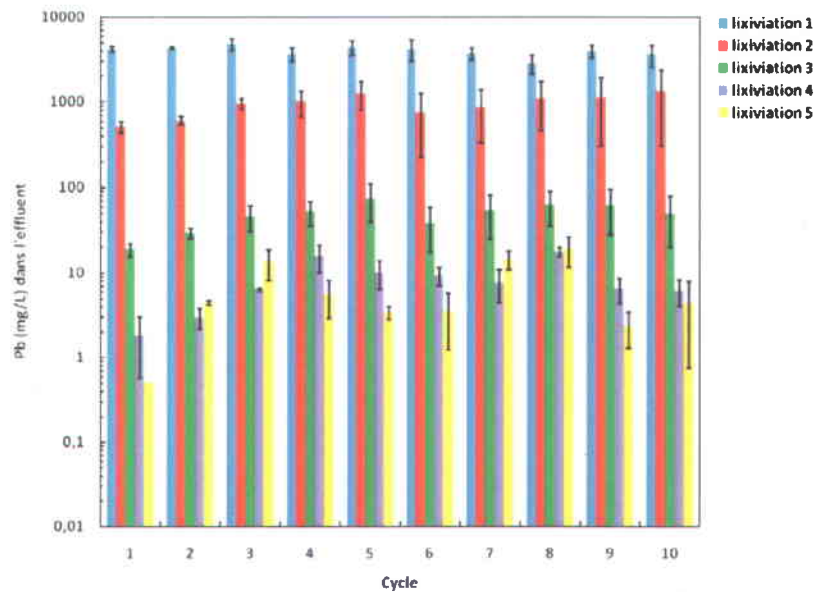


Figure 6.4 Teneurs en Pb dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

On remarque d'abord que les concentrations en Pb solubilisé sont plus grandes pour le Pb que pour le Cu dû aux concentrations en Pb plus grandes dans les sols. La première étape de lixiviation a permis de solubiliser entre 1 984 et 4 253 mg Pb/L. Ces différences sont principalement dues aux concentrations différentes de Pb dans le sol avant traitement. Pour sa part, la deuxième étape de lixiviation a permis la solubilisation supplémentaire de 513 à 1 276 mg Pb/L. La troisième étape a entraîné la solubilisation de 19 à 59 mg Pb/L. La quatrième étape de lixiviation a quant à elle, solubilisé 0 à 6 mg Pb/L. Finalement, la cinquième étape de lixiviation a permis la solubilisation de 0,5 à 14,6 mg Pb/L. Contrairement au Cu, les quatrième et cinquième étapes de lixiviation ont permis de solubiliser une plus grande concentration de

Pb montrant ainsi que cinq étapes sont nécessaires afin de solubiliser la plus grande quantité de Pb possible.

La Figure 6.5 montre les teneurs en Sb dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. Les concentrations en Sb dans l'effluent sont plus élevées que les concentrations en Zn mais plus faibles que les concentrations en Cu, comme les concentrations dans les sols de départ. Tout comme pour le Cu, les concentrations en Sb dans les lixiviats de chacune des étapes de lixiviation sont similaires au cours des cycles. Suite à la première étape de lixiviation, entre 43 et 64 mg Sb/L furent solubilisés. Suite à la deuxième étape de lixiviation, c'est entre 8,3 et 12,8 mg Sb/L qui furent solubilisés.

La troisième étape de lixiviation a permis de solubiliser entre 1,2 et 3 mg Sb/L alors que la quatrième et la cinquième étape de lixiviation ont permis la solubilisation de 0 à 1,6 mg Sb/L et de 0,3 à 1,8 mg Sb/L, respectivement. Tout comme pour le Cu, trois étapes de lixiviation sont suffisantes afin de solubiliser un maximum de Sb.

Sur la Figure 6.6 on peut voir les teneurs en Zn dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. On remarque d'abord que, même si les concentrations de Zn dans les sols finaux ne sont pas constantes et sont très élevées, au cours des dix cycles, les concentrations en Zn dans les lixiviats sont semblables pour chacune des étapes de lixiviation. Ces concentrations varient de 24 à 36 mg Zn/L de solubilisation pour la première étape de lixiviation.

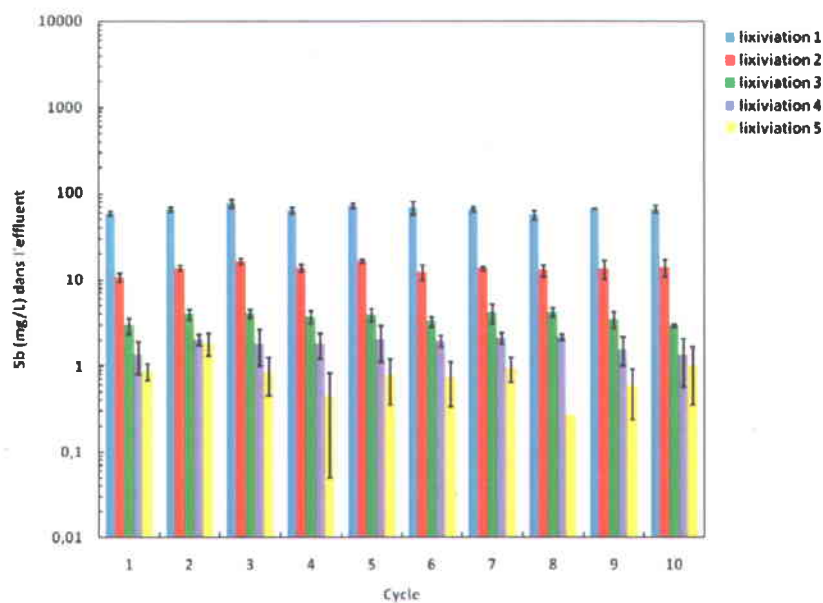


Figure 6.5 Teneurs en Sb dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

Comme le premier lixiviat contient les métaux solubilisés lors des lixiviations 2, 3, 4 et 5, des cycles précédents, et ce, pour près de la moitié des cycles (6 à 10), on peut dire que la concentration en Zn du premier lixiviat représente la totalité des métaux solubilisés à partir du sol de départ qui contient, en moyenne, 360 mg Zn/kg. On remarque que les valeurs des concentrations en Zn dans les lixiviats de la première étape, pour les cycles 6 à 10, varient de 28 à 34 mg Zn/L. On peut donc dire que de 77 à 94% des métaux contenus dans les sols de départ furent solubilisés par le procédé de lixiviation à contre-courant.

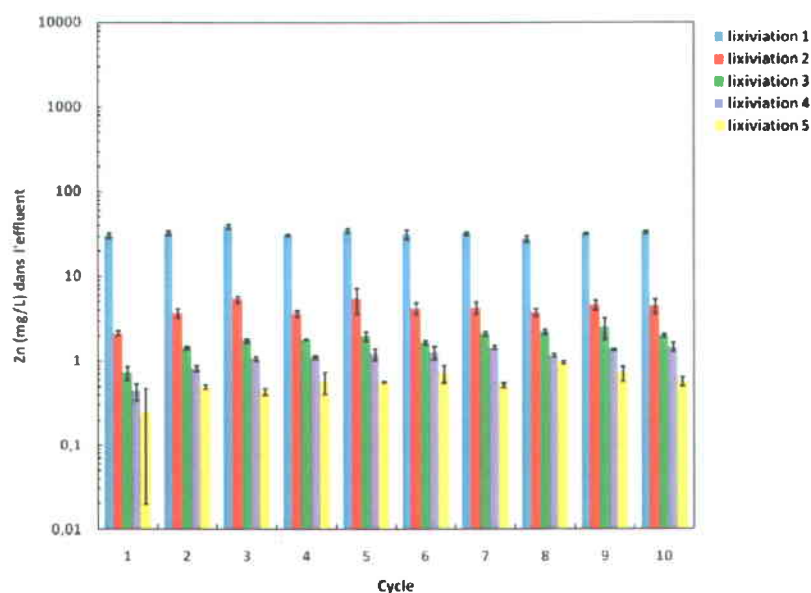


Figure 6.6 Teneurs en Zn dans l'effluent pour les cinq lixiviations lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

Les concentrations en Zn solubilisé, lors de la deuxième étape et de la troisième étape de lixiviation ont des valeurs de 1,7 à 4 mg Zn/L et de 0,6 à 1 mg Zn/L, respectivement. En ce qui concerne la quatrième étape de lixiviation, elle a permis la solubilisation de 0,4 à 0,8 mg Zn/L. Finalement la cinquième étape de lixiviation a solubilisé seulement 0,3 à 1 mg Zn/L.

On voit sur la Figure 6.7 le contenu en métaux dans l'eau du rinçage 1 lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. Pour les cinq premiers cycles, la même eau de rinçage fut utilisée d'un cycle à l'autre. Par la suite, une nouvelle quantité d'eau fut utilisée pour chacun des cycles 6 à 10.

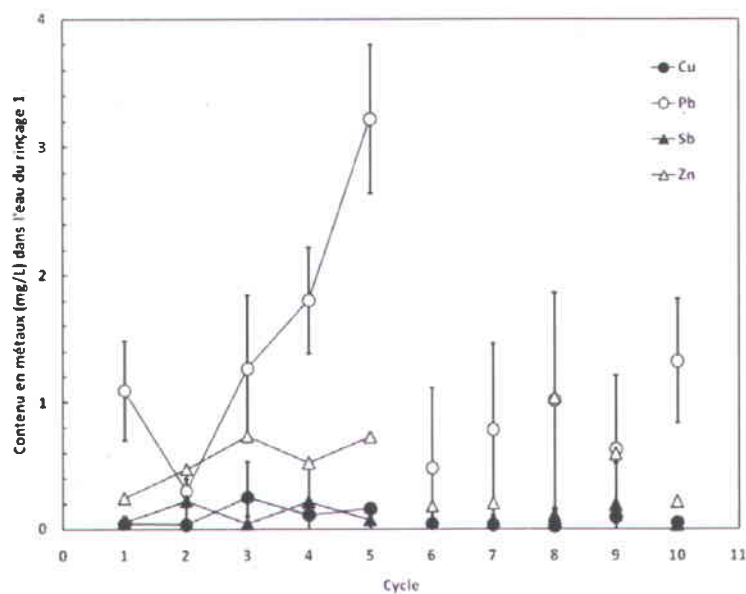


Figure 6.7 Contenu en métaux dans l'eau du rinçage 1 lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

Si on regarde les concentrations en Cu dans l'eau de rinçage, on peut voir qu'elles sont très faibles, qu'elles augmentent de 0,04 à 0,16 mg Cu/L, au cours des cycles 1 à 5 et varient ensuite de 0,02 à 0,09 mg Cu/L pour les cycles 6 à 10. Pour leur part, les concentrations en Pb augmentent de 0,3 à 3,2 mg Pb/L au cours des cycles 1 à 5 et varient ensuite de 0,5 à 1,3 mg Pb/L pour les cycles 6 à 10. C'est le Pb que l'on retrouve en concentrations plus élevées dans l'eau de rinçage puisque c'est le métal qui est présent en plus grandes concentrations dans le sol. Les teneurs en Sb dans l'eau de rinçage passent de 0,05 à 0,21 entre les cycles 1 et 4 et varient ensuite de 0,03 à 0,19 mg Sb/L pour les cycles 6 à 10. Les concentrations en Zn obtenues dans l'eau de rinçage sont plus élevées que les concentrations obtenues pour le Cu et le Sb mais sont quand même très faibles (<1 mg/L). En fait, la concentration en Zn passe de 0,24, pour le

cycle 1, à 0,72 mg Zn/L, pour le cycle 5. Les concentrations varient ensuite de 0,18 à 1 mg Zn/L, entre les cycles 6 et 10.

Le contenu en métaux dans l'eau du rinçage 2 lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats, est illustré à la Figure 6.8. On peut d'abord voir que les concentrations en métaux dans l'eau du rinçage 2 sont plus faibles que les concentrations en métaux dans l'eau du rinçage 1. Tout comme pour le rinçage 1, la même eau de rinçage fut réutilisée entre les cycles 1 à 5 et de l'eau fraîche fut utilisée pour les cycles 6 à 10. La concentration en Cu obtenue, pour le rinçage 2, au cycle 4 est 0,1 mg Cu/L alors qu'elle varie entre 0,02 et 0,32 mg Cu/L entre les cycles 6 et 10. Pour le Pb, les concentrations dans l'eau du rinçage 2 passent de 0 à 1,2 mg Pb/L entre les cycles 1 et 5 et varient ensuite entre 0,28 et 2,98 mg Pb/L, pour les cycles 6 à 10. En ce qui concerne le Sb, on note d'abord une augmentation de la concentration au cycle 2 qui diminue par la suite au cycle 3, 4 et 5.

On devrait plutôt noter une augmentation de la concentration entre les cycles 1 et 5 car la même eau est utilisée d'un cycle à l'autre. Ce phénomène est observé seulement avec le Sb. Entre les cycles 6 et 10, les concentrations en Sb varient de 0 à 0,89 mg Sb/L. Le Zn, lui, est présent dans l'eau du rinçage 2 en concentrations qui augmentent de 0,07 à 1,62 mg Zn/L entre les cycles 1 et 5. Il est ensuite présent en concentrations qui varient de 0,12 à 0,64 mg Zn/L.

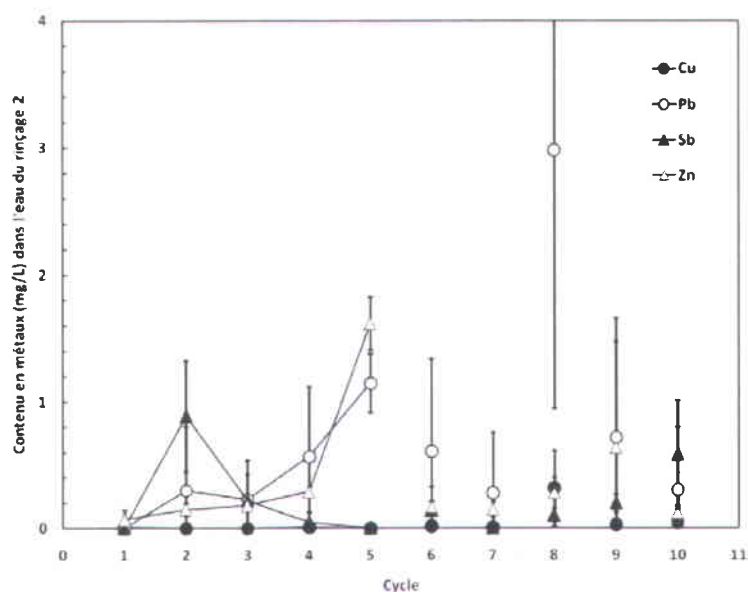


Figure 6.8 Contenu en métaux dans l'eau du rinçage 2 lors des dix cycles du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats

6.1.3 Consommation d'eau et de produits chimiques

Le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats a nécessité un total de 5,8 L d'eau pour traiter 200 g de sols alors qu'un procédé de cinq étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage, en dix cycles, qui n'aurait pas recyclé les lixiviats et eaux de rinçage aurait nécessité 14,2 L, soit près de 8,4 L de plus. Cette économie est un grand avantage de ce procédé à contre-courant et est observée dans tous les travaux discutant ce type de procédé (Gasmelseed *et al.* 1989; Haque et Laliberté 1987; Janin *et al.* 2012; Levasseur *et al.* 2006).

Le procédé à contre-courant permet d'économiser l'eau mais permet aussi d'économiser l'acide utilisé. Le procédé à contre-courant sans traitement des lixiviats a

nécessité 192,7 mL de H_2SO_4 concentré alors qu'il en aurait nécessité 595,9 mL pour le traitement, en dix cycles, avec cinq étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage, sans recyclage des lixiviats. Cela représente une économie de 403 mL d'acide concentré pour chaque 200 g de sols traités soit une économie de 2 016 L/t de sol.

De la même façon, l'économie de NaCl utilisé lors du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats, par rapport à un procédé conventionnel sans récupération des lixiviats, est considérable. Le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats a nécessité 0,81 kg de NaCl pour 200 g de sols traités. Un procédé sans récupération des lixiviats en aurait consommé 2,49 kg. Le procédé utilisé permet donc une économie de 8 400 kg de NaCl/t de sol par rapport à un procédé sans récupération des lixiviats.

6.1.4 Bilan de masse

Le Tableau 6.1 présente le bilan de masse du procédé de lixiviation chimique à contre-courant sans traitement des lixiviats comprenant dix cycles de cinq étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage. Ce bilan tient compte des intrants (quantité de sol, d'eau, d'acide, de sels et de métaux entrant dans le procédé) et des extrants (quantité de sol, d'eau, d'acide, de sels et de métaux sortant du procédé lors des différentes étapes de lixiviation, de précipitation et de rinçage). Ce bilan permet d'établir les quantités de sols, d'eau, d'acide, de sels et de métaux gagnées ou perdues lors du procédé complet de traitement. Le premier résultat de ce tableau que l'on remarque concerne le rapport existant entre la quantité de sol sortant et la quantité de sol entrant dans le procédé. En fait, 63% du sol est perdu au cours des filtrations et transferts de sol ayant lieu entre les différentes étapes de lixiviation et de rinçage.

Tableau 6.1 Bilan de masse du procédé de lixiviation chimique à contre-courant sans traitement des lixiviats comprenant dix cycles de cinq étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage

	Description	Sol sec (g)	Eau (mL)	H ₂ SO ₄ concentré (mL)	NaCl (g)	Quantité (mg)			
						Cu	Pb	Sb	Zn
Intrants	sol initial	200,0				358,4	9658	168,0	73,6
	eau		5838						
	H ₂ SO ₄			192,7					
	NaCl				805,2				
Extrants	sol décontaminé	73,7				2,1	18,1	14,4	22,2
	lixiviats		3230	191,6	800,8	361,8	8060	134,3	65,2
	eau de rinçage		2520			0,17	2,76	0,35	1,13
Extrants/ Intrants		0,37	0,98	0,99	0,99	1,02	0,84	0,89	1,20

Le rapport extrants/intrants en ce qui concerne la quantité d'eau est de 0,98 indiquant que l'on perd 2% de l'eau au cours du procédé. Cette eau se retrouve principalement dans les sols finaux et n'a pas été quantifiée. Pour ce qui est du H₂SO₄ concentré et du NaCl, le rapport extrants/intrants est de 0,99, indiquant une perte de 1% de ces réactifs au cours du procédé. Les rapports entre extrants et intrants pour les métaux à l'étude sont de 1,02 pour le Cu, 0,84 pour le Pb, 0,89 pour le Sb et 1,2 pour le Zn. Seul le Zn présente un rapport plus élevé que 1 montrant que les quantités de Zn sortant du procédé sont plus élevées que les quantités de Zn entrant. Cette valeur semble erronée et provient des concentrations en Zn mesurées dans les sols finaux.

6.2 Étude en contre-courant avec traitement des lixiviats

Les différences principales entre ce procédé et le procédé sans traitement des lixiviats sont: le traitement du lixiviat provenant de la première étape de lixiviation par précipitation, avec NaOH, à pH 2 et recirculation dans le procédé du lixiviat obtenu. De plus, trois étapes de lixiviation plutôt que cinq et une étape de rinçage plutôt que 2 et l'utilisation d'une plus grande quantité de sol, soit 200 g et de solution lixivante (2 L). Il est à noter que la diminution du nombre de lavage et de rinçage a été choisie pour diminuer le coût du procédé.

6.2.1 Rendements d'élimination et teneurs finales en métaux dans les sols

La Figure 6.9 montre le pourcentage d'enlèvement des métaux lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. On peut voir sur cette figure que les pourcentages d'enlèvement diminuent pour tous les métaux, entre les cycles 1 et 7, contrairement au procédé à contre-courant sans traitement des lixiviats. On remarque aussi que les pourcentages d'enlèvement les plus élevés sont obtenus avec le Pb et le Cu tout comme pour le procédé discuté précédemment.

Pour le Cu, le pourcentage d'enlèvement passe de 97,4, au cycle 1, à 86,5%, au cycle 7. Le pourcentage d'enlèvement pour le Pb, pour sa part, varie entre 90,4 et 96,6% entre les cycles 1 à 6 et a une valeur de 74,1% au cycle 7. Pour le Sb, les valeurs de pourcentage d'enlèvement varient de 68 à 100% avec une diminution pour les cycles 6 et 7. Au cycle 5, 100% d'enlèvement de Sb a été mesuré. Le sol de départ et le sol final du cycle 5 ont donc été analysés pour leur contenu en métaux une deuxième fois et les résultats sont restés les mêmes.

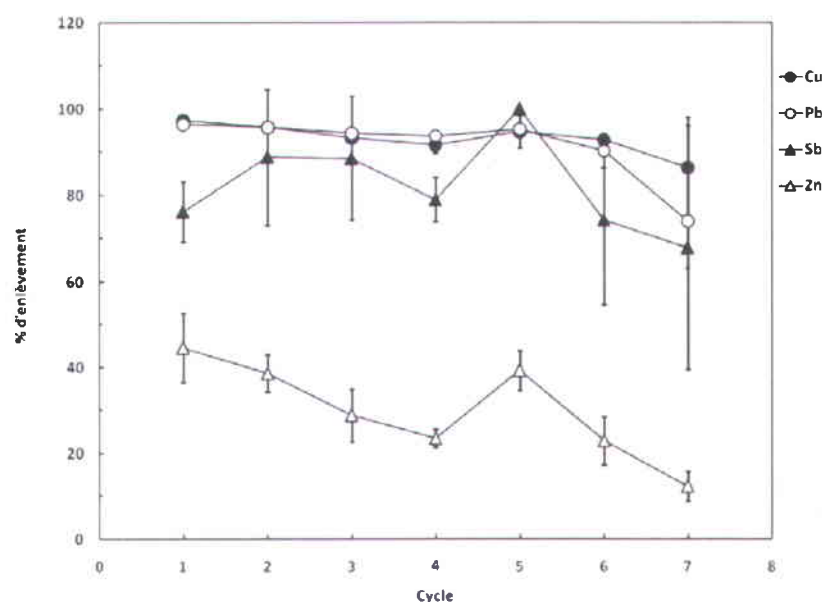


Figure 6.9 Pourcentage d'enlèvement des métaux lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Les pourcentages d'enlèvement du Zn diminuent de façon constante entre les cycles 1 et 7 sauf pour le cycle 5 où on note un pourcentage d'enlèvement similaire à celui du cycle 2. Ces pourcentages passent de 44,6, au cycle 1, à 12,4%, au cycle 7. Les taux d'enlèvement obtenus pour le Zn sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus pour les trois autres métaux à l'étude comme c'était le cas pour la lixiviation à contre-courant sans traitement du lixiviat.

On peut voir sur la Figure 6.10 le contenu en métaux dans les sols finaux lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. On constate en premier lieu que le contenu en mg/kg de Cu, Sb et Zn dans les sols finaux n'augmente que très légèrement entre les cycles 1 à 7. Pour le Pb on note une augmentation de la concentration en

Pb dans les sols finaux aux cycles 6 et 7. Il est probable que la forte teneur en sulfate diminue la solubilisation du Pb.

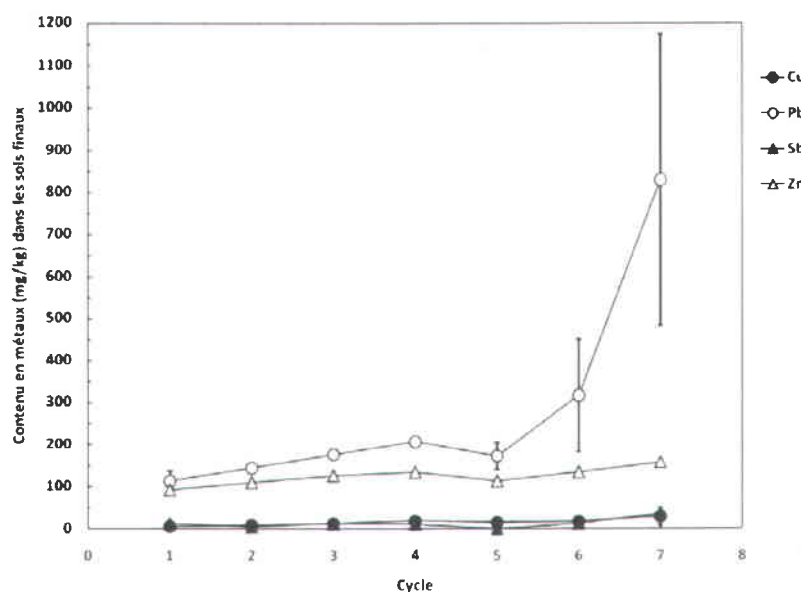


Figure 6.10 Contenu en métaux dans les sols finaux lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Les concentrations en Cu dans les sols finaux augmentent de 6,4 mg Cu/kg, au cycle 1 à 29,8 mg Cu/kg au cycle 7. Dans tous les cas ces sols respectent le critère A du MDDEP, pour le Cu, de 40 mg Cu/kg. Pour le Pb, les concentrations dans les sols finaux passent de 113,6 à 173,7 mg Pb/kg, du cycle 1 au cycle 5. Aux cycles 6 et 7, il reste 317 et 830 mg Pb/kg, respectivement. Ces concentrations respectent toutes le critère B (500 mg Pb/kg) ou C (1 000 mg Pb/kg) du MDDEP. Les concentrations en Sb dans les sols finaux varient entre 6 et

13,4 mg Sb/kg entre les cycles 1 à 6. Pour le cycle 7, la concentration en Sb dans le sol final est de 37 mg Sb/kg. Toutes ces valeurs sont sous la valeur limite acceptable par le CCME, de 40 mg Sb/kg, pour les terrains à vocation industrielle. L'efficacité de ce procédé avec traitement des lixiviats par rapport à celui sans traitement des lixiviats semble supérieure en ce qui concerne le Sb. Ces résultats proviennent du fait que les sols utilisés pour le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats, contenaient une concentration beaucoup plus faible de Sb. Pour le Zn, les concentrations dans les sols finaux passent de 92 à 158 mg Zn/kg entre les cycles 1 et 7. Malgré les faibles taux d'enlèvement obtenus pour le Zn, les sols finaux respectent le critère A (110 mg Zn/kg) ou le critère B (500 mg Zn/kg) du MDDEP.

Si on compare le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats avec celui qui traite les lixiviats, en termes d'efficacité d'enlèvement des métaux, on s'aperçoit que le même niveau d'enlèvement est maintenu au cours des dix cycles du procédé à contre-courant sans traitement des lixiviats et ce pour Cu, Pb, Sb et Zn ; alors qu'au cours du procédé à contre-courant avec traitement des lixiviats, on note une diminution des taux d'enlèvement pour les quatre métaux entre les cycles 1 et 7. Ces résultats montrent qu'un procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats peut inclure plus de 10 cycles, alors qu'un procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats est limité à environ six cycles d'opération.

6.2.2 Teneurs en métaux dans les lixiviats et eaux de rinçage

La Figure 6.11 indique les teneurs en Cu dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats.

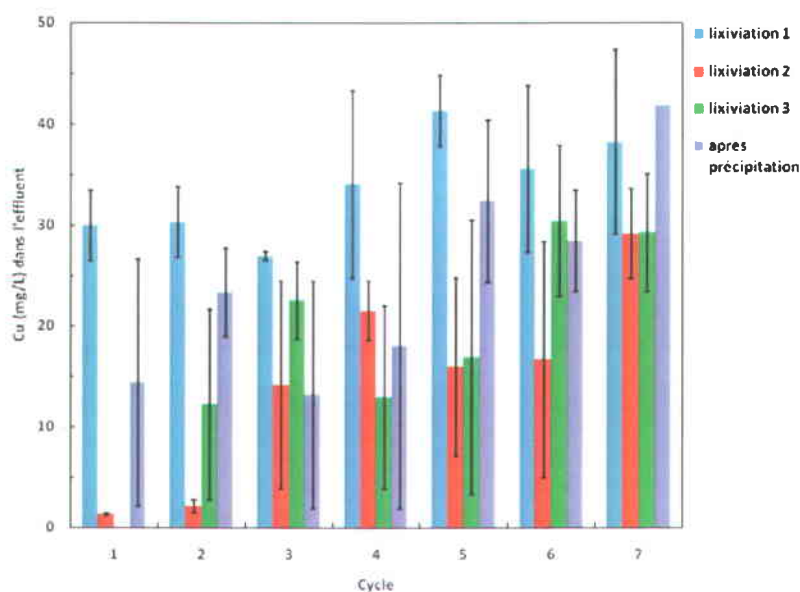


Figure 6.11 Teneurs en Cu dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

La première chose que l'on peut observer sur cette figure c'est que les concentrations en Cu dans les lixiviats sont beaucoup plus faibles que les concentrations en Cu dans les lixiviats du procédé à contre-courant sans traitement des lixiviats. Cela est dû au fait que les sols utilisés

pour le contre-courant avec traitement des lixiviats contiennent une concentration beaucoup plus faible de Cu.

Lorsque l'on regarde les teneurs en Cu dans les lixiviats suite à la première lixiviation, on peut voir que pour les trois premiers cycles, les valeurs se situent entre 27 et 30 mg Cu/L. Il est normal que ces valeurs soient semblables puisque le lixiviat 1 du cycle 2 contient les métaux solubilisés à la deuxième étape de lixiviation du cycle 1 ainsi que les métaux solubilisés lors de la première lixiviation du cycle 2. Comme la concentration en métaux solubilisés lors de la deuxième étape du cycle 1 était très faible, on ne note pas d'augmentation de la concentration en Cu dans le lixiviat 1 du cycle 2. Le même principe s'applique pour le lixiviat 1 du cycle 3 qui contient les métaux solubilisés du lixiviat 2 du cycle 2. Pour les cycles 4 et 5 on obtient 34 et 41 mg Cu/L dans le lixiviat 1, respectivement. Pour ces cycles, la quantité de Cu solubilisé à l'étape 1 de lixiviation est réduite par rapport aux trois premiers cycles car par exemple, le lixiviat 1 du cycle 4 contient aussi les métaux solubilisés provenant de la lixiviation 2 du cycle 3 (14,2 mg Cu/L), donc 19,8 mg Cu/L furent solubilisés lors de la première étape de lixiviation du cycle 4. Il en va de même pour le cycle 5 où 19,8 mg Cu/L furent solubilisés lors de la première étape de lixiviation. En ce qui concerne les cycles 6 et 7, 19,6 et 21,6 mg Cu/L furent solubilisés respectivement lors de la première étape de lixiviation.

Les concentrations en Cu dans le lixiviat 2 des cycles 1 et 2 sont très faibles et ont une valeur de 1,4 et 2,2 mg Cu/L, respectivement montrant ainsi que la quantité de métaux solubilisés au cours de cette étape est beaucoup plus faible que la quantité de métaux solubilisés au cours de la première étape de lixiviation. Les concentrations en Cu suite à la deuxième étape de lixiviation, pour les cycles 3 à 6, varient entre 14,2 et 21,6 mg Cu/L. Ces

concentrations en Cu sont plus élevées que pour les cycles 1 et 2 car le cycle 3, par exemple, contient les métaux provenant de la troisième étape de lixiviation du cycle 2, qui elle, contient les métaux restant, suite à la précipitation du lixiviat 1 du cycle 1. Au cycle 7, le lixiviat 2 contient 29,2 mg Cu/L. Cette valeur est plus élevée que pour les cycles précédents puisque la précipitation au cycle 5 a permis l'enlèvement d'une plus faible quantité de Cu que pour les cycles précédents.

La troisième étape de lixiviation a solubilisé 0 mg Cu/L pour le cycle 1. Pour les cycles 2 à 5, le Cu solubilisé, dans le lixiviat 3, représente entre 12,3 et 22,6 mg Cu/L. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues suite à la précipitation du cycle précédent, indiquant que la troisième étape de lixiviation n'a solubilisé qu'une très faible quantité de métaux. Pour les cycles 6 et 7, les concentrations en Cu solubilisé, dans le lixiviat 3, sont de 30,4 et 29,3 mg Cu/L. Ces concentrations sont plus élevées pour les deux derniers cycles puisqu'une quantité moindre de Cu fut enlevée par précipitation au cours des cycles 5 et 6.

Pour les cycles 1, 3 et 4, l'étape de précipitation à pH 2, a permis l'enlèvement de près de la moitié du Cu présent dans le lixiviat 1 du même cycle. Pour les cycles 2, 5 et 6, la précipitation a permis l'enlèvement d'une plus faible quantité de Cu, avec des concentrations restantes dans le lixiviat de 23,4, 32,5 et 28,5 mg Cu/L. Pour le cycle 7, l'ajout de NaOH jusqu'à un pH de 2, n'a pas permis la précipitation du Cu et la concentration mesurée suite à la précipitation est légèrement supérieure à celle du lixiviat 1 avant précipitation. Des analyses supplémentaires de P, S et Cl^- ont donc été réalisées afin de déterminer pourquoi aucun phénomène de précipitation n'a été observé au cycle 7, mais rien dans ces résultats n'explique

ce phénomène. Nous pouvons par contre dire que le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats est efficace durant 6 cycles mais pas au-delà.

Sur la Figure 6.12 on peut voir les teneurs en Pb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. Tout comme pour le Cu, on observe des concentrations en Pb dans les lixiviats, plus faibles que pour le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats.

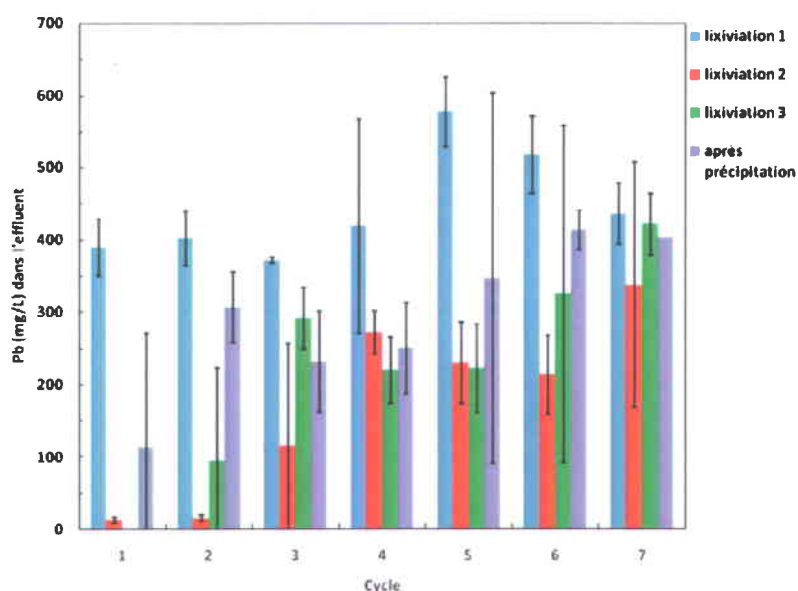


Figure 6.12 Teneurs en Pb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Comme c'est le cas pour le Cu, lors de la première lixiviation, les cycles 1 à 3 ont permis de solubiliser une quantité plus grande de Pb que les cycles suivants soit, de 372 à 402 mg Pb/L. Le lixiviat 1 des cycles 4, 5, 6 et 7 contient une quantité plus grande de Pb par rapport aux cycles 1 à 3, soit 420 à 577 mg Pb/L mais ces lixiviats contiennent aussi une quantité plus grande de Pb provenant de la lixiviation 2 du cycle précédent. Donc, la quantité de Pb solubilisé lors de la première étape de lixiviation n'est en fait pas supérieure à celles des cycles 1 à 3.

Les concentrations de Pb présentes dans les lixiviats 2, pour les cycles 1 et 2, sont très faibles et montrent que seulement 13 et 15,3 mg Pb/L sont solubilisés au cours de cette étape de lixiviation, respectivement. Les concentrations en Pb dans le lixiviat 2 des cycles 3 à 7 sont similaires aux concentrations obtenues pour le lixiviat 3 du cycle précédent, indiquant ainsi qu'une faible quantité de Pb fut solubilisé au cours de la deuxième étape de lixiviation.

Tout comme c'était le cas pour le Cu, la troisième étape de lixiviation du cycle 1 n'a pas permis de solubiliser de Pb supplémentaire. Pour les cycles 2 à 7, les concentrations en Pb dans les lixiviats de la troisième étape varient entre 93,6 et 422 mg Pb/L et sont similaires aux concentrations enregistrées suite à la précipitation pour les cycles précédents. Ces résultats montrent que pour tous les cycles, aucune solubilisation du Pb n'a été enregistrée pour cette étape de lixiviation.

En ce qui concerne la précipitation, les cycles 1 à 6 ont permis l'enlèvement d'une quantité variable de Pb, avec des concentrations restantes dans les lixiviats, variant de 113 à 413 mg Pb/L. La précipitation du cycle 7 n'a permis l'enlèvement que de 32 mg Pb/L. On peut

donc affirmer que comme pour le Cu, la précipitation au cycle 7 n'a pas été efficace. Un maximum de 6 cycles de ce procédé est donc efficace pour l'enlèvement du Pb.

On peut observer sur la Figure 6.13 les teneurs en Sb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. Les cycles 1 et 5 furent les plus efficaces en termes d'enlèvement de Sb en ce qui concerne la première étape de lixiviation. Pour ces cycles on peut voir que 6,2 et 6,9 mg Sb/L furent solubilisés, respectivement. Pour les cycles 2 à 4, une concentration variable de 2,6 à 5 mg Sb/L fut solubilisée alors que pour les cycles 6 et 7, c'est 3,5 et 3 mg Sb/L qui furent solubilisés lors de la première lixiviation.

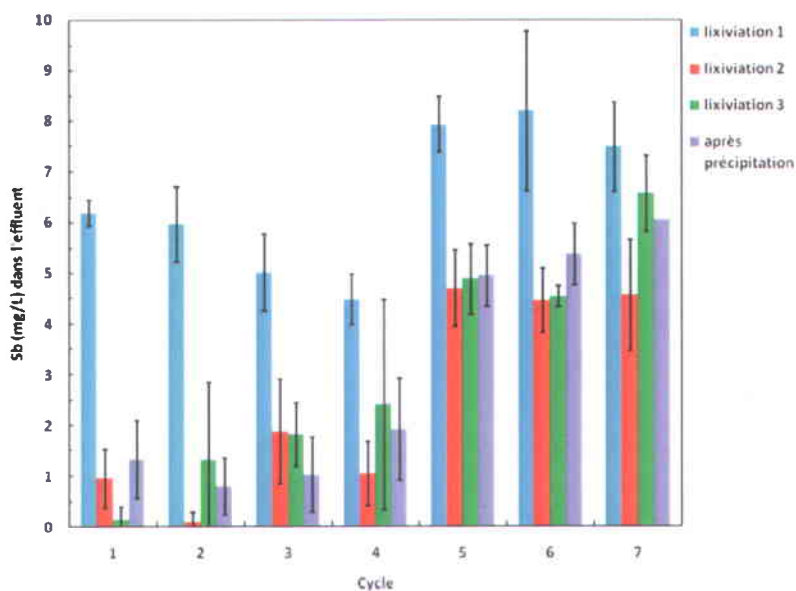


Figure 6.13 Teneurs en Sb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Ce sont les cycles 5 et 6 qui ont été les plus efficaces concernant la quantité de Sb solubilisé au cours de la deuxième étape de lixiviation avec 2,3 et 2 mg Sb/L solubilisés. Pour les autres cycles, la concentration de Sb solubilisé au cours de cette étape varie de 0 à 1 mg Sb/L. Contrairement au Cu et au Pb où la troisième étape de lixiviation n'a pas permis de solubiliser plus de métaux, pour le Sb une certaine quantité de métaux fut solubilisée au cours de cette étape de lixiviation. C'est le cycle 5 qui a permis le plus d'enlèvement de Sb soit 3 mg Sb/L. Pour les autres cycles, les concentrations en Sb solubilisé au cours de cette étape varient entre 0 et 1,4 mg Sb/L.

La précipitation, à pH 2, a permis l'enlèvement d'une plus grande proportion de Sb par rapport aux autres métaux, et ce, pour tous les cycles. Pour les cycles 1 à 4, les concentrations en Sb dans les lixiviats suite à la précipitation varient de 0,8 à 1,92 mg Sb/L, alors que pour les cycles 5 à 7, ces concentrations varient de 5 à 6 mg Sb/L. Tout comme pour le Pb, la précipitation du cycle 7 n'a permis l'enlèvement que d'une faible concentration de Sb, soit 1,5 mg Sb/L.

La Figure 6.14 montre les teneurs en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. C'est le cycle 1 qui a permis la plus forte solubilisation du Zn lors de la première étape de lixiviation, soit 6 mg Zn/L. Par la suite, les cycles 2 à 7, ont permis la solubilisation de concentrations de Zn variant de 2,6 à 4,5 mg Zn/L lors de la première étape de lixiviation.

C'est aussi le cycle 1 qui a permis la plus forte solubilisation du Zn lors de la deuxième étape de lixiviation, soit 2,5 mg Zn/L. Les cycles 2 à 7, pour leur part, ont permis de solubiliser

de 0 à 1,4 mg Zn/L. Pour la troisième étape de lixiviation, seuls les cycles 1 et 5 ont permis de solubiliser une faible quantité de Zn, soit 1,17 et 1,24 mg Zn/L, respectivement.

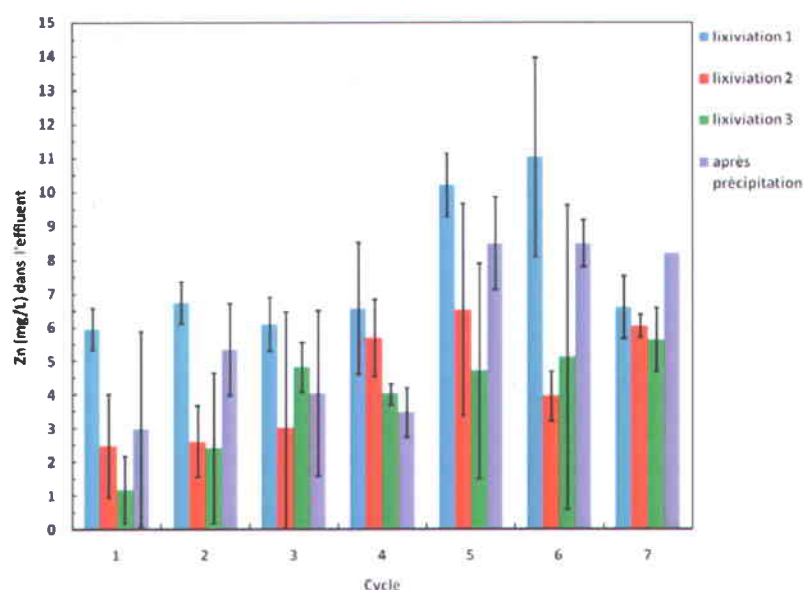


Figure 6.14 Teneurs en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

La précipitation du cycle 1 a permis 50% d'enlèvement du Zn dans le lixiviat alors que, pour les cycles 2 à 6, les pourcentages d'enlèvement lors de la précipitation varient entre 17 et 47%. Il reste donc, suite à la précipitation, une concentration en Zn variant de 3,5 à 8,5 mg Zn/L. Pour le cycle 7, la concentration dans le lixiviat suite à la précipitation est légèrement plus élevée que la concentration dans le lixiviat provenant de la première étape de lixiviation

indiquant qu'aucun phénomène de précipitation n'a été observé comme c'était le cas pour le Cu.

Sur la Figure 6.15 on peut observer le contenu en métaux dans l'eau de rinçage lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. Contrairement au procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats, ce procédé avec traitement des lixiviats récupère l'eau de rinçage d'un cycle à l'autre. En premier lieu, on peut voir que les concentrations en métaux dans l'eau de rinçage sont plus élevées, particulièrement pour le Pb, que pour le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. Ces concentrations plus élevées proviennent du fait que ce procédé avec traitement des lixiviats ne réalise que trois étapes de lixiviation. Donc, suite à la troisième étape de lixiviation, il reste une quantité plus grande de métaux dans les sols comparativement à la cinquième étape de lixiviation du procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats. Étant donné le fait que dans l'eau de rinçage les métaux s'accumulent dans le temps, un maximum de six cycles est proposé. Par la suite, l'eau de rinçage peut être recyclée en solution lixivante, avec ajout d'acide, pour la première étape de lixiviation du cycle 1. Le lixiviat résultant de cette étape de lixiviation est ensuite traité par précipitation.

Les concentrations en Cu dans l'eau de rinçage augmentent de façon constante entre les cycles 1 à 7, passant de 0 à 2,93 mg Cu/L. Pour le Pb, les concentrations augmentent aussi entre les cycles 1 à 7, de 0,68 à 19,54 mg Pb/L. Avec le Pb, les valeurs présentent un écart-type de 10 mg/L, montrant que les concentrations varient fortement entre les triplicatas réalisés. En ce qui concerne le Sb, les concentrations dans l'eau de rinçage varient de 0,26 au cycle 1 à 3,36 mg Sb/L au cycle 6.

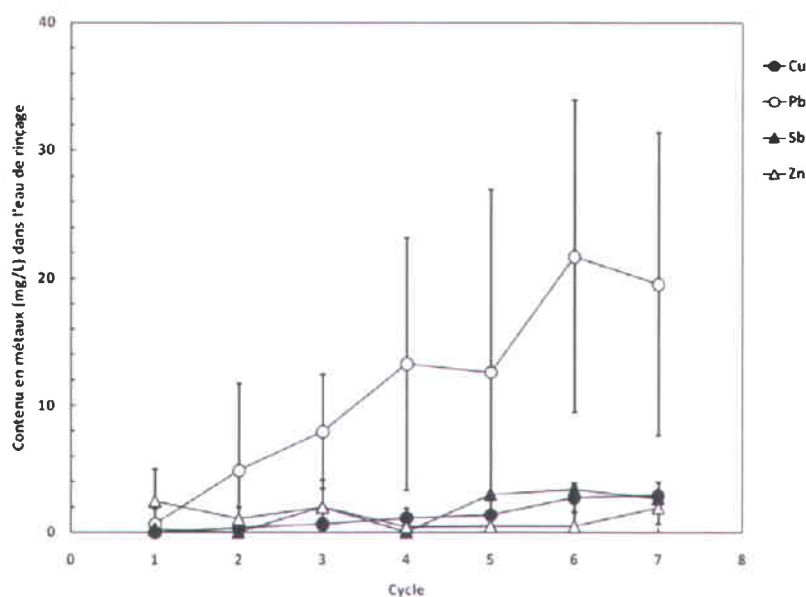


Figure 6.15 Contenu en métaux dans l'eau du rinçage lors des sept cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Le Zn est présent dans l'eau de rinçage en concentrations de 2,49 mg Zn/L au cycle 1. Cette concentration diminue ensuite jusqu'au cycle 4 avec une valeur de 0,46 mg Zn/L et augmente par la suite pour finir, au cycle 7 avec une concentration de 1,96 mg Zn/L. La concentration en Zn dans l'eau de rinçage devrait augmenter et non diminuer puisque la même eau est utilisée d'un cycle à l'autre.

6.2.3 Consommation d'eau et de produits chimiques

Le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats a utilisé 13,27 L d'eau. Sans recyclage des lixiviats et eaux de rinçage, ce procédé, en sept cycles, aurait consommé 59,25 L d'eau. Ceci représente une économie de 46 L pour 1 400 g de sols donc une

économie de 32 857 L d'eau/t. Ce procédé a aussi permis d'économiser de l'acide concentré. En fait, le processus réalisé a utilisé 906 mL de H_2SO_4 concentré alors qu'il en aurait consommé 2 922 mL sans recyclage des lixiviats. Cela représente une économie de 2 016 mL pour sept cycles soit, 1 443 L/t. De la même façon, l'économie de NaCl utilisé est aussi importante. Le processus de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats a consommé 1,74 kg de NaCl. Sans recyclage des lixiviats, ce procédé aurait consommé 10,16 kg de NaCl. Le procédé permet donc d'économiser 8,42 kg de NaCl, soit 6 014 kg/t. Pour ce qui est du NaOH, la quantité utilisée lors du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats est de 807 g. Si l'on n'avait pas réutilisé de lixiviats et que l'on avait effectué une précipitation pour chaque étape de lixiviation, cela aurait pris environ 2,42 kg NaOH. Nous économisons donc 1,61 kg NaOH, soit 1 150 kg NaOH/t.

6.2.4 Bilan de masse

Le Tableau 6.2 montre le bilan de masse du procédé de lixiviation chimique à contre-courant avec traitement des lixiviats comprenant sept cycles de trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage. On remarque d'abord que le rapport extrants/intrants en ce qui concerne le sol sec est de 0,59. Ce rapport est plus élevé que pour le procédé de lixiviation à contre-courant sans traitement des lixiviats mais est quand même faible. Cela indique que près de 41% du sol est perdu lors des différentes étapes de transfert de sol. Ce rapport serait plus élevé avec une plus grande quantité de sol à traiter. Pour l'eau utilisée, le rapport extrants/intrants est de 0,95 ce qui indique que près de 5% de l'eau est perdue au cours du processus, principalement dans le sol sortant rempli d'eau.

Tableau 6.2 Bilan de masse du procédé de lixiviation chimique à contre-courant avec traitement des lixiviats comprenant sept cycles de trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage

	Description	Sol sec (g)	Eau (mL)	H ₂ SO ₄ concentré (mL)	NaOH (g)	NaCl (g)	Quantité (mg)			
							Cu	Pb	Sb	Zn
Intrants	sol initial	1400					343,5	4715	101,7	248,4
	eau		13270							
	H ₂ SO ₄			905,7						
	NaOH				807,2					
	NaCl					1737				
Extrants	sol décontaminé	821,5					13,9	245,0	11,4	103,9
	lixiviats		4113	244,0		1020	198,3	2458	38,3	38,0
	eau de rinçage		2120				5,98	40,1	5,56	3,92
	Précipitation		6320	625,5	807,2	566,3	154,7	2165	53,2	35,7
Extrants/ Intrants		0,59	0,95	0,96	1,00	0,91	1,09	1,04	1,07	0,73

Cette quantité d'eau n'a pas été mesurée et n'est pas incluse dans le bilan. Pour le H₂SO₄ concentré, le rapport extrants/intrants est de 0,96 alors qu'il est de 0,91 pour le NaCl utilisé. Pour le NaOH aucune perte ne fut enregistrée. Les rapports extrants/intrants pour le Cu, Pb et Sb, tous près de 1, montrent que la totalité des métaux contenus dans le sol de départ a été récupérée dans les lixiviats et dans le sol traité. Pour le Zn, un rapport extrants/intrants de 0,73 indique une perte de Zn au cours du processus.

6.2.5 Tests de disponibilité chimique sur les sols traités

Le Tableau 6.3 indique les concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats des tests TCLP, SPLP, TSSG et eau neutre pour les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, suite au procédé à contre-courant avec traitement des lixiviats. On peut d'abord

observer que les concentrations obtenues pour le test TCLP sont beaucoup plus faibles que celles obtenues avant traitement, qui étaient de 10,8 mg/L pour Cu, 637 mg/L pour Pb, 4,56 mg/L pour Sb et 3,51 mg/L pour Zn. Les sols traités par contre-courant avec traitement des lixiviats respectent la limite acceptable pour le Pb et le Sb, dans le lixiviat du TCLP, de 5 mg Pb/L et 1 mg Sb/L, fixée par l'USEPA. Bien qu'aucune valeur de référence n'existe pour les concentrations en Cu, et Zn suite au test TCLP, les valeurs obtenues sont 0,17 mg/L pour Cu, 0,12 mg/L et 0,31 mg/L pour Zn. Les sols produits ne sont donc pas considérés comme dangereux selon l'interprétation que l'on fait des résultats du test TCLP.

Tableau 6.3 Concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats des tests TCLP, SPLP, TSSG et eau neutre pour les sols de 0-20 cm de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère, suite au procédé à contre-courant avec traitement des lixiviats

Tests	Cu	Pb	Sb	Zn
TCLP	0,17 ± 0,01	1,79 ± 0,22	0,12 ± 0,09	0,31 ± 0,01
SPLP	0,21 ± 0,01	0,68 ± 0,02	0,04 ± 0,04	0,30 ± 0,01
Test à l'eau	0,08 ± 0,06	0,14 ± 0,15	0,04 ± 0,05	0,24 ± 0,03
TSSG	0,41 ± 0,07	2,83 ± 0,36	0,57 ± 0,54	0,45 ± 0,07

Les résultats obtenus pour les tests TCLP et SPLP sont en accord avec les travaux de Reid et Cohen (2000) qui affirment que le TCLP mobilise plus de métaux que le SPLP. Ceci est vrai pour Pb, Sb et Zn alors que pour Cu les valeurs obtenues sont similaires. Tout comme pour le TCLP, les résultats obtenus pour le SPLP sont inférieurs aux résultats obtenus avant traitement qui étaient de 4,27 mg/L pour Cu, 3,18 mg/L pour Pb, 4,56 mg/L pour Sb et 1,53 mg/L pour Zn.

On peut donc dire que le risque de lixiviation des métaux à partir de ces sols est fortement diminué. C'est pour Sb que le risque de lixiviation dans le sol traité est le plus faible.

Le test à l'eau, tout comme les tests TCLP et SPLP, a permis la lixiviation d'une quantité beaucoup plus faible de métaux (0,08 mg Cu/L, 0,14 mg Pb/L, 0,04 mg Sb/L et 0,24 mg Zn/L) que le test à l'eau réalisé avec des sols non traités (4,86 mg Cu/L, 10,5 mg Pb/L, 1,83 mg Sb/L et 1,87 mg Zn/L). Ces valeurs obtenues pour le test à l'eau sont plus faibles que les valeurs obtenues pour le SPLP indiquant que l'acide favorise la lixiviation des métaux.

Le TSSG est le test qui mobilise le plus de métaux avec des concentrations de 0,41 mg Cu/L, 2,83 mg Pb/L, 0,57 mg Sb/L et 0,45 mg Zn/L. Le pH final du test de lixiviation est directement proportionnel aux concentrations de métaux mobilisés. Le pH final du test TSSG étant de 2, cela explique qu'il soit le test ayant solubilisé le plus de métaux. Ces résultats sont beaucoup plus faibles que les résultats obtenus avant traitement qui étaient de 50,5 mg Cu/L, 1 210 mg Pb/L, 2,63 mg Sb/L et 7,13 mg Zn/L. Comme il a déjà été mentionné, ce test de lixiviation cherche à prédire la proportion potentiellement disponible des métaux dans l'estomac pour des sols qui seraient ingérés de façon accidentelle. On peut donc dire avec les résultats obtenus que de faibles quantités de Cu, Sb et Zn peuvent être transférées dans l'organisme humain via l'estomac si des particules fines du sol étaient absorbées. Le Pb présente un risque légèrement plus élevé mais incomparable à celui que présente le sol non traité.

7 ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION

7.1 Schéma de procédé

La Figure 7.1 représente le diagramme du procédé optimisé de décontamination de sol. Ce schéma présente, de gauche à droite, les intrants, le procédé de traitement chimique, ainsi que les extrants. Ce procédé présente une étape de lixiviation et une étape de rinçage, mais le modèle peut calculer pour une à cinq étapes de lixiviation et pour une à trois étapes de rinçage. Le modèle calculé présenté ici tient compte de trois étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage. On peut d'abord voir sur la figure les intrants de la première étape de lixiviation qui sont: le sol contaminé, l'eau de procédé, l'acide sulfurique (0,25M) et le NaCl (4M). La première lixiviation est ensuite réalisée pour une période d'une heure. Suite à cette étape, une étape de centrifugation (ou filtration à petite échelle) est réalisée. Le culot (sol) est ensuite récupéré pour la deuxième étape de lixiviation, alors que le lixiviat (centrat ou filtrat) est gardé pour précipitation. Pour la deuxième étape de lixiviation du premier cycle, le procédé nécessite du sol provenant de la première lixiviation, de l'eau de procédé, de l'acide sulfurique (0,25M) et du NaCl (4M). Suite à une lixiviation d'une heure, le culot (sol) est gardé pour la troisième étape de lixiviation, alors que le centrat est gardé pour utilisation lors de la première étape de lixiviation du cycle 2. Pour la troisième étape de lixiviation, le même principe s'applique. Suite aux étapes de lixiviation, deux étapes de rinçage de 5 min chacune sont réalisées. Le seul intrant pour le rinçage au cycle 1 est l'eau de procédé.

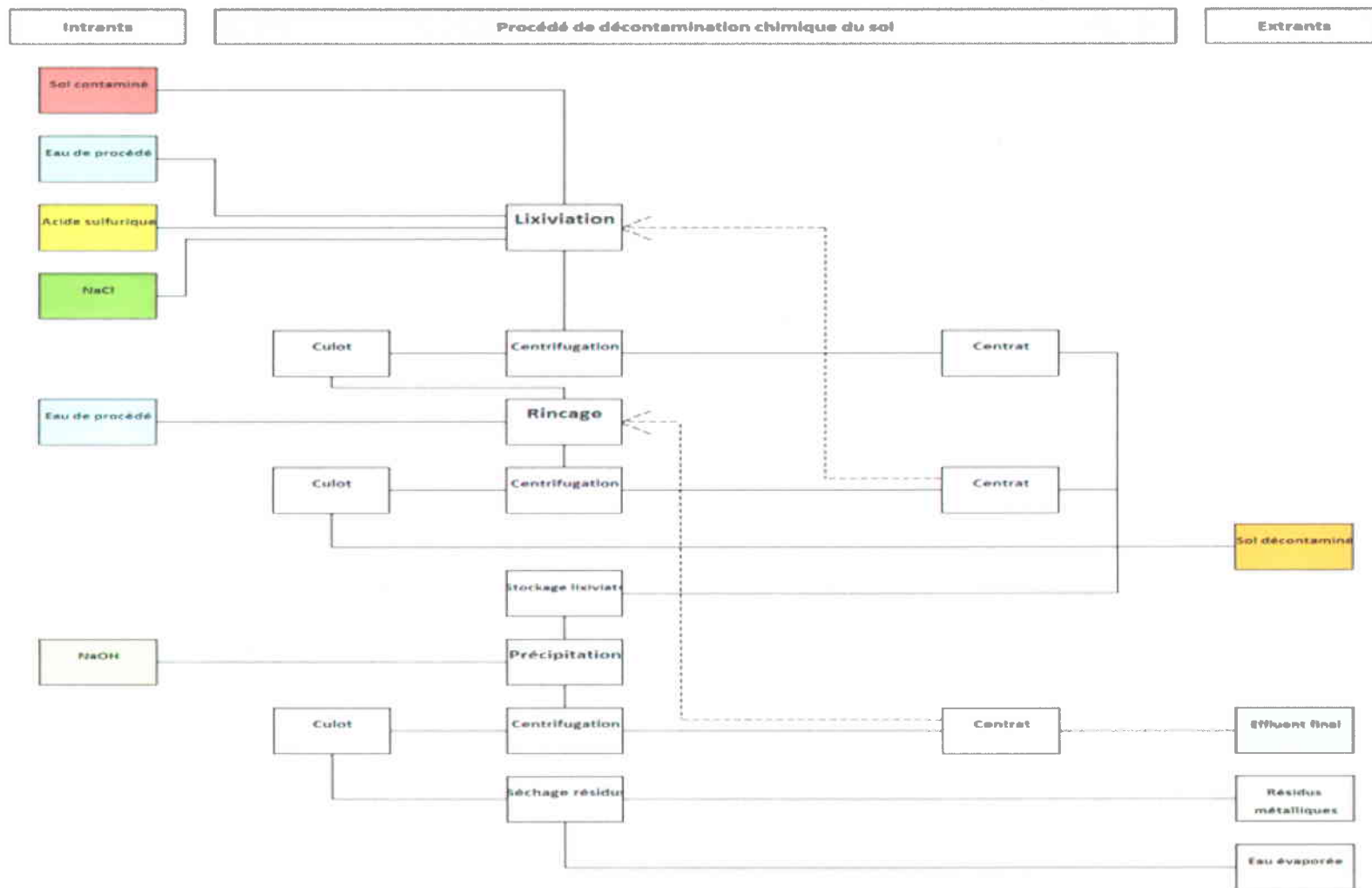


Figure 7.1 Diagramme du procédé de décontamination de sol

Suite au rinçage de 5 min, la solution est centrifugée et le culot est gardé pour le rinçage suivant alors que le centrat est gardé pour utilisation à la troisième étape de lixiviation du cycle suivant. Le même principe s'applique pour le rinçage 2, sauf que le centrat est gardé pour utilisation lors de la première étape de rinçage du cycle suivant. Suite à la deuxième étape de rinçage, le culot obtenu par centrifugation est le sol décontaminé. Les lixiviats stockés suite aux diverses étapes de lixiviation subissent alors une étape de précipitation à l'aide de NaOH. Suite à une centrifugation, le culot contient les résidus métalliques alors que le centrat est utilisé pour la deuxième étape de rinçage du cycle suivant.

7.2 Définition des paramètres opératoires et d'exploitation

Le développement d'un modèle utile d'évaluation technico-économique d'une filière de traitement nécessite la définition d'un nombre important de paramètres (variables) lesquels pourront être modifiés au besoin, ceci afin d'évaluer leur effet sur la performance économique dans différentes conditions d'exploitation de la technologie.

Les variables à définir comprennent d'abord des paramètres d'exploitation de base, tels que ceux énumérés ci-dessous:

- Période d'opération (FJOA) (jrs/an)
- Capacité de traitement de l'usine (FCAJ) (t ou m³/jr)
- Nombre d'heures d'opération par jour (FNHO) (h/jr)
- Facteur d'efficacité d'opération (FEFF) (%)

- Revenus unitaires de traitement (REUN) (\$/t ou m³)

Les codes présentés entre parenthèses seront utilisés par la suite dans différentes équations.

Des paramètres de marché de base doivent également être identifiés comme variables.

Les principaux paramètres de cette catégorie sont identifiés ci-dessous:

- Taux d'inflation annuel (FINF) (%/an)
- Taux d'intérêt annuel (FINT) (%/an)
- Taux d'escompte annuel (FTES) (%/an)
- Imposition sur le revenu (FIMP) (% des revenus bruts)
- Taux d'échange (FTAC) (\$US/\$Can)
- Marshall and Swift Equipment Cost Index (MSECI) (indice actualisé)

Une étude technico-économique doit également considérer certains paramètres reliés à l'investissement initial (paramètres de capitalisation):

- Période d'amortissement (FAMO) (années)
- Durée de vie des équipements (FVIE) (années)
- Fonds de roulement (FROP) (% des coûts fixes en capitaux)

L'évaluation des coûts directs d'opération requiert, d'autre part, de définir un ensemble de paramètres, dont les plus communs sont ceux décrits ci-dessous:

- Coûts unitaires de produits chimiques (FCPA) (\$/kg)
- Coût unitaire de la main-d'œuvre (FTMO) (\$/h)
- MO pour l'entretien (FSUB) (% MO opération)
- Coût unitaire de l'électricité (FCUE) (\$/kWh)
- Coût unitaire de l'eau de procédé (FEAU) (\$/m³)
- Coût unitaire du gaz naturel (FPDI) (\$/M Btu)
- Transport et disposition de déchets réguliers (FTDR) (\$/t)
- Transport et disposition de déchets spéciaux (FTDS) (\$/t)
- Transport et disposition de déchets dangereux (FTDD) (\$/t)
- Entretien et réparation (FMAI) (% capital/an)
- Matériaux courants (FMCO)(% capital/an)
- Frais de laboratoire (FLAB) (% MO opération)
- Brevets et redevances (FBRR) (\$Can/t ou m³)

Une analyse économique complète doit également prendre en considération les coûts indirects et généraux. Pour ce faire, quelques paramètres de base doivent être définis:

- Dépenses d'administration (FSAD) (% MO opération et supervision)

- Avantages sociaux et marginaux (FASM) (% MO opération et supervision)
- Frais généraux (FADM)(% MO opération et supervision)
- Assurances et taxes (FASS) (% coûts fixes en capitaux/an)
- Marketing et ventes (FMAV) (% coûts totaux)
- Recherche et développement (FRED)(% coûts totaux)

Finalement, le modèle devrait également comprendre un ensemble de paramètres techniques spécifiques à chaque étape du procédé.

L'Annexe 2 contient les conditions opératoires et d'exploitation du procédé prises en compte par le modèle économique. On peut y voir les paramètres d'exploitation de base, les paramètres de marché, les paramètres de capitalisation, les coûts directs d'opération (produits chimiques, main-d'œuvre d'opération, utilités, entretien et réparation, matériaux courants, frais de laboratoire, brevets et redevances), les coûts indirects et généraux (dépenses d'administration, avantages sociaux et marginaux, frais généraux, assurances et taxes, marketing et ventes, recherche et développement). Dans ce tableau on peut aussi voir les conditions opératoires pour les différentes étapes du procédé, soit la lixiviation, le rinçage, la centrifugation, la précipitation, la centrifugation et le séchage des résidus.

7.3 Bilans massique et volumique

Une fois, le schéma de procédé préparé et les variables définies, l'étape suivante consiste en la préparation d'une table de bilans massique et volumique. Cette table qui peut être élaborée sur un chiffrier sert aux calculs des éléments suivants pour chacune des étapes du procédé:

- Volume (L)
- Masse humide (kg)
- Poids sec (kg)
- Solides totaux (% p/p)
- Densité (kg/L)

Il est particulièrement important que cette table comprenne le calcul de ces éléments pour tous les intrants et extrants du procédé. Généralement, le bilan est généré pour un volume ou une masse spécifique de matrice traitée (ex. 1 m³ ou 1 t).

Cette table doit se terminer par un calcul du bilan des volumes, des masses humides et des poids secs de tous les intrants et extrants.

Les sommes des intrants et des extrants sont ensuite comparées à l'aide de la relation simple suivante (Équation 7.1):

Équation 7.1 $E/I (\%) = 100 \times \Sigma (\text{extrants}) / \Sigma (\text{intrants})$

Une valeur près de 100% est recherchée, bien qu'un écart de ± 10 à 15% soit souvent acceptable.

Le Tableau 7.1 présente les bilans massique et volumique incluant les différentes étapes du procédé de traitement pour une tonne de sol.

Tableau 7.1 Bilans massique et volumique du modèle économique de traitement des sols

Étapes	Code	Volume (L)	Masse humide (kg)	Poids sec (kg)	Solides totaux (% p/p)	Densité (kg/L)
Sol contaminé	SOL1	427,81	1176,47	1000,00	85,00	2,750
Lixiviation	LIX1	10000,00	13495,22	3746,56	27,76	1,350
Lixiviat recirculé	CNT2	9500,00	12246,56	2746,56	22,43	1,289
Eau de procédé	EAU1	72,19	72,19	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS1	0,00	0,00	0,00	95,93	1,840
Chlorure de sodium	NAC1	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000
Centrifugation	CEN1	10000,00	13495,22	3746,56	27,76	1,350
Centrat	CNT1	9216,36	12095,22	2766,56	22,87	1,312
Culot de centrifugation	CUC1	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
Lixiviation	LIX2	10000,00	13280,92	3644,55	27,44	1,328
Lixiviat recirculé	CNT3	9500,00	12164,55	2664,55	21,90	1,280
Eau de procédé	EAU2	-283,64	-283,64	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS2	0,00	0,00	0,00	95,93	1,840
Chlorure de sodium	NAC2	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000
Centrifugation	CEN2	10000,00	13280,92	3644,55	27,44	1,328
Centrat	CNT2	9216,36	11880,92	2664,55	22,43	1,289
Culot de centrifugation	CUC2	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
Lixiviation	LIX3	10000,00	13072,96	3565,00	27,27	1,307
Lixiviat recirculé	CNT4	9500,00	9500,00	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU3	-422,44	-422,44	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS3	138,80	255,40	245,00	95,93	1,840
Chlorure de sodium	NAC3	0,00	2340,00	2340,00	100,00	1,000
Centrifugation	CEN3	10000,00	13072,96	3565,00	27,27	1,307
Centrat	CNT3	9216,36	11672,96	2585,00	22,15	1,267
Culot de centrifugation	CUC3	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
Rincage	RIN1	10783,64	11400,00	980,00	8,60	1,057
Eau de rincage recirculée	CNT7	9500,00	9500,00	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU6	500,00	500,00	0,00	0,00	1,000
Centrifugation	CEN6	10783,64	11400,00	980,00	8,60	1,057
Centrat	CNT6	10000,00	10000,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC6	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787

Rincage	RIN2	10783,64	11400,00	980,00	8,60	1,057
Eau de rincage recirculée	CNT8	9500,00	9500,00	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU7	500,00	500,00	0,00	0,00	1,000
Centrifugation	CEN7	10783,64	11400,00	980,00	8,60	1,057
Centrat	CNT7	10000,00	10000,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC7	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
Sol décontaminé	SLD1	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
Stockage lixiviats	SLX1	9649,09	12237,99	2605,00	21,29	1,268
Précipitation	PRE1	10002,89	12751,00	2764,21	21,68	1,275
Hydroxyde de sodium	NAO6	353,80	513,01	159,21	31,03	1,450
Centrifugation	CEN9	10002,89	12751,00	2764,21	21,68	1,275
Centrat	CNT9	9963,22	12704,33	2750,21	21,65	1,275
Culot de centrifugation	CUC9	39,67	46,67	14,00	30,00	1,176
Effluent recirculé	CNT9	9500,00	9500,00	0,00	0,00	1,000
Effluent final	EFF1	463,22	3204,33	2750,21	85,83	6,917
Séchage des résidus	SEC1	39,67	46,67	14,00	30,00	1,176
Résidus métalliques	REM1	7,74	14,74	14,00	95,00	1,905
Eau évaporée	VAP1	31,93	31,93	0,00	0,00	1,000
Bilan de masse						
Intrants		1286,53	4651,00	3744,21		
Extrants		1286,53	4651,00	3744,21		
E/I (%)		100,00	100,00	100,00		

7.4 Dimensionnement des équipements

Une fois le bilan de masse établi, il est alors possible de passer au dimensionnement des équipements requis selon un scénario spécifique, c'est-à-dire pour une capacité de traitement donnée.

Dans un premier temps, il faut noter que la capacité de traitement des équipements est fonction de son temps d'utilisation. Il est donc de mise de préciser le temps horaire d'utilisation de l'équipement (TEHU) (min/h). De même, il faut nécessairement préciser si le procédé est utilisé à temps complet, soit 24 h/24 h, ou autrement. La variable FNHO (nombre d'heures d'opération par jour) (h/jr) doit donc être considérée dans les calculs.

De plus, lors du dimensionnement des équipements, il est commun de surdimensionner un peu ceux-ci pour tenir compte des fluctuations opératoires. Ainsi, un facteur de sécurité (FASE) de 20% est souvent utilisé lors du dimensionnement.

Le facteur multiplicatif (FAMU) suivant (Équation 7.2) doit donc être appliqué au dimensionnement de l'ensemble des équipements:

$$\text{Équation 7.2 } \text{FAMU (m}^3/\text{h)} = (\text{FCAJ (m}^3/\text{j r)} \times 1.2 (\text{FASE}) \times 60 \text{ min/h}) / (\text{TEHU (min/h)} \times \text{FNHO (h/j r)})$$

Ce facteur multiplicatif identifie le facteur à appliquer pour chaque mètre cube de matrice traitée par heure. Le dimensionnement tient ensuite compte du bilan de masse pour calculer la capacité des différents équipements.

L'Annexe 3 indique les équipements nécessaires aux différentes étapes du procédé ainsi que le dimensionnement de ceux-ci. Le procédé nécessite entre autre un convoyeur à courroie pour les sols contaminés, des pompes pour l'eau, des pompes doseuses pour l'acide sulfurique, des réacteurs pour les lixiviations acides, les rinçages et la précipitation, des pompes pour le transfert de lixiviats vers la centrifugeuse, des centrifugeuses, des réservoirs pour les centrats, des pompes pour le transfert des centrats, un réservoir pour le stockage des lixiviats et une pompe doseuse pour le NaOH.

7.5 Coûts en capitaux

7.5.1 Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements

Le coût d'achat (incluant le transport) des différents équipements (CATE) constituant la filière de traitement peut être estimé à l'aide de l'Équation 7.3.

Équation 7.3
$$CATE = X \times (CAP)^Y \times (MSECI)_{(a/o)}$$

X: *Constante de coût pour l'équipement considéré*

Y: *Facteur de mise à l'échelle*

CAP: *Capacité de l'équipement*

MSECI_(a): *Valeur actualisée de l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index*

MSECI_(o): *Valeur à l'origine de l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index*

L'indicateur économique Marshall and Swift Equipment Cost Index (MSECI ou M&S index) a été instauré en 1926 (valeur de 100) pour l'actualisation des prix d'achat des équipements dans différentes industries. Une valeur globale représentant l'ensemble des secteurs industriels est également disponible. Cet indice est mis à jour à tous les trimestres de chaque année et peut être consulté dans la revue *Chemical Engineering* (www.chem.com). La valeur de l'indice MSECI était de 1 477,7 et 1 462,9 respectivement au premier et second trimestre de 2009.

L'Annexe 4 montre les valeurs calculées des coûts d'achat et de transport des équipements nécessaires au modèle économique de traitement des sols pour chacune des

étapes du procédé. Le total des coûts d'achat et de transport des équipements est de 11,17 M\$.

7.5.2 Estimation du coût total d'investissement

Une fois les coûts des équipements établis, les autres constituants du coût total d'investissement peuvent être estimés à l'aide de facteurs multiplicatifs (facteur de Lang). L'Annexe 5, tirée de Blais (2012), montre les facteurs typiques de Lang pour des usines de traitement de procédés liquides, solides et mixtes (solides et liquides).

La sommation des coûts directs, indirects, des frais de gestion de construction et des frais contingents donne les coûts fixes totaux en capitaux (TCFC). Le coût total d'investissement (INVE) peut ensuite être obtenu en additionnant le montant de TCFC et le montant du fonds de roulement (TFOR).

Le Tableau 7.2 présente les coûts directs, les coûts indirects, les frais de gestion de construction et les frais de contingents qui donnent l'ensemble des coûts fixes en capitaux. Ce résultat, ajouté au fonds de roulement, donne le coût total d'investissement qui a une valeur de 36,60 M\$ dans ce cas-ci.

7.6 Coûts directs d'opération

Les coûts directs d'opération (CADO) comprennent plusieurs items budgétaires, dont notamment les produits chimiques, la main-d'œuvre d'opération et de supervision, l'électricité, l'eau de procédé, les carburants, les frais de gestion et disposition des déchets, les coûts

d'entretien et réparation, les matériaux courants, les frais d'analyses de laboratoire et les frais de brevets et redevances.

Tableau 7.2 Estimation du coût total d'investissement lié au modèle économique de traitement des sols

Items	Base de calcul	Valeurs	Coûts (\$Can)
I. Coûts directs			
A. Équipements			
1. Achat et transport des équipements (FOB)			11 172 602 \$
2. Installation et isolation des équipements	% équipements livrés	19	2 122 794 \$
3. Instrumentation et contrôle	% équipements livrés	3	335 178 \$
4. Conduites et tuyauterie	% équipements livrés	7	782 082 \$
5. Système électrique	% équipements livrés	8	893 808 \$
B. Bâtiments de procédés et services	% équipements livrés	18	2 011 068 \$
C. Aménagement du terrain	% équipements livrés	0	0 \$
D. Facilités et services	% équipements livrés	14	1 564 164 \$
E. Acquisition du terrain	% équipements livrés	0	0 \$
Total des coûts directs			18 881 697 \$
II. Coûts indirects			
A. Ingénierie et supervision	% équipements livrés	32	3 575 233 \$
B. Dépenses de construction	% équipements livrés	10	1 117 260 \$
Total des coûts indirects			4 692 493 \$
Frais de gestion de construction	% capital (directs + indirects)	9	2 121 677 \$
Frais contingents	% capital (directs + indirects)	26	6 129 289 \$
Total des coûts fixes en capitaux			31 825 156 \$
Fonds de roulement	% coûts fixes en capitaux	15	4 773 773 \$
Total du coût d'investissement			36 598 930 \$

7.6.1 Coûts en produits chimiques

Les coûts en produits chimiques sont calculés en multipliant le coût unitaire de chaque produit (FCPA) par la consommation respective de chacun de ces réactifs. Le coût total en

produits chimiques est ensuite obtenu par la sommation de chacun des coûts pour chaque produit. Ce coût exprimé en $\$/m^3$ ou $\$/t$ de matrice traitée est ensuite multiplié par la capacité annuelle de traitement (m^3/an ou t/an), pour obtenir le coût annuel en produits chimiques (COPC) ($\$/an$).

Les coûts en produits chimiques utilisés sont présentés au Tableau 7.3. Ces coûts sont liés à l'utilisation d'acide sulfurique et de NaCl durant les lixiviations et de NaOH durant la précipitation. L'acide sulfurique coûte 0,08 $\$/kg$ ce qui donne un coût de 19,60 $\$/tst$, donc un coût annuel de 3,09 M $\$$. Pour sa part, le NaCl coûte 0,05 $\$/kg$ donnant un coût de 5,85 $\$/tst$, donc un coût annuel de 0,92 M $\$$. Le NaOH quant à lui, revient à 0,5 $\$/kg$ ce qui donne 79,61 $\$/tst$, donc un coût annuel de 12,54 M $\$$.

7.6.2 Coûts de main-d'œuvre d'opération

L'estimation des besoins en main-d'œuvre d'opération (en heures d'opération par jour) peut être réalisée par la sommation des besoins spécifiques à chaque équipement identifié par différentes sources.

La somme obtenue (BEMO) est ensuite multipliée par le nombre d'heures d'opération par jour (FNHO) pour obtenir les besoins totaux en main-d'œuvre d'opération (h/jr). Cette valeur est alors multipliée par le coût unitaire de la main-d'œuvre (FTMO) ($\$/h$), ce qui donne le coût de la main-d'œuvre par jour. Ce coût est ensuite multiplié par le nombre de jours d'opération par an (FJOA) pour obtenir un coût annuel de main-d'œuvre d'opération (COMO) ($\$/an$). L'Équation 7.4 montre ce calcul des coûts de MO d'opération.

Tableau 7.3 Bilan des coûts d'exploitation du procédé de traitement des sols

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
Paramètres d'exploitation de base				
Période d'opération	350	jrs/an		
Capacité de traitement de l'usine	500	tst/jr		
Nombre d'heures d'opération par jour	24	h/jr		
Facteur d'efficacité d'opération	90	%		
Capacité annuelle	157500	tst/an		
Paramètres de marché				
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an		
Taux d'intérêt annuel	5,0	%/an		
Taux d'escompte annuel	6,0	%/an		
Taux d'imposition sur le revenu	30,0	% sur les revenus bruts		
Taux d'échange	1,0	\$US/\$Can		
Marshall and Swift Equipment Cost Index	1490,2	1th Q - 2011		
Investissement				
	Période d'amortissement	10	années	
	Durée de vie des équipements	15	années	
	Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux	
	Total des coûts fixes en capitaux	31 825	\$Can	
		156		
	Fonds de roulement	4 773	\$Can	
		773		
	Investissement total	36 598	\$Can	
		930		
Coûts directs d'opération				
A. Matériaux bruts (produits chimiques)				
	Consommation (kg/tst)	Coût unitaire (\$Can/kg)		
Lixiviation chimique				
Acide sulfurique	245,0	0,080	(19,60) \$	(3 087 000) \$
Surfactant	0,0	1,000	- \$	- \$
Hydroxyde de sodium	0,0	0,500	- \$	- \$
Chlorure de sodium	117,0	0,050	(5,85) \$	(921 375) \$
	Taux de récupération	95,00	% NaCl	
Précipitation				
Hydroxyde de sodium	159,2	0,500	(79,61) \$	(12 537 788) \$
Chaux inerte	0,0	0,140	- \$	- \$
Chlorure ferrique	0,0	0,500	- \$	- \$
Acide sulfurique	0,0	0,080	- \$	- \$
Polymère	0,00	7,000	- \$	- \$
B. Main-d'œuvre d'opération				
	Coût unitaire	25,0	\$Can/h	
	Supervision	15,0	% MO opération	
	Heures d'opération (h/tst)			
1. Opération	0,18		(4,51) \$	(711 076) \$
2. Supervision	0,03		(0,68) \$	(106 661) \$
C. Utilités				
1. Électricité	Coût unitaire de l'électricité	0,050	\$Can/kWh	
	Consommation électrique	42,37	kWh/tst	(2,12) \$ (333 688) \$
2. Eau de procédé	Coût unitaire de l'eau de procédé	0,05	\$Can/m ³	
	Consommation eau de procédé	0,37	m ³ /tst	(0,02) \$ (2 883) \$
3. Carburants	Coût unitaire du gaz naturel	14,00	\$Can/M Btu	
	Consommation de gaz naturel	0,11	M Btu/tst	(1,50) \$ (236 323) \$

4. Gestion des déchets et produits	Qté produite (t/tst)	Coût unitaire (\$Can/t)		
Transport et disposition de sols B-C	1,400	20	(28,00) \$	(4 410 000) \$
Transport et disposition de déchets spéciaux	0,000	70	- \$	- \$
Transport et disposition de déchets dangereux	0,015	300	(4,42) \$	(696 316) \$
D. Entretien et réparation	% coûts fixes en capitaux/an	2,0	(4,04) \$	(636 503) \$
E. Matériaux courants	% coûts fixes en capitaux/an	0,5	(1,01) \$	(159 126) \$
F. Frais de laboratoire	% MO opération	10,0	(0,45) \$	(71 108) \$
G. Brevets et redevances	\$Can/tst	1,0	(1,00) \$	(157 500) \$
Sous-total			(152,81) \$	(24 067 346) \$
Coûts indirects et généraux				
Dépenses administration	% MO opération et supervision	15	(0,78) \$	(122 661) \$
Avantages sociaux et marginaux	% MO opération et supervision	22	(1,14) \$	(179 902) \$
Frais généraux	% MO opération et supervision	30	(1,56) \$	(245 321) \$
Assurances et taxes	% coûts fixes en capitaux/an	1,0	(2,02) \$	(318 252) \$
Marketing et ventes	% coûts totaux	2,0	(3,14) \$	(495 072) \$
Recherche et développement	% coûts totaux	0,0	- \$	- \$
Amortissement			(23,24) \$	(3 659 893) \$
Financement (remboursement des intérêts)			(14,61) \$	(2 301 687) \$
Sous-total			(46,49) \$	(7 322 787) \$
Bilan d'exploitation du procédé			(199,30) \$	(31 390 133) \$

Équation 7.4 $\text{COMO} = \text{BEMO} \times \text{FNHO} \times \text{FTMO} \times \text{FJOA}$

Le coût annuel de main-d'œuvre de supervision (COME) (\$/an) est ensuite estimé en multipliant la valeur de COMO par le facteur multiplicatif (FSUB), qui est un pourcentage de la MO d'opération. Le résultat est alors divisé par 100 (Équation 7.5).

Équation 7.5 $\text{COME} = \text{COMO} \times \text{FSUB} / 100$

Comme on peut le voir à l'Annexe 6, la somme des coûts de main-d'œuvre d'opération est de 4,51 \$/tst, donc 711 K\$/an. Le coût pour la supervision de la main-d'œuvre est de 0,68 \$/tst, donc de 107 K\$/an.

7.6.3 Coûts des utilités

Le coût en électricité est basé sur la puissance installée de chaque équipement (kW) multiplié par le temps d'utilisation par jour (h/jr), ce qui donne la consommation énergétique par jour (kWh/jr) ou par tonne de sol traité (kWh/tst). L'Annexe 7 donne le coût en électricité pour chaque équipement utilisé. La consommation énergétique totale est obtenue par la sommation des consommations individuelles de chaque équipement. Cette consommation est ensuite multipliée par le nombre de tonnes traitées par an (157 500 t/an) et par le coût unitaire de l'électricité (0,05 \$/kWh). Cela donne des coûts de 2,12 \$/tst ou 334 K\$/an (Tableau 7.3).

Les coûts en eau de procédé sont calculés en multipliant le coût unitaire de l'eau de procédé (FEAU) (\$/m³) par la consommation requise en eau de procédé (m³ eau/m³ ou m³ eau/t de matrice traitée) déterminée lors de la préparation du bilan massique. Ce coût exprimé en \$/m³ ou \$/t de matrice traitée est ensuite multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) (m³/an ou t/an), pour obtenir le coût annuel en eau de procédé (COEP) (\$/an). Le coût de l'eau de procédé est de 0,05 \$/m³ et le procédé nécessite 0,37 m³/tst. Le procédé coûte donc 0,02 \$/tst, donc 2,9 K\$/an (Tableau 7.3).

Les besoins en carburants sont établis à partir du bilan de masse de la filière de traitement à l'étude. Par exemple, l'énergie requise pour le chauffage et/ou l'évaporation d'eau est calculée et exprimée en termes de Btu/m³ ou Btu/t de matrice traitée. Ce besoin

énergétique est ensuite multiplié par le coût unitaire du carburant (FPDI) (\$/Btu) pour obtenir un coût de traitement en terme de \$/m³ ou \$/t. Finalement, ce dernier est multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) (m³/an ou t/an), pour obtenir le coût annuel en carburants (COCA) (\$/an). Pour sa part, le coût du gaz naturel est de 14 \$/MBtu et le procédé utilise 0,11 MBtu/tst. Il en coûte donc 1,50 \$/tst, soit 236 K\$/an pour l'utilisation de gaz naturel (Tableau 7.3).

Le coût de gestion et disposition des déchets est calculé en multipliant le taux de production de chaque déchet (t déchet/m³ ou t déchet/t matrice traitée) par le coût unitaire de disposition de chaque type de déchet (FTDR, FTDS et FTDD) (\$/t). Les types de déchets comprennent d'abord les déchets réguliers (environ 30 \$/t), les déchets spéciaux (environ 70 \$/t) et les déchets dangereux (environ 300 \$/t). Le coût total est ensuite obtenu par la sommation des coûts individuels (\$/m³ ou \$/t). Ce coût est alors multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) (m³/an ou t/an), pour obtenir le coût annuel de gestion des déchets (COGD) (\$/an). Le procédé produit 1,4 t de sol B-C/tst à 20 \$/t. Il en coûte donc 28 \$/tst ou 4,41 M\$/an pour le transport des sols B-C. Pour ce qui est du transport et de la disposition de déchets dangereux, le procédé produit 0,015 t de déchets dangereux/tst à 300 \$/t. Cela revient à 4,42 \$/tst ou plutôt 0,70 M\$/an (Tableau 7.3).

7.6.4 Coûts d'entretien et réparation

Selon Peters et Timmerhaus (1991) et Ulrich (1984), les frais d'entretien et de réparation représentent entre 2% et 10% de la valeur des coûts fixes totaux en capitaux (CFTC).

Les coûts d'entretien et réparation sont estimés à 2% des coûts fixes en capitaux/an, donc 4,04 \$/tst ou 637 K\$/an (Tableau 7.3).

7.6.5 Coûts en matériaux courants

Les coûts en matériaux courants constituent entre 0,5% et 1,0% de la valeur de CFTC d'après Peters et Timmerhaus (1991) et Ulrich (1984). Ces coûts représentent 0,5% des coûts fixes en capitaux/an soit 1,01 \$/tst ou 159 K\$/an (Tableau 7.3).

7.6.6 Frais de laboratoire

Les frais de laboratoire sont évalués à 10% de la main-d'œuvre d'opération. Il en coûte donc 0,45 \$/tst, donc 71,1 K\$/an pour les frais de laboratoire (Tableau 7.3).

7.6.7 Brevets et redevances

Il en coûte 1 \$/tst pour les brevets et redevances donc 158 K\$/an (Tableau 7.3).

Considérant l'ensemble de ces items comptables, les coûts directs d'opération totalisent donc 24,1 M\$/an (Tableau 7.3).

7.7 Coûts indirects et généraux

Ces coûts incluent les dépenses d'administration, les avantages sociaux et marginaux, les frais généraux, les frais d'assurances et les taxes, les coûts de marketing et ventes, les coûts de recherche et développement, l'amortissement et les coûts de financement.

7.7.1 Dépenses d'administration

Les dépenses d'administration comprennent notamment les salaires du personnel administratif et du personnel de bureau, les coûts de l'ingénierie et des services légaux et les coûts des communications. Le montant des dépenses d'administration représente 15% des coûts de la main-d'œuvre d'opération et supervision, soit 0,78 \$/tst ou 123 K\$/an (Tableau 7.3).

7.7.2 Avantages sociaux et marginaux

Les avantages sociaux et marginaux comprennent les assurances médicales, dentaires et invalidité, les contributions aux REER, les vacances et la participation au programme d'assurance chômage. Les avantages sociaux et marginaux représentent 22% des coûts de la main-d'œuvre d'opération et de supervision, donc 1,14 \$/tst ou plutôt 180 K\$/an (Tableau 7.3).

7.7.3 Frais généraux

Les frais généraux incluent entre autres, les soins médicaux, la sécurité et protection, la restauration et récréation, le stockage ainsi que la supervision de bâtiments. Ces frais représentent 30% des coûts de la main-d'œuvre d'opération et de supervision, soit 1,56 \$/tst ou 245 K\$/an (Tableau 7.3).

7.7.4 Assurances et taxes

Le coût des assurances et taxes représente 1% des coûts fixes en capitaux/an, soit 2,02 \$/tst ou 319 K\$/an (Tableau 7.3).

7.7.5 Marketing et ventes

L'aspect marketing et ventes inclut les frais de bureau des ventes, les frais de représentation et le service après-vente. Le coût pour le marketing et les ventes représente 2% des coûts totaux, donc 3,14 \$/tst ou 495 K\$/an (Tableau 7.3).

7.7.6 Recherche et développement

Aucun coût n'est associé à la recherche et au développement car l'application du procédé ne nécessite pas de recherche.

7.7.7 Amortissement

Le montant annuel de l'amortissement est calculé en divisant le montant de l'investissement total par la période d'amortissement. Ce coût est de 23,24 \$/tst ou 3,66 M\$/an (Tableau 7.3).

7.7.8 Financement (intérêts)

Le coût annuel du financement, soit le paiement des intérêts (CAFI) (\$/an), peut être déterminé en utilisant l'Équation 7.6. Cette équation tient compte du taux d'intérêt annuel (%/an) (FINT) et de la période d'amortissement (années) (FAMO). La valeur du CAFI considère le remboursement des intérêts composés. Il représente 14,61 \$/tst ou 2,30 M\$/an (Tableau 7.3).

Équation 7.6
$$\text{CAFI} = ((\text{INVE} \times (1 + \text{FINT} / 100)^{\text{FAMO}}) + \text{INVE}) / \text{FAMO}$$

Le total des coûts indirects et généraux est de 46,49 \$/tst ou 7,32 M\$/an.

7.8 Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé

L'ensemble des coûts totaux et, potentiellement des revenus totaux, d'exploitation de la filière de traitement peut être illustré dans un tableau synthèse comme le montre le Tableau 7.3. Ce tableau ne comprend pas de revenus, ce qui est le cas dans la plupart des procédés de traitement d'effluents ou de matrices polluées. Dans les cas où des revenus peuvent être soutirés de l'exploitation de la filière de traitement, ceux-ci peuvent être ajoutés au tableau et déduits des coûts de traitement.

Le bilan d'exploitation du procédé montre un coût total de traitement de 199\$/t. Si on compare le coût de ce procédé aux coûts des autres solutions possibles pour le traitement des sols contaminés aux métaux lourds on s'aperçoit que le procédé proposé est très compétitif. En fait, lorsque l'on désire enfouir les sols contaminés à un niveau plus grand que le critère D du MDDEP, chez Stabllex, à Blainville, au lieu de les traiter, il en coûte 300\$/t. Au Canada, seulement la compagnie Sydney Tar Pound, en Nouvelle-Écosse, propose un traitement de stabilisation/solidification pour ce type de sols. Il en coûterait alors 300 à 400\$/t. Aux États-Unis, plusieurs entreprises effectuent du lavage de sols pour un coût variant de 300 à 400\$/t. Comparé aux traitements physiques disponibles au Québec pour le traitement des sols contaminés en métaux (70 à 180\$/t), le procédé proposé coûte plus cher mais permet l'enlèvement des métaux provenant de la fraction fine des sols alors que les procédés physiques en sont incapables. La solution à favoriser est donc une combinaison de traitements physiques pour les fractions grossières de ce type de sols et de traitement chimique pour la fraction fine. Le procédé incluant les deux types de traitement coûterait alors environ 120\$/t.

7.9 Analyse de flux monétaire

En supposant que le procédé de traitement soit exploité dans le cadre d'une activité commerciale et que des revenus soient obtenus, il est possible d'évaluer la rentabilité de cette activité à l'aide d'une analyse de flux monétaire comme l'illustre le Tableau 7.4.

7.9.1 Revenus d'exploitation

Les revenus d'exploitation (REEX) d'un procédé de traitement sont généralement calculés en fonction d'un revenu unitaire (REUN) par volume ou masse d'effluents, de rejets ou de déchets traités multiplié par le volume (ou tonnage) annuel traité (CAPA) (Équation 7.7).

Équation 7.7 $REEX = REUN \times CAPA$

Il faut noter que si des revenus d'exploitation (REEX) sont obtenus, ceux-ci doivent être indexés annuellement en fonction du taux d'inflation annuel défini (%/an) (FINF) (Équation 7.8).

Équation 7.8 $REEX_n = REEX \times (1 + (FINF/100))^n$

n: Nombre d'années

FINF: Taux d'inflation annuel (%/an)

Tableau 7.4 Analyse de flux monétaire

Années		Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nombre de jours d'opération (FJOA)	(jrs/an)	3 500	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Tonnage quotidien traité (FCAU)	(t/jr)	5 000	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Tonnage annuel traité (CAPA)	(t/an)	1 575 000	157 500	157 500	157 500	157 500	157 500	157 500	157 500	157 500	157 500	157 500
Tonnage cumulatif traité (CACT)	(t)		157 500	315 000	472 500	630 000	787 500	945 000	1 102 500	1 260 000	1 417 500	1 575 000
Revenus d'exploitation												
Revenus de traitement (REEK)	(\$Can/an)	431 145 264	39 375 000	40 162 500	40 965 750	41 785 065	42 620 766	43 473 182	44 342 645	45 229 498	46 134 088	47 056 770
Revenus totaux	(\$Can/an)	431 145 264	39 375 000	40 162 500	40 965 750	41 785 065	42 620 766	43 473 182	44 342 645	45 229 498	46 134 088	47 056 770
Coûts d'opération												
Coûts directs (CADO)	(\$Can/an)	(283 530 725)	(24 067 346)	(24 548 693)	(25 039 667)	(25 540 460)	(26 051 269)	(26 572 295)	(27 103 741)	(27 645 815)	(28 198 732)	(28 762 706)
Coûts indirects et généraux (CAIO)	(\$Can/an)	(14 904 835)	(1 361 207)	(1 388 431)	(1 416 200)	(1 444 524)	(1 473 414)	(1 502 882)	(1 532 940)	(1 563 599)	(1 594 871)	(1 626 768)
Coûts de financement (CAFI)	(\$Can/an)	(23 016 870)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)	(2 301 687)
Amortissement (CAAM)	(\$Can/an)	(36 598 930)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)	(3 659 893)
Coûts totaux d'opération (CTOP)	(\$Can/an)	(338 051 360)	(31 390 133)	(31 898 704)	(32 417 446)	(32 946 564)	(33 486 263)	(34 036 757)	(34 598 261)	(35 170 994)	(35 755 183)	(36 351 055)
Revenus bruts avant imposition (RBAI)	(\$Can/an)	93 093 904	7 984 867	8 263 796	8 548 304	8 838 501	9 134 505	9 436 424	9 744 385	10 058 504	10 378 908	10 705 715
Imposition												
Impôt sur le revenu (IMRE)	(\$Can/an)	(27 928 171)	(2 395 460)	(2 479 139)	(2 564 491)	(2 651 550)	(2 740 351)	(2 830 927)	(2 923 315)	(3 017 551)	(3 113 672)	(3 211 715)
Impôt total	(\$Can/an)	(27 928 171)	(2 395 460)	(2 479 139)	(2 564 491)	(2 651 550)	(2 740 351)	(2 830 927)	(2 923 315)	(3 017 551)	(3 113 672)	(3 211 715)
Revenus nets totaux (RNAI)	(\$Can/an)	65 165 733	5 589 407	5 784 657	5 986 812	6 188 951	6 394 152	6 605 497	6 821 069	7 040 953	7 265 236	7 494 001
Coûts en capital												
Coût total en investissement (INVE)	(\$Can)	(36 598 930)	(36 598 930)									
Valeur résiduelle des équipements (VARE)	(\$Can)	3 724 201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3 724 201
Dotation à l'amortissement (DOAM)	(\$Can)	36 598 930	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893	3 659 893
Fonds de roulement (TFOR)	(\$Can)	4 773 773	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4 773 773
Flux monétaire net annuel (FMNA)	(\$Can/an)	(27 349 630)	9 444 550	9 643 705	9 846 844	10 054 045	10 265 390	10 480 962	10 700 940	10 925 127	11 153 858	11 386 868
Flux monétaire net cumulatif (FMNC)	(\$Can)	(27 349 630)	(17 905 080)	(8 261 374)	1 585 470	11 639 515	21 904 905	32 385 867	43 086 713	54 011 839	65 165 733	76 552 591
Coûts globaux du procédé (sur 10 ans) (CGP) (\$/t) 215												
Période de remboursement (PRI) (années)												3,84
Profit net total (PNT) (\$Can)												73 663 707
Profit net actualisé (VAN) (\$Can)												44 374 752
Taux de rendement interne (TRI) (%)												34,43

Les revenus d'exploitation sont calculés en fonction d'un revenu unitaire par tonne de sol traité (250 \$/tst) multiplié par le tonnage annuel traité ce qui donne 39,375 M\$ pour la première année. Pour les années suivantes les revenus d'exploitation sont indexés annuellement en fonction du taux d'inflation annuel défini.

7.9.2 Coût d'opération

Les coûts directs totaux d'opération (CADO) établis précédemment sont reportés à la première année de l'analyse de flux monétaire. Ces coûts sont ensuite indexés à chaque année en fonction du taux d'inflation annuel défini (%/an) (FINF). La valeur indexée est obtenue à l'aide de l'Équation 7.9.

Équation 7.9
$$CADO_n = CADO \times (1 + (FINF / 100))^n$$

Les coûts indirects et généraux totaux d'opération (CAIO) sont reportés à la première année de l'analyse de flux monétaire. Ces coûts sont ensuite indexés annuellement en fonction du FINF. La valeur indexée est obtenue à l'aide de l'Équation 7.10.

Équation 7.10
$$CAIO_n = CAIO \times (1 + (FINF / 100))^n$$

Les coûts de financement (CAFI) reportés dans l'analyse de flux monétaire correspondent au paiement annuel des intérêts composés pendant la période d'amortissement définie précédemment. Le montant annuel inscrit est défini par l'Équation 7.11.

Équation 7.11
$$\text{CAFI} = ((- \text{INVE} \times (1 + \text{FINT} / 100)^{\text{FAMO}}) + \text{INVE}) / \text{FAMO}$$

Le montant inscrit à l'item amortissement (CAAM) équivaut au montant total de l'investissement (INVE) divisé par la période d'amortissement (FAMO).

Les coûts totaux d'opération (CTOP) sont établis à partir de la somme des coûts directs (CADO), indirects et généraux (CAIO), des coûts de financement (CAFI) et des coûts d'amortissement (CAAM).

7.9.3 Revenus bruts avant imposition

Les revenus bruts avant imposition (RBAI) sont ensuite calculés avec les revenus d'exploitation, moins les coûts totaux d'opération.

7.9.4 Imposition

L'impôt annuel sur le revenu (IMRE) est simplement calculé en multipliant les revenus bruts annuels avant imposition (RBAI) par un taux d'imposition (FIMP) préalablement défini et divisé par 100 (Équation 7.12).

Équation 7.12
$$\text{IMRE} = \text{RBAI} \times \text{FIMP} / 100$$

7.9.5 Revenus nets après imposition

Les revenus nets après imposition (RNAI) sont ensuite obtenus en soustrayant l'impôt annuel sur le revenu (IMRE) (Équation 7.13).

Équation 7.13 $\text{RNAI} = \text{RBAI} - \text{IMRE}$

7.9.6 Coûts en capitaux

Les coûts en capitaux retrouvés par la suite dans l'analyse de flux monétaire incluent d'abord le coût total en investissement (INVE) appliqué à la première année.

La valeur résiduelle des équipements (VARE) est ensuite inscrite au terme de la période de 10 ans et est calculée selon l'Équation 7.14.

Équation 7.14 $\text{VARE} = \text{CATE} \times ((\text{FVIE} - 10) / \text{FVIE})$

CATE: *Total du coût d'acquisition et de transport des équipements (\$)*

FVIE: *Durée de vie des équipements (années)*

Les montants annuels inscrits à la rubrique dotation à l'amortissement (DOAM) sont égaux aux montants de l'amortissement, mais de signe opposé (DOAM = -CAAM). Il s'agit d'un

item comptable qui sert à équilibrer la prise en compte de l'amortissement utilisé pour réduire les impôts.

La valeur inverse du fonds de roulement (TFOR) est inscrite à la dernière année du flux monétaire. Il s'agit d'un montant récupéré des liquidités nécessaires en début de projet.

7.9.7 Flux monétaire net

L'addition des revenus nets totaux (RNAI) et des coûts en capitaux donne le flux monétaire net annuel (FMNA). Le flux monétaire net cumulatif (FMNC) est ensuite obtenu par la sommation des FMNA.

7.9.8 Paramètres de performance économique

Les coûts globaux du procédé (CGP) sont simplement calculés en divisant les coûts directs totaux (CTOP) pour la période de 10 années, par le volume cumulatif traité (CAPT) durant cette période (Équation 7.15). Ce coût global du procédé est de 215 \$/t.

Équation 7.15
$$\text{CGP} = \text{CTOP} / \text{CAPT}$$

La période de remboursement (PRI) représente la période de temps requise pour obtenir un flux monétaire net cumulatif (FMNC) supérieur ou égal à zéro. Autrement dit, c'est la période requise pour le remboursement de l'investissement initial en considérant les entrées financières (revenus d'exploitation), les coûts d'opération et l'impôt sur le revenu. La valeur de

PRI peut être calculée automatiquement avec l'aide du chiffrier Microsoft Excel. Cette période calculée est de 3,84 années.

Le profit net total (PNT) correspond à la valeur finale du flux monétaire (flux de trésorerie) net cumulatif au terme de la période de 10 années. Cette valeur est de 73,663 M\$ pour notre procédé.

La valeur de profit net actualisé (VAN) renvoie la valeur nette des flux de trésorerie représentée en dollars actuels. En raison de la valeur temps de l'argent, recevoir un dollar aujourd'hui vaut plus que d'en recevoir un demain. La formule de calcul de VAN permet d'obtenir cette valeur actuelle pour chacune des séries de flux de trésorerie et les additionne pour obtenir la valeur actualisée nette (Équation 7.16). La valeur de VAN peut être calculée automatiquement avec la fonction (VAN) du chiffrier Microsoft Excel. La valeur du profit net actualisé est de 44,375 M\$.

Équation 7.16
$$VAN = \sum_{i=1}^n FMNA_i / (1 + FINT)^i$$

n: Nombre de flux de trésorerie (nombre d'années)

FMNA: Flux monétaire net annuel (\$)

FINT: Taux d'intérêt annuel (%/an)

La valeur du taux de rendement interne (TRI) est basée sur la VAN. Elle peut être considérée comme un cas spécial de VAN, où le taux de rendement calculé est le taux d'intérêt

correspondant à la valeur actualisée nette 0 (zéro). La valeur de TRI peut être calculée automatiquement avec la fonction (TRI) de Microsoft Excel. Cette valeur est de 34,4%.

7.10 Analyse de sensibilité

Une fois l'analyse économique d'un procédé réalisée, il est possible lorsque l'on utilise un modèle sur chiffrier ou à l'aide d'autres outils informatisés, de connaître l'influence des principaux paramètres opératoires et de marché, sur la performance économique du procédé considéré. Il est ainsi possible d'étudier l'effet de paramètres tels que le temps de rétention hydraulique, la consommation et le coût des produits chimiques, la capacité de traitement, le taux d'intérêt annuel, etc. Des simulations informatiques doivent donc être effectuées en faisant varier un paramètre à la fois (le paramètre à l'étude) à partir d'un scénario de référence. L'effet de ce paramètre est étudié en fonction de différents paramètres de performance économique (ex. coût de traitement, taux de rendement interne, période de remboursement, etc.). Il est d'usage commun de comparer l'effet de chaque paramètre à l'étude en identifiant l'effet de celui-ci pour chaque variation de 1% autour de sa valeur de référence (ex. coût de traitement/% variation du TRH). Il est ainsi possible d'identifier les paramètres les plus importants d'un point de vue économique et à y consacrer les efforts afin d'améliorer la performance économique du procédé ou de la filière de traitement.

8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La caractérisation des sols pollués de la butte d'arrêt de tir à l'arme légère dans une perspective de décontamination a permis de déterminer les teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols de 0-20 cm, déterminer les pourcentages de carbone organique et inorganique, ainsi que la surface spécifique et la granulométrie des sols. Cette caractérisation a aussi permis de déterminer certaines caractéristiques des sols tels que la CEC, le pH, la teneur en matière organique, et les proportions d'argile de silt et de sable. Les résultats discutés au Chapitre 3 incluent aussi les teneurs en métaux dans les différentes fractions granulométriques, la répartition massique des différentes fractions granulométriques et les teneurs en métaux en fonction de la profondeur.

Le deuxième objectif de ces travaux était d'évaluer la disponibilité et les risques de lixiviation du Sb et des autres métaux présents dans les sols de buttes de tir à l'aide des tests TCLP, SPLP et TSSG. À ce sujet, les résultats ont montré que les concentrations obtenues suite au test TCLP sont plus élevées que dans le cas du SPLP avec des valeurs de 10,8 mg Cu/L, 637 mg Pb/L, 4,56 mg Sb/L et 3,51 mg Zn/L. Une valeur limite de 5 mg/L (USEPA) sert de référence pour le Pb. Au-delà de cette valeur, les sols sont considérés comme dangereux. Pour le SPLP, les concentrations en Cu, Pb, Sb et Zn varient de 1,53 à 4,27 mg/L. D'après les résultats de ces tests, les risques de lixiviation sont très élevés en ce qui concerne le Pb particulièrement. Pour le Sb le risque semble plus faible mais n'est pas pour autant négligeable. Les résultats aux tests TSSG, pour leur part, démontrent que d'importantes quantités de Pb et de Cu peuvent être transférées dans l'organisme humain via l'estomac si des particules fines du sol des buttes d'arrêt étaient absorbées par le personnel de la base militaire. Il faut donc que des précautions

soient prises à cet effet lors de la manipulation de ces sols, tel que l'utilisation de masques adéquats.

La réalisation du troisième objectif a permis de sélectionner un réactif de lixiviation pour l'extraction du Sb et des autres métaux de la fraction fine des sols de buttes de tir. À cette fin, des essais de lixiviation ont été réalisés à l'aide de 20 g de sols (fraction $<125\ \mu\text{m}$), 1M de différentes solutions (CH_3COOH , HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ et EDTA) et d'eau dans un volume total de 200mL. Les résultats obtenus ont montré que, parmi les conditions les plus efficaces, la combinaison $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ semble se démarquer légèrement. Il a donc été décidé que le $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ était la combinaison d'extractants à utiliser pour l'ensemble des essais.

L'objectif suivant consistait à optimiser les paramètres d'extraction par voie chimique du Sb et des autres métaux. Plusieurs essais ont donc été réalisés pour optimiser la concentration des réactifs, la densité de pulpe, le temps, la température et le nombre d'étapes d'extraction et de rinçage. Il en ressort qu'une concentration de 1M de H_2SO_4 avec 4M de NaCl est la condition optimale pour la lixiviation des métaux. Pour sa part, la densité de pulpe optimale est de 10%. Un temps de réaction d'une heure est suffisant pour la solubilisation de la plupart des métaux. Une température élevée (80°C) a favorisé la solubilisation mais les coûts associés à cette option sont trop élevés pour l'envisager. Cinq étapes de lixiviation suivies de deux étapes de rinçage permettent de solubiliser une plus grande quantité de métaux qu'une seule étape de lixiviation.

Le cinquième objectif consistait à mettre au point une filière de récupération du Sb et des autres métaux solubilisés par voie chimique (précipitation/co-précipitation). Les résultats obtenus ont montré que les quatre métaux à l'étude sont éliminés par précipitation, soit à

95,3% pour Cu, 99,3% pour Pb, 99% pour Sb et 99,1% pour Zn, à pH 8, à l'aide de NaOH (200 g/L). Avec le Ca(OH)_2 les taux d'enlèvement sont encore plus élevés, mais la trop grande quantité de boues produites rend les coûts de disposition trop élevés pour envisager cette option. Les résultats concernant la précipitation du Sb ont aussi montré que celui-ci co-précipiterait avec le Fe, le Pb ou les deux, contenus dans les lixiviats.

Suite à l'étude du procédé à contre-courant sans et avec traitement des lixiviats, il a été possible de répondre au sixième objectif qui était de préparer un bilan massique complet des filières technologiques les plus prometteuses et réaliser une étude technico-économique de ces filières. Le procédé retenu pour la réalisation de l'étude économique comporte trois étapes de lixiviation ($0,25\text{M H}_2\text{SO}_4 + 4\text{M NaCl}$, DP = 10%, $t = 1\text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$) et deux étapes de rinçage (DP = 10%, $t = 5\text{ min}$, $T = 20^\circ\text{C}$), en 10 cycles, avec traitement des lixiviats par précipitation avec NaOH (200 g/L), à pH 2. L'analyse du flux monétaire pour une période de dix ans a permis d'établir un coût global d'exploitation du procédé (sur dix ans) qui est de 215 \$/t. Cette analyse a aussi permis de déterminer une période de remboursement sur l'investissement de 3,8 années. Le taux de rendement interne de ce procédé a été estimé à 34,4%.

Le dernier objectif de cette thèse consistait à évaluer le niveau de contamination de l'eau de la zone non-saturée et de la nappe phréatique et l'effet d'une réhabilitation des sols contaminés de la butte d'arrêt avec du sol propre. Les résultats montrent que, dans tous les cas, les concentrations en Cu et en Zn sont systématiquement inférieures aux critères pour l'eau potable ($1\,000\text{ }\mu\text{g Cu/L}$ et $5\,000\text{ }\mu\text{g Zn/L}$) depuis le début du suivi de la qualité de l'eau et ce, à toutes les profondeurs. De plus, les concentrations de Cu et de Zn ne diminuent pas avec la profondeur et ne semblent pas influencées par la quantité d'eau infiltrée. Aussi, les

concentrations n'ont pas diminué avec le reprofilage de la butte en octobre 2009. Les résultats ont aussi montré que le Sb se retrouvait très fréquemment en concentrations très importantes (de l'ordre de 900 µg/L), supérieures à la limite acceptable pour la qualité de l'eau potable de 6 µg/L, en surface des sols. À une profondeur de 1,5 m on ne retrouve qu'une concentration en Sb près de la limite de détection. La majorité des concentrations en Pb depuis le reprofilage de la butte sont inférieures à la limite de détection de l'appareil bien que pour certains échantillons les concentrations en Pb dépassent la limite acceptable de 10 µg/L et ce, même en profondeur. Les concentrations en Pb obtenues à 1,5 m de profondeur dans la pente sont plus élevées que les concentrations obtenues à 0,75 m de profondeur. Les concentrations en Pb dans l'eau des lysimètres sont beaucoup plus faibles que les concentrations en Sb trouvées même si le Pb est présent en plus grande concentration dans le sol. Les résultats obtenus concernant les métaux dans l'eau des puits à proximité du site de tir ont montré une légère contamination au Pb de la nappe phréatique en 2009. Le reprofilage de la butte en octobre 2009 a permis de réduire les concentrations dans l'eau des puits à un niveau près de la limite de détection et ce, pour les quatre métaux à l'étude. Nous pouvons donc faire la recommandation d'un suivi fréquent de la qualité de l'eau des lysimètres déjà installés à la butte d'arrêt de tir à l'arme légère ainsi que le suivi de l'eau de la nappe phréatique via l'eau des puits situés à proximité du site de tir. Étant donné que les concentrations en Pb ont diminué suite au reprofilage de la butte et que celui-ci semble le plus à risque de contaminer l'eau de la nappe phréatique, il est suggéré de traiter les sols contaminés de façon périodique pour en diminuer les concentrations en métaux.

Ces travaux ont donc permis, en optimisant les paramètres de lixiviation, de précipitation et du procédé de lixiviation à contre-courant, de proposer un procédé efficace et compétitif pour le traitement de la fraction fine des sols (<250 µm) de buttes de tir. De plus, ce travail représente la première étude portant spécifiquement sur l'enlèvement et la récupération du Sb à partir de sols de buttes de tir contaminés.

Le suivi de la qualité de l'eau de la zone non-saturée ainsi que le suivi de la qualité de l'eau des puits à proximité du site de tir demeurent essentiels afin de mieux comprendre les déplacements du Cu, Pb, Sb et Zn. Dans cette optique, d'autres métaux tels que As et Ni pouvant aussi provenir des balles, devraient être suivis afin de déterminer l'impact de ces métaux sur la qualité de l'eau de la zone non-saturée et de la nappe phréatique. De plus, le Se devrait aussi faire l'objet d'une plus grande attention puisque ses concentrations avant et après le reprofilage de la butte dépassent le critère C du MDDEP. Des travaux supplémentaires concernant la précipitation du Sb à partir de lixiviats acides devraient aussi être envisagés afin de mieux comprendre le phénomène de précipitation du Sb sans ajout de chlorure ferrique. Il serait tout aussi essentiel de procéder à des essais à plus grande échelle afin de prouver l'efficacité du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats.

De façon générale, on peut dire que ces travaux ont permis le développement d'un procédé de traitement incluant des étapes simples et efficaces. De plus, le procédé de traitement des sols de buttes de tir contaminés aux métaux lourds proposé est complet car il inclut aussi la récupération des métaux en solution par précipitation. Aussi, le procédé en mode contre-courant permet la recirculation des lixiviats entraînant ainsi une diminution de la consommation de produits chimiques et d'eau ainsi qu'une diminution des coûts de traitement.

Finalement, avec un coût d'exploitation d'environ 200\$/t, ce procédé est aussi compétitif par rapport aux autres options de gestion des sols pollués par les métaux.

RÉFÉRENCES

- Abumaizar R. et L.I. Khan (1996) Laboratory investigation of heavy metal removal by soil washing. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **46**: 765-768.
- Adriano D.C. (1986) *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer Verlag, New York, NY, États-Unis.
- Ainsworth N. (1990) Distribution of antimony in contaminated grassland: 1. Vegetation and soils. *Environ. Pollut.* **65**: 65-77.
- Alloway B.J. (1990) *Soil processes and the behaviour of metals*. Dans: B.J. Alloway (Éditeur), Heavy metals in soils, Blackie and Sons Ltd., Glasgow, Royaume-Uni.
- Al-Tarazi M., A.B.M. Heesink et G.F. Versteeg (2004) Precipitation of metal sulphides using gaseous hydrogen sulphide: mathematical modelling. *Chem. Eng. Sci.* **59**(3): 567-579.
- Amereih S., T. Meisel, E. Kahr et W. Wegscheider (2005) Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **383**: 1052-1059.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), et WPCF (Water Pollution Control Federation) (1999) *Standards methods for examination of water and wastewaters*. 20^{ième} éd. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, DC, États-Unis.
- Askbrant S., J. Melin, S. Sandalis, G. Rauret, R. Vallejo et T. Hinton, A. Cremers, C. Vandecastelle, N. Lewyckyj, Y.A. Ivanov, S.K. Firsakova, N.P. Arkhipov et R.M. Alexakhin (1996) Mobility

- of radionuclides in undisturbed and cultivated soils in Ukraine, Belarus and Russia six years after the Chernobyl fallout. *J. Environ. Radioactivity* **31(3)**: 287-312.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1993) *Toxicological profile for lead, TP-92/12*. U.S Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgie, États-Unis.
- Baltpurvins K.A., R.C. Burns, G.A. Lawrance et A.D. Stuart (1997) Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Res.* **31**: 973-980.
- Bannon D.I., J.W. Drezler, G.M. Fent, S.W. Casteel, P.J. Hunter, W.J. Brattin et M.A. Major (2009) Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* **43(24)**: 9071-9076.
- Barona A., I. Aranguiz et A. Elias (2001) Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: Implications for the effectiveness of further clean-up procedures. *Environ. Pollut.* **113**: 79-85.
- Baroni F., A. Boscagli, G. Protano et F. Riccobono (2000) Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environ. Pollut.* **109**: 347-352.
- Barry P.S.I. (1978) *Distribution and storage of lead in human tissues*. Dans: J.O. Niagru (Éditeur), The biogeochemistry of lead in the environment, Partie B, Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, Pays-Bas.
- Bassi R., S.O. Prasher et B.K. Simpson (2000) Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environ. Prog.* **19**: 275-282.

- Belzile N., Y.W. Chen et Z. Wang (2001) Oxidation of antimony III by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chem. Geol.* **174**: 379-387.
- Bencze K. (1994) *Antimony*. Dans: H. Seiler, A. Sigel et H. Sigel (Éditeurs), Handbook on metals in clinical and analytical chemistry, Marcel Dekker, New York, NY, États-Unis, pp. 224-236.
- Bengtsson G. et S. Rundgren (1984) Ground-living invertebrates in metal polluted forest soils. *Ambio* **13**: 29-33.
- Bergeron M. (2005) *Method of decontaminating soil*. U.S. Patent No. 6,915,908.
- Bergeron M., D. Blackburn, H. St-Laurent et A. Gosselin (2001) *Sediment and soil remediation by column flotation*. U.S. patent No. 6,273,263 B1.
- Bhuiya M.R.H. et A.H. Cornfield (1974) Incubation study on effect of pH on nitrogen mineralisation and nitrification in soils treated with 1 000 ppm lead and zinc as oxides. *Environ. Pollut.* **7**: 161-164.
- Bisson M., R. Diderich, C. Hulot, N. Houeix, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud et A. Morin (2005) *Zn et ses dérivés*. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, Paris, France, 69 p.
- Blais J.F. (2012) *Assainissement des eaux usées*. Cours Eau 454. Notes de cours. INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.
- Blais J.F., G. Mercier et M. Chartier (2001) Décontamination à l'échelle pilote de sédiments pollués en métaux toxiques par lixiviation chimique et biologique. *Can. J. Chem. Eng.* **79**(6): 1-10.

- Blais J.F., N. Meunier et G. Mercier (2010) New technologies for toxic metals removal from contaminated sites. *Recent Patents Eng.* **4**: 1-6.
- Blais J.F., S. Dufresne et G. Mercier (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *J. Water Sci.* **12**: 687-711.
- Blard S. (2005) *Les techniques de traitement des eaux chargées en arsenic, fluor et plomb. Synthèse technique*. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Paris, France.
- Bolan N.S., D.C. Adriano, P. Duraisamy, A. Mani et K. Arulmozhiselvan (2003) Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant Soil* **250(1)**: 83-94.
- Bollag J.M. et W. Barabasz (1979) Effect of heavy metals on the denitrification process in soil. *J. Environ. Qual.* **8**: 196-201.
- Bost G.A. (1998) *Removal of soil contaminates*. U.S. patent No. US 5,720,130.
- Brigmon R.L., D. Altman, C.J. Berry et S. Story (2011) *Surfactant biocatalyst for remediation of recalcitrant organics and heavy metals*. U.S. patent No. US 7,906,315 B2.
- Brown T. (2007) *Engineering economics and economic design for process engineers*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, États-Unis, 347 p.
- Buelt J.L. et L.E. Thompson (1992) *The in situ vitrification integrated program: focusing an innovative solution on environmental restoration needs*. Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, États-Unis.

Cal-Prieto M.J., A. Carlosena, J.M. Andrade, M.L. Martinez, S. Muniategui, P. Lopez-Mahia et D.

Prada (2001) Antimony as tracer of the anthropogenic influence on soils and estuarine sediments. *Water Air Soil Pollut.* **129**: 333-348.

Campbell J.K. et C.F. Mills (1979) The toxicity of zinc to pregnant sheep. *Environ. Res.* **20**: 1-13.

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., D. Dermatas, G. Shen et L.Q. Ma (2005) *Lead contamination and immobilization at shooting range sites. Dans: A. Al-Tabbaa, J.A. Stegemann (Éditeurs), Stabilisation/solidification treatment and remediation, Taylor & Francis Group, London, pp. 315-321.*

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

CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement) (1999a) Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine. Plomb. www.cegg-rcqe.ccme.ca/download/fr/181/, [Consulté en décembre 2011].

CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement) (1999b) Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine. Cuivre. www.cegg-rcqe.ccme.ca/download/fr/175/, [Consulté en décembre 2011].

CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement) (1999c) Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine. Zinc. www.cegg-rcqe.ccme.ca/download/fr/200/, [Consulté en décembre 2011].

CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement) (2007) *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine – Tableaux sommaires*. Dans: *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 2007, Winnipeg, Manitoba, Canada.

Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (1998) Effets du Pb sur la santé. http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/lead/health_lead.html, [Consulté en novembre 2011].

Chattopadhyay P., A.S. Fisher, D.N. Henon et S.J. Hill (2004) Matrix digestion of soil and sediment samples for extraction of lead, cadmium and antimony and their direct determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic emission spectrometry. *Microchim. Acta* **144**: 277-283.

Chen S., M. Xu, Y. Ma et J. Yang (2007) Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **67**: 278-285.

CICLA (Centre d'Information du Cu, Laitons et Alliages) (2011) Les propriétés du Cu & Alliages. <http://www.cuivre.org/index-7410.htm>, [Consulté en novembre 2011].

Cifuentes G., J. Simpson et C. Vargas (2012) New process of precipitation of Sb and Bi from copper electrolytes with PbO₂. 2012 TMS Annual Meeting & Exhibition. T.T. Chen

honorary symposium on hydrometallurgy, electrometallurgy and materials characterization, 11 au 15 mars 2012, Orlando, FL, États-Unis.

Clementi E. et D.L. Raimondi (1963) Atomic screening constants from S.C.F. functions. *J. Chem. Phys.* **38**: 2686-2689.

Conesa H.M., M. Wieser, M. Gasser, K. Hockmann, M.W.H. Evangelou, B. Studer et R. Schulín (2010) Effects of three amendments on extractability and fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in two shooting range soils. *J. Hazard. Mater.* **181**: 845-850.

Conseil national de recherches Canada (2008a) Tableau périodique des éléments. Antimoine. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/sb.html>, [Consulté en novembre 2011].

Conseil national de recherches Canada (2008b) Tableau périodique des éléments. Cuivre. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/cu.html>, [Consulté en novembre 2011].

Cornfield A.H. (1977) Effects of addition of 12 metals on CO₂ release during incubation of an acid sandy soil. *Geoderma* **19**: 199-203.

Cottenie A. et R. Camerlynck (1980) *Specific behaviour of some monocotyledon and dicotyledon species with regard to excess of trace elements*. 5^{ième} Colloque International, Control Plant Nutrition, 25 au 30 août 1980, Castelfrenco Veneto, Italie.

Coughtrey P.J., D. Jackson et M.C. Thorne (1983) *Antimony*. Dans: A.A. Balkema (Éditeur), Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. EUR Series, Commission of the European Communities. Health and Safety Directorate, Rotterdam, Pays-Bas, pp. 263-273.

- Couillard D. et G. Mercier (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.* **70**: 1021-1029.
- Dabrowski A., Z. Hubicki, P. Podkoscielny et E. Robens (2004) Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* **56**: 91-106.
- Davies B.A. (1995) *Lead. Dans: B.J. Alloway (Éditeur), Heavy metals in soil*, Blackie Academic and Professional, Londres, Angleterre, pp. 206-223.
- Davis-Carter J.G. et L.M. Schuman (1993) Influence of texture and pH of kaolinitic soils on zinc fractions and zinc uptake by peanuts. *Soil Sci.* **155**: 377-385.
- De Gregori I., H. Pinochet, E. Fuentes et M. Potin-Gautier (2001) Determination of antimony in soils and vegetables by hydride generation atomic fluorescence spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry. Optimization and comparison of both analytical techniques. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**: 172-178.
- Dermatas D., W. Braida, C. Christodoulatos, N. Strigul, N. Panikov, M. Los et S. Larson (2004) Solubility, sorption and soil respiration effects of tungsten and tungsten alloys. *Environ. Forensics* **5**: 5-13.
- Dermatas D., X. Cao, V. Tsaneva, G. Shen et D.G. Grubb (2006) Fate and behaviour of metal(loid) contaminants in an organic matter-rich shooting range soil: implications for remediation. *Water Air Soil Pollut. Focus* **6**: 143-155.

- Dermont G., M. Bergeron, G. Mercier et M. Richer-Lafèche (2008a) Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.* **152(1)**: 1-31.
- Dermont G., M. Bergeron, G. Mercier et M. Richer-Lafèche (2008b) Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.* **12(3)**: 188-209.
- Di Palma L. et P. Ferrantelli (2005) Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction. *J. Hazard. Mater.* **B122**: 85-90.
- Diels L., N. van der Lelie et L. Bastiaens (2002) New developments in treatment of heavy metal contaminated soils. *Environ. Sci. Biotechnol.* **1**: 75-82.
- Djedidi Z., M. Bouda, M.A. Souissi, R.B. Cheikh, G. Mercier, R.D. Tyagi et J.F. Blais (2009) Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *J. Hazard. Mater.* **172(2-3)**: 1372-1382.
- Djedidi Z., P. Drogui, R. Ben Cheikh, G. Mercier et J.F. Blais (2005) Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **131(2)**: 305-314.
- Doelman P. et L. Haanstra (1984) Short-term effects of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc on soil microbial respiration in relation to abiotic soil factors. *Plant Soil* **79**: 317-327.
- Drogui P., J.F. Blais et G. Mercier (2007) Electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents Eng* **1**: 257-272.

Duan J. et J. Gregory (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*

100-102: 475-502.

Duquette M. et W.H. Hendershot (1990) Copper and zinc sorption on some B horizons of

Québec soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **21:** 377-394.

Eco-USA (2011) Zinc. <http://www.eco-usa.net/toxics/chimiques/zinc.shtml>, [Consulté en

décembre 2011].

EMSE (École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne) (2012) Coagulation et

floculation. http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_11.htm, [Consulté en janvier

2012].

Encyclopédie Snyke (2011) Sb. <http://www.encyclopedia.snyke.com/articles/antimoine.html>,

[Consulté en novembre 2011].

Encyclopédie Universalis (2011) Antimoine. <http://www.universalis.fr>

[/encyclopedia/antimoine/](http://www.universalis.fr/encyclopedia/antimoine/), [Consulté en novembre 2011].

Environmental Chemistry (2011) Periodic Table of Elements. Element Zinc. [http:](http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Zn.html)

[//environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Zn.html](http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Zn.html), [Consulté en novembre 2011].

Environnement Canada (1996a) *Canadian soil quality guidelines for lead: Environmental.*

Supporting document. Direction de la qualité de l'environnement et de la politique scientifique, Division des recommandations, Ottawa, Ontario, Canada.

Environnement Canada (1996b) *Canadian soil quality guidelines for zinc: Environmental.*

Supporting document. Direction de la qualité de l'environnement et de la politique scientifique, Division des recommandations, Ottawa, Ontario, Canada.

Environnement Canada (2009) Composés chimiques toxiques dans la région atlantique du

Canada- Le Pb. [http: //www.atl.ec.gc.ca/epb/envfacts/leadfr.html](http://www.atl.ec.gc.ca/epb/envfacts/leadfr.html), [Consulté en mai 2009].

Evanko F.R. et D.A. Dzombak (1997) *Remediation of metals contaminated soils and*

groundwater. Rapport technique TE-97-01. Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre, Pittsburg, PA, États-Unis.

Farrell M., W.T. Perkins, P.J. Hobbs, G.W. Griffith et D.L. Jones (2010) Migration of heavy metals

in soil as influenced by compost amendments. *Environ. Pollut.* **158(1)**: 55-64.

Fawzy E.M. (2008) Soil remediation using *in situ* immobilisation techniques. *Chem. Ecol.* **24(2)**:

147-156.

Filella M., N. Belzile et Y.W. Chen (2002) Antimony in the environment: A review focused on

natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Rev.* **59**: 265-285.

Finžgar N. et D. Leštan (2007) Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA.

Chemosphere **66**: 824-932.

Flynn H.C., A.A. Meharg, P.K. Bowyer et G.I. Paton (2003) Antimony bioavailability in mine soils.

Environ. Pollut. **124**: 93-100.

- Fuentes E., H. Pinochet, I. De Gregori et M. Potin-Gautier (2003). Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **58**: 1279-1289.
- Gadd G.M. (2004) Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma* **122(2-4 SPEC IIS)**: 109-119.
- Gasmelseed G.A., L.J. Hayat et N.R. El-Rayyess (1989) Solvent selection and recovery in counter-current leaching process. *J. Environ. Sci. Health* **A24 (8)**: 935-942.
- Gebel T. (1997) Arsenic and antimony: Comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions* **107**: 131-144.
- Griggs C.S., W.A. Martin, S.L. Larson, G. O'Connor, G. Fabian, G. Zynda et D. Mackie (2011) The effect of phosphate application on the mobility of antimony in firing range soils. *Sci. Total Environment* **409**: 2397-2403.
- Guillard D. et A.E. Lewis (2002) Optimisation of nickel hydroxycarbonate precipitation using a laboratory pellet reactor. *Ind. Eng. Chem.* **41**: 3110-3114.
- Guo X., Z. Wu et M. He (2009) Removal of antimony (V) and antimony (III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS). *Water Res.* **43**: 4327-4335.
- Gurnani N., A. Sharma et G. Talukder (1993) Comparison of clastogenic effects of antimony and bismuth as trioxides on mice in vivo. *Biol. Trace Elem. Res.* **37**: 281-292.

- GWRTAC (Groundwater Remediation Technologies Analysis Center) (1997) *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*. Rapport technique TE-97-01, GWRTAC, Pittsburgh, PA, États-Unis.
- Hammel W., R. Debus et L. Steubing (2000) Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere* **41**: 1791-1798.
- Haque K.E. et J.J. Laliberté (1987) Batch and counter-current acid leaching of uranium ore. *Hydrometallurgy* **17**: 229-238.
- Hardison D.W., L.Q. Ma, T. Luongo et W.G. Harris (2004) Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. *Sci. Total Environment* **328**: 175-183.
- Hayes P.C., P.M.J. Gray, S.H. Algie, A.K. Biswas, J.R. Kleeman et R.L. Whitmore (1985) *Process selection in extractive metallurgy*. Hayes Publishing Co, Brisbane, Australie.
- Hobman J.L. (2001) Meeting report, BMRI-2, Rossendorf/Dresden, Germany, 30 août au 21 septembre 2000. *Environ. Microbiol.* **3(2)**: 145-148.
- Hong K.J., S. Tokunaga et T. Kajiuchi (2002) Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere* **49**: 379-387.
- Hopkin S.P. et M.H. Martin (1984) Assimilation of zinc, cadmium, lead and copper by the centipede *Lithobius variegatus* (chilopoda). *J. Appl. Ecol.* **21**: 535-546.

- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1989) *Some organic solvents, resin monomers and related compounds, pigments and occupational exposures in paint manufacture and painting*. Dans: IARC (Éditeur), Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, IARC, Lyon, France, **47**: 291-305.
- Ireland M.P. (1979) Metal accumulation by the earthworms *Lumbricus rubellus*, *Dendrobaena veneta*, and *Eiseniella tetraedra* living in heavy metal polluted sites. *Environ. Pollut.* **19**: 201-207.
- IZA (Association Internationale du Zn) (1997) Le Zn dans l'environnement – Une introduction. [www.terramin.com.au/lib/pdf/%20French Material/mf694.pdf](http://www.terramin.com.au/lib/pdf/%20French%20Material/mf694.pdf), [Consulté en décembre 2011].
- Jackson B.P. et W.P. Miller (2000) Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am.* **64**: 1616-1622.
- Janin A., F. Zaviska, P. Drogui, J.F. Blais et G. Mercier (2009) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydrometallurgy* **96**: 318-326.
- Janin A., P. Riche, J.F. Blais, G. Mercier, P. Cooper et P. Morris (2012) Counter-current acid leaching process for copper azole treated wood waste. *Environ. Technol.* (accepté en janvier 2012).
- Johnson C.A., H. Moench, P. Wersin, P. Kugler et C. Wenger (2005) Solubility of antimony and other elements in samples from shooting ranges. *J. Environ. Qual.* **34**: 248-254.

- Jung M.C., I. Thornton et H.T. Chon (2002) Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. *Sci. Total Environment* **295**: 81-89.
- Kabata-Pendias A. et H. Pendias (1991) *Trace elements in soils and plants*. 2^{ème} édition. CRC Press, Boca Raton, FL, États-Unis.
- Karachalios A., M. Wazne, J.N. Betancur, C. Christodoulatos, W. Braida et G. O'Connor (2011) Immobilization of copper, lead, and tungsten in mixed munitions firing range-contaminated soils by various amendments. *J. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.* **15(3)**: 151-159.
- Ko I., C.H. Lee, K.P. Lee, S.W. Lee et K.W. Kim (2006) Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing. *Environ. Prog.* **25**: 39-48.
- Ko I., Y.Y. Chang, C.H. Lee et K.W. Kim (2005) Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *J. Hazard. Mater.* **127**: 1-13.
- Kuma J.V.M., S.H. Chew, V. Selvakumaran et G.P. Karunaratne (2005) *Method for electrokinetic remediation of incineration ash and industrial waste products and soft soil*. Demande internationale de brevet No. WO2005021174 A1.
- Kuo S., M.S. Lai et C.W. Lin (2006) Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. *Environ. Pollut.* **144**: 918-925.

Kurniawan T.A., G.Y.S. Chan, W.H. Lo et S. Babel (2006a) Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* **118(1-2)**: 83-98.

Kurniawan T.A., G.Y.S. Chan, W.H. Lo et S. Babel (2006b) Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* **366(2-3)**: 409-426.

L'encyclopédie canadienne (2011a) Pb. <http://www.thecanadianencyclopedia.com/>, [Consulté en novembre 2011].

L'encyclopédie canadienne (2011b) Cu. <http://www.thecanadianencyclopedia.com/>, [Consulté en novembre 2011].

L'encyclopédie canadienne (2011c) Zn. <http://www.thecanadianencyclopedia.com/>, [Consulté en novembre 2011].

Lai C.L. et K.S. Lin (2006) Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* **136(2)**: 183-187.

Landrigan P.J., P. Boffetta et P. Apostoli (2000) The reproductive toxicity and carcinogenicity of lead: A critical review. *Am. J. Ind. Med.* **38(3)**: 231-243.

Laporte-Saumure (2010) *Caractérisation de sites de tir à l'arme légère militaires canadiens, enlèvement des métaux et suivi hydrogéologique des contaminants*. Thèse de doctorat, INRS, Université du Québec, Québec, QC, Canada.

Laporte-Saumure M., G. Mercier et R. Martel (2007) *L'évaluation de la composition et des propriétés chimiques et physiques des sédiments des buttes de tir. Étape II*. Rapport

préparé pour le Ministère de la Défense Nationale du Canada, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.

Laporte-Saumure M., R. Martel et G. Mercier (2010) Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in canadian small arm firing ranges backstop soils. *Water Air Soil Pollut.* **213**: 171-189.

Larousse (2007) *Le petit Larousse illustré*. Larousse, Paris, France.

Lee C.S. et M.M. Kao (2004) Effects of extracting reagents and metal speciation on the removal of heavy metal contaminated soils by chemical extraction. *J. Environ. Sci. Health A39(5)*: 1233-1249.

Lenntech (2011a) Antimoine-Sb, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/sb.htm>, [Consulté en novembre 2011].

Lenntech (2011b) Plomb-Pb, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/data-perio/pb.htm>, [Consulté en novembre 2011].

Lenntech (2011c) Cuivre-Cu, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>, [Consulté en novembre 2011].

Lenntech (2011d) Zinc-Zn, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/zn.htm>, [Consulté en novembre 2011].

Lestan D., C.L. Luo et X.D. Li (2008) The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environ. Pollut.* **153**: 3-13.

- Leuz A.K., H. Mönch et C.A. Johnson (2006) Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 7277-7282.
- Levasseur B., J.F. Blais et G. Mercier (2005) Étude de la précipitation des métaux de lixiviats de décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. *Environ. Technol.* **26**: 421-431.
- Levasseur B., M. Chartier, J.F. Blais et G. Mercier (2006) Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **132**(5): 497-505.
- Levin S.M. et M. Goldberg (2000) Clinical evaluation and management of lead-exposed construction workers. *Am. J. Ind. Med.* **37**: 23-43.
- Liang C.N. et M.A. Tabatabai (1978) Effects of trace elements on nitrification in soils. *J. Environ. Qual.* **7**(2): 291-293.
- Lim T.T., J.H. Tay et J.Y. Wang (2004) Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil. *J. Environ. Eng.* **130**: 59-66.
- Lim T.T., P.C. Chui et K.H. Goh (2005) Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere* **58**: 1031-1040.
- Lin Z. (1996) Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Orebro County. *Sweden Environ. Geol.* **27**: 370-375.
- Ling W., Q. Shen, Y. Gao, X. Gu et Z. Yang (2007) Use of bentonite to control the release of copper from contaminated soils. *Austr. J. Soil Res.* **45**(8): 618-623.

- Liu R. et D. Zhao (2007) *In situ* immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere* **68**: 1867-1876.
- Lo I.M.C. et X.Y. Yang (1999) EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water Air Soil Pollut.* **109**: 219-236.
- Ma L.Q., D.W. Hardison Jr, W.G. Harris, X. Cao et Q. Zhou (2007) Effects of soil property and soil amendments on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air Soil Pollut.* **178**: 297-307.
- Ma W.C. (1982) The influence of soil properties and warm-related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. *Pedobiologia* **24**: 109-119.
- Ma W.C. (1988) Toxicity of copper to lumbricid earthworms in sandy agricultural soils ammended with Cu-enriched organic waste materials. *Ecol. Bull.* **39**: 53-56.
- Maine M.A., N. Sune, H. Hadad, M. Sanchez et C. Bonetto (2006) Nutrient and metal removal in a constructed wetland for wastewater treatment from a metallurgic industry. *Ecol. Eng.* **26(4)**: 341-347.
- Marchioretto M.M., H. Bruning et W. Rulkens (2005) Heavy metals precipitation in sewage sludge. *Sep. Sci. Technol.* **40(16)**: 3393-3405.
- Martel R., U. Gabriel et C. Deschênes-Rancourt (2010) Guide d'échantillonnage et suggestions pour la surveillance dans les sites d'entraînement des forces terrestres. Rapport R-1155, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.

Martin J.C., P. Boubert, D. Zerbib et F. Conso (1998) Intoxication par le Pb d'origine professionnelle. <http://www.uvmt.org/Formation/13/Cadre.htm>, [Consulté en mars 2012].

Masscheleyn P.H., F.M. Tack et M.G. Verloo (1999) A model for evaluating the feasibility of an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.* **113**: 63-73.

MDDEP (Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs) (2011a) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2: Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines. http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_Tableau_1.htm, [Consulté en novembre 2011].

MDDEP (Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs) (2011b) Terrains contaminés – Loi et règlements. Le Règlement sur l'enfouissement de sols contaminés. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/loi-reg.htm>, [Consulté en avril 2011].

Mercier G, J. Duchesne et D. Blackburn (2002) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air Soil Pollut.* **135(1)**: 105-130.

Mercier G., J. Duchesne et A. Carles-Gibergues (2002a) Mise au point d'un test *in vitro* stimulant le suc gastrique pour dépister les sols contaminés par le Cu, le plomb, l'étain et le zinc. *Environ. Technol.* **23**: 121-133.

- Meunier N., J.F. Blais, M. Lounes, R.D. Tyagi et J.L. Sasseville (2002) Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montréal Urban Community wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.* **46(10)**: 33-41.
- Meunier N., P. Drogui, C. Montane, R. Hausler, G. Mercier et J.F. Blais (2006) Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *J. Hazard. Mater.* **137(1)**: 581-590.
- Milyan P. et O. Semrad (2006) Investigation of some physico-chemical properties of composite lead antimony oxide doped by rhenium. *J. Ovonic Res.* **2(3)**: 31-34.
- Mindat (2012) Rosiaite mineral information and data. <http://www.mindat.org/min-7274.html>, [Consulté en mars 2012].
- MINEQL+ (2012) *MINEQL+ version 4.5*. Environmental Research Software, Hallowell, ME, États-Unis.
- Ministère de l'environnement de l'Ontario (2001) *Le Cu dans l'environnement*. Feuille-info. Ministère de l'Environnement, Ottawa, Ontario, Canada.
- Ministère de l'environnement, des terres et des parcs de la Colombie-Britannique (1992) *Toxicology of copper and chromium for contaminated sites*. N° réf.107-10grf92-1. Division pour la protection de l'environnement, Victoria, CB, Canada.
- Mirbagheri S.A. et S.N. Hosseini (2004) Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination* **171(1)**: 85-93.

- Mondal B.C. et A.K. Das (2004) Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: An overview. *J. Indian Chem. Soc.* **81(2)**: 95-110.
- MSN Encarta (2008) Sb. http://fr.ca.encarta.msn.com/encyclopedia_761554420/Sb.html, [Consulté en novembre 2008].
- MSN Encarta (2009) Cu. http://fr.ca.encarta.msn.com/encyclopedia_761561391/Cu.html, [Consulté en mai 2009].
- Mulligan C.N., R.N. Yong, B.F. Gibbs, S. James et H.P.J. Bennett (1999) Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 3812-3820.
- Murciego A., A. Garcia Sanchez, M.A. Rodriguez Gonzalez, E. Pinilla Gil, C. Toro Gordillo, J. Cabezas Fernandez et T. Buyolo Triguero (2007) Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environ. Pollut.* **145(1)**: 15-21.
- Neale C.N., R.M. Bricka et A.C. Chao (1997) Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils. *Environ. Prog.* **16**: 274-280.
- Nedwed T. et D.A. Clifford (2000) Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions. *Environ. Prog.* **19**: 197-206.
- Nelson A., W. Wang, G.P. Demopoulos et G. Houlachi (2000) The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation: a critical review. *Min. Pro. Ext. Met. Rev.* **20**: 325-356.

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (1997) *Report to congress on workers home contamination study conducted under the workers Family Protection Act (29 U.S.C. 671a)*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, No.95-123, Centers for Disease Control and Prevention, Cincinnati, Ohio, États-Unis.

O'Halloran J. et A.A. Myers (1988) Lead poisoning in swans and sources of contamination in Ireland. *J. Zool. (Lond.)* **216**: 211-223.

OMS (Organisation mondiale de la santé) (1993) *Evaluation of certain food additives and contaminants*. Forty-first report of the Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Rapport technique de l'OMS, Série 837. Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse.

Oram P.G., J.D. Currie et R.M. Kenno (1999) Mercury recovery process. Brevet américain No. 5,855,691 A.

Ortega L.M., R. Lebrun, J.F. Blais, R. Hausler et P. Drogui (2008) Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Res.* **42(6-9)**: 1943-1952.

Pahlsson A.B. (1989) Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. *Water Air Soil Pollut.* **47**: 287-319.

Pang F.M., S.P. Teng, T.T. Teng et A.K.M. Omar (2009) Heavy metals removal by hydroxide precipitation and coagulation-flocculation methods from aqueous solutions. *Water Qual. Res. J. Can.* **44(2)**: 174-182.

- Papassiopi N., S. Tambouris et A. Kontopoulos (1999) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollut.* **109**: 1-15.
- Patterson J.W. (1988) *Effect of metal treatment and recovery*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis.
- Patterson W.A. et J.J. Olsen (1982) Effects of heavy metals on radicle growth of selected woody species germinated on filter paper, mineral and organic soil substrates. *Can. J. For. Res.* **13**: 233-238.
- Peters M.S. et K.D. Timmerhaus (1991) *Plant design and economics for chemical engineers*. 4th Edition. McGraw-Hill, New York, NY, États-Unis.
- Peters R.W. (1999) Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* **66**: 151-210.
- Picot A. (2011) Le Sb, un vieux toxique toujours méconnu. www.atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/antimoine.pdf, [Consulté en décembre 2011].
- Pivet B.E. (2001) *Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites*. Report EPA/540/S-01/500, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, États-Unis.
- Puls R. (1988) *Mineral levels in animal health: Diagnostic data*. Sherpa International, Clearbrook, BC.
- Rabinowitz M.B., G.W. Wetherill et J.D. Kipple (1976) Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *J. Clin. Invest.* **58**: 260.

- Reddy K.R. et S. Chinthamreddy (2000) Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayed soils. *Soil Sediment Contamination* **9**: 449-462.
- Reid S. et S.Z. Cohen (2000) *A new tool to predict lead mobility in shooting range soils: Predicting SPLP results*. The 16th Annual International Conference on Contaminated Soils, Sediments and Water. Association for the Environmental Health and Sciences, 16 au 19 octobre 2000, University of Massachusetts, Amherst, MA, États-Unis, 8 p.
- Ressources naturelles Canada (2011) Production de métaux. http://mmsd.mms.nrcan.gc.ca/stat-stat/prod-prod/mon_men_eng.aspx, [Consulté en décembre 2012].
- Rish M. (2004) *Antimony*. Dans: E. Merian, M. Anke, M. Ihmat et M. Stoeppler (Éditeurs), Elements and their compounds in the environment, Vol 2. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Berlin, Allemagne, pp. 659-670.
- Romera E., F. Gonzalez, A. Ballester, M.L. Blazquez et J.A. Munoz (2006) Biosorption with algae: A statistical review. *Crit. Rev. Biotechnol.* **26(4)**: 223-235.
- Rossi F., R. Acampora, C. Vacca, S. Maione, M.G. Matera, R. Servodio et E. Marmo (1987) Prenatal and posnatal antimony exposure in rats: Effects on vasomotor reactivity development of pups. *Teratog. Carconog. Mutagen.* **7(5)**: 491-496.
- Sachdev P., W.L. Lindsay et D.L. Deb (1992) Activity measurements of zinc in soils of different pH using EDTA. *Geoderma* **55**: 247-257.
- Santé Canada (2009) Santé de l'environnement et du milieu de travail. Le Zn. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/Zn/index-fra.php>, [Consulté en mai 2009].

- Santé et Bien-être social Canada (1992) *Guidelines for Canadian drinking water quality-Supporting documentation*. Direction de l'hygiène du milieu, Bureau des produits chimiques, Ottawa, Ontario, Canada.
- Scheinost A.C., A. Rossberg, D. Vantelon, I. Xifra, R. Kretzschmar, A.K. Leuz, H. Funke et C.A. Johnson (2006) Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica Cosmochimica Acta* **70**: 3299-3312.
- Scribd (2011) Capacité d'échange cationique. <http://www.scribd.com/doc/26836288/CEC>, [Consulté en décembre 2011].
- Sheppard S.C., W.G. Evenden, S.A. Abboud et M. Stephenson (1993) A plant life-cycle bioassay for contaminated soil, with comparison to other bioassays: Mercury and zinc. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **25**: 27-35.
- Shively W., P. Bishop, D. Gress et T. Brown (1986) Leaching tests of heavy metals stabilized with Portland cement. *J. Water Pollut. Control Fed.* **58(3)**: 234-241.
- Silva J.E., A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha et F. Castro (2005) Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.* **120(1-3)**: 113-118.
- Slater J.C. (1964) Atomic radii in crystals. *J. Chem. Phys.* **41**: 3199-3204.
- Smith J.A.C., U. Kramer et A.J.M. Baker (1997) *Metal contaminants removal from soil or other substrates using transgenic plants engineered to contain increased histidine levels for metal uptake and tolerance*. Demande internationale de brevet No. WO 9710346 A2.

- Smith L.A., J.L. Means, A. Chen, B. Alleman, C.C. Chapman, J.S. Tixier, S.E. Brauning, A.R. Gavaskar et M.D. Royer (1995) *Remedial options for metals-contaminated sites*. Lewis Publishers, New York, NY, États-Unis.
- Spuller C., H. Weigand et C. Marb (2007) Trace metal stabilisation in shooting range soil: mobility and phytotoxicity. *J. Hazard. Mater.* **141**: 378-387.
- Steeland K. et P. Boffetta (2000) Lead and cancer in humans: Where are we now? *Am. J. Ind. Med.* **38**: 295-299.
- Stumm W. et J.J. Morgan (1996) *Aquatic Chemistry, Third edition*. John Wiley and Sons, New York, NY, États-Unis, 1022 p.
- Sun B., F.J. Zhao, E. Lombi et S.P. McGrath (2001) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* **113**: 111-120.
- Sun J. et J.C. Huang (2002) Co-removal of hexavalent chromium during copper precipitation. *Water Sci. Technol.* **46(4-5)**: 413-419.
- Takaoka M., S. Fukutani, T. Yamamoto, M. Horiuchi, N. Satta, N. Takeda, K. Oshita, M. Yoneda, S. Morisawa et T. Tanaka (2005) Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around smelter using x-ray absorption fine structure. *Anal. Sci.* **21**: 769-773.
- Tampouris S., N. Papassiopi et I. Paspaliaris (2001) Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques. *J. Hazard. Mater.* **84**: 297-319.

- Tavallali H., A. Falamaki et H. Salehi (2010) Stabilization of metal contaminants in municipal waste leachate using metal precipitant additives. *Int. J. Chem. Tech. Res.* **2(3)**: 1753-1760.
- Tejowulan R.S. et W.H. Hendershot (1998) Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques. *Environ. Pollut.* **103**: 135-142.
- Tessier A., P.G.C. Campbell et M. Bisson (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.* **51**: 844-850.
- Theodoratos P., N. Papassiopi, T. Georgoudis et A. Kontopoulos (2000) Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. *Water Air Soil Pollut.* **122**: 351-368.
- Tokunaga S., S.W. Park et M. Ulmanu (2005) Extraction behavior of metallic contaminants and soil constituents from contaminated soils. *Environ. Technol.* **26**: 673-682.
- TPE (2011a) Tableau périodique des éléments. Plomb. [http: //www.periodni.com/fr/pb.html](http://www.periodni.com/fr/pb.html), [Consulté en mai 2011].
- TPE (2011b) Tableau périodique des éléments. Zinc. [http: //www.periodni.com/fr/zn.html](http://www.periodni.com/fr/zn.html), [Consulté en mai 2011].
- Turcot J., P. Deshaies, G. Létourneau, C. Ostiguy et Q.B. Pham (2003) *L'exposition au Pb. Guide de prévention*. Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, Québec, QC, Canada, 64 p.
- Ulrich G.D. (1984) *A guide to chemical engineering process design and economics*. John Wiley & Sons, New York, NY, États-Unis, 472 p.

Ulrich N. (2005) *Speciation of antimony*. Dans: R. Cornelis (Éditeur), Handbook of elemental speciation. Tome II. John Wiley and Sons, Chichester, Sussex de l'Ouest, Royaume-Uni, pp. 47-68.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1991) *Handbook-stabilization technologies for RCRA corrective actions*. Report EPA/625/6-91/026, Office of Research and Development, Washington, DC, États-Unis.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1992a) *Handbook : vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste*. Report EPA/625/R-92/002, Office of Research and Development, Washington, DC, États-Unis.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1992b) Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311.
www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/SW846/pdfs/1311.pdf, [Consulté en novembre 2011].

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1994a) *Guidance manual for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children (IEUBK)*. Publication number 9285.7-15-1 EPA 540-R-93-081 PB93-963510.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1994b) Synthetic precipitation leaching procedure, method 1312.
www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/SW846/pdfs/1312.pdf, [Consulté en novembre 2011].

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1995) *BESCORP soil washing system for lead battery site treatment*. Report EPA/540/AR-93/503, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, États-Unis.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2000) *Chemical precipitation*. Publication number EPA/832/F-00/018. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C., États-Unis.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2001) *Best management practices for lead at outdoor shooting ranges*. Publication number EPA-902-B01-001. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C., États-Unis.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2004) *Treatment technologies for site clean up: annual status report*. Report EPA 542-R-03-009, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, États-Unis.

Van Straalen N.M. et J.H. Van Meerendonk (1987) Biological half-lives of lead in *Orchesella cincta* (L.) (Collembola). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **38**: 213-219.

Viadero R.C., X.C. Wei et K.M. Buzby (2006) Characterization and dewatering evaluation of acid mine drainage sludge from ammonia neutralization. *Environ. Eng. Sci.* **23(4)**: 734-743.

Ville de Québec (2004) *Règlement R.V.Q. 416. Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées*. Ville de Québec, QC, Canada.

Vyskocil A., C. Viau et J. Brodeur (1992) *Recherche, validation et mesure de certains indicateurs pouvant permettre l'amélioration du projet de règlement pour le retrait préventif des*

travailleurs exposés au Pb. Commission de la santé et de la sécurité du travail, Québec, QC, Canada.

Welté B. et A. Montiel (2004) Traitements d'élimination de l'As, du sélénium et du Sb. www2.brgm.fr/arsenic/fichiers/session%20Traitement-%20WELTE.pdf, [Consulté en mars 2012].

White C.L., T.K. Cadwalader, W.G. Hoeskstra et A.L. Pope (1989) The metabolism of ⁷⁵Se-selenomethionine in sheep given supplementary copper and molybdenum. *J. Anim. Sci.* **67**: 2400-2408.

Wikipédia (2011a) Plomb. <http://fr.wikipedia.org/wiki/plomb>, [Consulté en novembre 2011].

Wikipédia (2011b) Cuivre. <http://fr.wikipedia.org/wiki/cuivre>, [Consulté en novembre 2011].

Wikipédia (2011c) Zinc. <http://fr.wikipedia.org/wiki/zinc>, [Consulté en novembre 2011].

Wikipédia (2012a) Cuivre. Plomb. Antimoine. Zinc. <http://fr.wikipedia.org/wiki/>, [Consulté en juin 2012].

Wikipédia (2012b) Pyrométallurgie. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pyrometallurgie>, [Consulté en juin 2012].

Windholz M., S. Budavari, R.F. Blumetti et E.S. Otterbein (1983) *The Merck Index, Tenth Edition*. Merck & CO. Inc., Rahway, NJ, États-Unis.

Wingenfelder H.C., G. Furrer et R. Schulin (2005) Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 4606-4613.

- Wu Z., M. He, X. Guo et R. Zhou (2010) Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis. *Sep. Purif. Technol.* **76**: 184-190.
- Wuana R.A. et F.E. Okieimen (2011) Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*. Article ID 402647, 20 p., doi:10.5402/2011/402647.
- Zagury G. (2010) *Géochimie de l'environnement*. Notes de cours. École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada.
- Zamboulis D., S.I. Pataroudi, A.I. Zouboulis et K.A. Matis (2004) The application of sorptive flotation for the removal of metal ions. *Desalination* **162**: 159-168.
- Zimdahl R.L. et R.K. Skogerboe (1977) Behavior of lead in soil. *Environ. Sci. Technol.* **11**: 1202-1206.

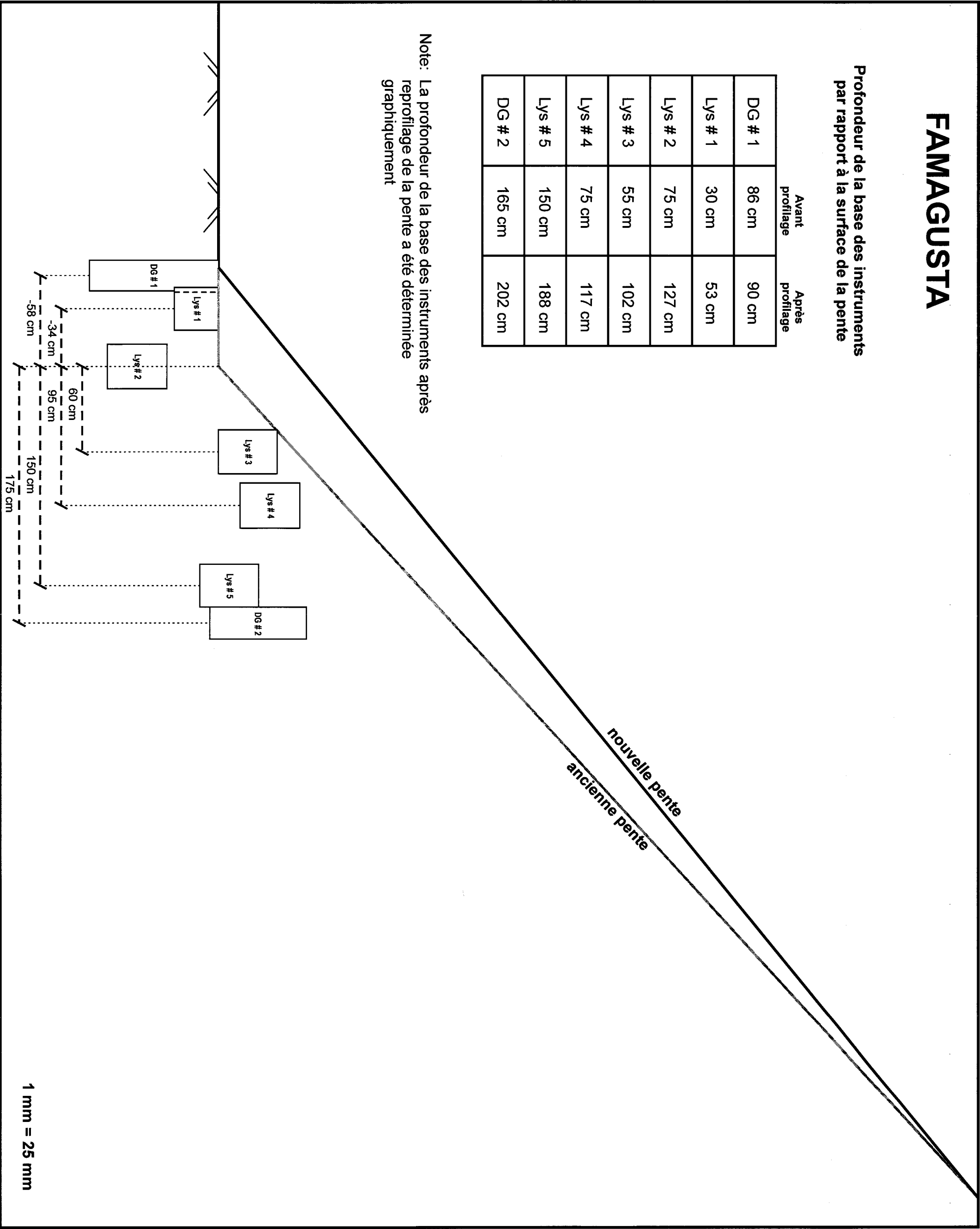
**ANNEXE 1. SCHÉMA REPRÉSENTANT LE POSITIONNEMENT DES LYSIMÈTRES ET
LA PENTE DE LA BUTTE D'ARRÊT DE TIR À L'ARME LÉGÈRE AVANT ET APRÈS LE
REPROFILAGE DE LA BUTTE EFFECTUÉ EN OCTOBRE 2009**

FAMAGUSTA

Profondeur de la base des instruments
par rapport à la surface de la pente

	Avant profilage	Après profilage
DG # 1	86 cm	90 cm
Lys # 1	30 cm	53 cm
Lys # 2	75 cm	127 cm
Lys # 3	55 cm	102 cm
Lys # 4	75 cm	117 cm
Lys # 5	150 cm	188 cm
DG # 2	165 cm	202 cm

Note: La profondeur de la base des instruments après
reprofilage de la pente a été déterminée
graphiquement



ANNEXE 2. CONDITIONS OPÉRATOIRES DU MODÈLE ÉCONOMIQUE DE TRAITEMENT DES SOLS

Étapes de traitement	Valeurs	Unités
Paramètres d'exploitation de base		
Période d'opération	350	jrs/an
Capacité de traitement de l'usine	500	tst/jr
Nombre d'heures d'opération par jour	24	h/jr
Facteur d'efficacité d'opération	90	%
Revenus de traitement de sol	250	\$/tst
Paramètres de marché		
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an
Taux d'intérêt annuel	5,0	%/an
Taux d'escompte annuel	6,0	%/an
Taux d'imposition sur le revenu	30	% des revenus bruts
Taux d'échange	1,00	\$/US/\$Can
Marshall and Swift Equipment Cost Index	1490,2	1th Q - 2011
Paramètres de capitalisation		
Période d'amortissement	10	années
Durée de vie des équipements	15	années
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux
Coûts directs d'opération		
A. Matériaux bruts (produits chimiques)		
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0,08	\$/kg
Chlorure de sodium (NaCl)	0,05	\$/kg
Surfactant	1,00	\$/kg
Hydroxyde de sodium (NaOH)	0,50	\$/kg
Chaux inerte (Ca(OH) ₂)	0,14	\$/kg
Chlorure ferrique (FeCl ₃)	0,50	\$/kg FeCl ₃
Polymère	7,00	\$/kg
B. Main d'œuvre d'opération		
Coût unitaire	25	\$Can/h
Supervision	15	% MO opération
C. Utilités		
1. Coût unitaire de l'électricité	0,05	\$Can/kWh
2. Coût unitaire de l'eau de procédé	0,05	\$Can/m ³
3. Coût unitaire du gaz naturel	14,00	\$Can/M Btu
4. Gestion des déchets et produits		
Transport et disposition de sols B-C	20	\$Can/t
Transport et disposition de déchets spéciaux	70	\$Can/t
Transport et disposition de déchets dangereux	300	\$Can/t
D. Entretien et réparation		
	2,00	% coûts fixes en capitaux/an
E. Matériaux courants		
	0,5	% coûts fixes en capitaux/an
F. Frais de laboratoire		
	10	% MO opération
G. Brevets et redevances		
	1,00	\$Can/tst
Coûts indirects et généraux		
Dépenses administration	15	% MO opération et supervision
Avantages sociaux et marginaux	22	% MO opération et supervision
Frais généraux	30	% MO opération et supervision
Assurances et taxes	1,0	% coûts fixes en capitaux/an
Marketing et ventes	2,0	% coûts totaux
Recherche et développement	0,0	% coûts totaux

Étapes du procédé**Lixiviation (LIX1-LIX5)**

Siccité initiale du sol contaminé	85	% (p/p)
Densité du sol contaminé	2,75	g/mL
Densité de pulpe	10	% (p/v _i)

Température de lixiviation	20	°C
Rendement énergétique (chauffage)	90	%

Température initiale de l'eau

Lixiviation (LIX1)	20	°C
Lixiviation (LIX2)	20	°C
Lixiviation (LIX3)	20	°C

Temps de rétention hydraulique

Lixiviation (LIX1)	60	min
Lixiviation (LIX2)	60	min
Lixiviation (LIX3)	60	min

Concentration de la solution de H ₂ SO ₄	1765	g/L
Densité de la solution de H ₂ SO ₄	1,84	g/mL

Concentration de H₂SO₄ ajoutée

Lixiviation (LIX1)	0	g/L
Lixiviation (LIX2)	0	g/L
Lixiviation (LIX3)	24,5	g/L

Concentration de la solution de NaOH	450	g/L
--------------------------------------	-----	-----

Concentration de NaOH ajoutée

Lixiviation (LIX1)	0	g/L
Lixiviation (LIX2)	0	g/L
Lixiviation (LIX3)	0	g/L

Concentration de NaCl ajoutée

Lixiviation (LIX1)	0	g/L
Lixiviation (LIX2)	0	g/L
Lixiviation (LIX3)	234	g/L

Rincage (RIN1-RIN3)

Densité de pulpe	10	% (p/v _i)
------------------	----	-----------------------

Temps de rétention hydraulique

Rincage (RIN1)	5	min
Rincage (RIN2)	5	min

Centrifugation (CEN1-CEN8)

Siccité du culot de centrifugation	70,0	% (p/p)
Taux de capture des MES	98,0	%
Temps de stockage du centrât	10	min

Taux de recirculation des lixiviats	95	% (v/v _i)
-------------------------------------	----	-----------------------

Précipitation (PRE1)

Concentration de la solution de NaOH	450	g/L
Concentration de NaOH ajoutée	16,50	g/L
Concentration de la solution de Ca(OH) ₂	50	g/L
Concentration de Ca(OH) ₂ ajoutée	0,00	g/L
Concentration de la solution de FeCl ₃	473	g FeCl ₃ /L
Concentration de FeCl ₃ ajoutée	0,00	g FeCl ₃ /L
Concentration de la solution de H ₂ SO ₄	1765	g/L
Concentration de H ₂ SO ₄ ajoutée	0,00	g/L
Concentration de la solution de polymère	5,0	g/L
Concentration de polymère ajoutée	0,000	g/L

Temps de rétention hydraulique	5	min
Temps de stockage des lixiviats	20	min
Centrifugation (CEN9)		
Siccité du culot de centrifugation	30,0	% (p/p)
Taux de production de résidus métalliques	14,0	kg/tst
Densité des résidus métalliques	2,0	g/mL
Temps de stockage du centrât	10	min
Séchage résidus (SEC1)		
Rendement énergétique	90	%
Température initiale de l'eau	20	°C
Siccité finale des résidus	95	% (p/p)
Temps de stockage des résidus métalliques	1440	min
Type de déchets		
(1 = déchets spéciaux; 2 = déchets dangereux)		2

ANNEXE 3. DIMENSIONNEMENT DES ÉQUIPEMENTS NÉCESSAIRES AU MODÈLE ÉCONOMIQUE DE TRAITEMENT DES SOLS

Étapes du procédé	Code	Capacité	Unités	Modes d'opération		
				Fact. Sécurité	TRH (min)	min/h
Convoyeur à courroie (sol contaminé)	SOL1-LIX1	29,41	t/h	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU1-LIX1	30,08	L/min	1,2		60
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS1-LIX1	0,00	L/min	1,2		60
Surfactant (pompe doseuse)	SUR1-LIX1	0,00	L/min	1,2		60
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO1-LIX1	0,00	L/min	1,2		60
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	NAC1-LIX1	0,00	t/h	1,2		60
Lixiviation acide no. 1 (réacteur)	LIX1	250,00	m ³	1,2	60	60
Transfert (pompe)	LIX1-CEN1	4166,67	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN1	35,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT1	38,40	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT1-SLX1	3840,15	L/min	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU2-LIX2	0,00	L/min	1,2		60
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS2-LIX2	0,00	L/min	1,2		60
Surfactant (pompe doseuse)	SUR2-LIX2	0,00	L/min	1,2		60
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO2-LIX2	0,00	L/min	1,2		60
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	NAC2-LIX2	0,00	t/h	1,2		60
Lixiviation acide no. 2 (réacteur)	LIX2	250,00	m ³	1,2	60	60
Transfert (pompe)	LIX2-CEN2	4166,67	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN2	35,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT2	38,40	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT2-LIX1	3840,15	L/min	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU3-LIX3	0,00	L/min	1,2		60
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS3-LIX3	57,83	L/min	1,2		60
Surfactant (pompe doseuse)	SUR3-LIX3	0,00	L/min	1,2		60
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO3-LIX3	0,00	L/min	1,2		60
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	NAC3-LIX3	58,50	t/h	1,2		60
Lixiviation acide no. 3 (réacteur)	LIX3	250,00	m ³	1,2	60	60
Transfert (pompe)	LIX3-CEN3	4166,67	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN3	35,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT3	38,40	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT3-LIX2	3840,15	L/min	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU4-LIX4	0,00	L/min	1,2		60
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS4-LIX4	0,00	L/min	1,2		60
Surfactant (pompe doseuse)	SUR4-LIX4	0,00	L/min	1,2		60
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO4-LIX4	0,00	L/min	1,2		60
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	NAC4-LIX4	0,00	t/h	1,2		60
Lixiviation acide no. 4 (réacteur)	LIX4	0,00	m ³	1,2	0	60
Transfert (pompe)	LIX4-CEN4	0,00	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN4	0,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT4	0,00	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT4-LIX3	0,00	L/min	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU5-LIX5	0,00	L/min	1,2		60
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS5-LIX5	0,00	L/min	1,2		60
Surfactant (pompe doseuse)	SUR5-LIX5	0,00	L/min	1,2		60
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO5-LIX5	0,00	L/min	1,2		60
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	NAC5-LIX5	0,00	t/h	1,2		60
Lixiviation acide no. 5 (réacteur)	LIX5	0,00	m ³	1,2	0	60
Transfert (pompe)	LIX5-CEN5	0,00	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN5	0,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT5	0,00	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT5-LIX4	0,00	L/min	1,2		60

Eau de procédé (pompe)	EAU6-RIN1	208,33	L/min	1,2		60
Rincage no. 1 (réacteur)	RIN1	22,47	m ³	1,2	5	60
Transfert (pompe)	RIN1-CEN6	4493,18	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN6	35,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT6	41,67	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT6-LIX5	4166,67	L/min	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU7-RIN2	208,33	L/min	1,2		60
Rincage no. 2 (réacteur)	RIN2	22,47	m ³	1,2	5	60
Transfert (pompe)	RIN2-CEN7	4493,18	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN7	35,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT7	41,67	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT7-RIN1	4166,67	L/min	1,2		60
Eau de procédé (pompe)	EAU8-RIN3	0,00	L/min	1,2		60
Rincage no. 3 (réacteur)	RIN3	0,00	m ³	1,2	0	60
Transfert (pompe)	RIN3-CEN8	0,00	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN8	0,00	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT8	0,00	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT8-RIN2	0,00	L/min	1,2		60
Stockage des lixiviats (réservoir)	SLX1	80,41	m ³	1,2	20	60
Transfert (pompe)	SLX1-PRE1	4020,45	L/min	1,2		60
Soude caustique (pompe doseuse)	NAO6-PRE1	147,42	L/min	1,2		60
Chaux inerte (pompe doseuse)	CAO1-PRE1	0,00	L/min	1,2		60
Chlorure ferrique (pompe doseuse)	CFE1-PRE1	0,00	L/min	1,2		60
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ASC6-PRE1	0,00	L/min	1,2		60
Polymère (pompe doseuse)	POL1-PRE1	0,00	L/min	1,2		60
Précipitation (réacteur)	PRE1	20,84	m ³	1,2	5	60
Transfert (pompe)	PRE1-CEN9	4167,87	L/min	1,2		60
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN9	1,17	t.m./h	1,2		60
Centrat (réservoir)	CNT9	41,51	m ³	1,2	10	60
Transfert (pompe)	CNT9-RIN3	4151,34	L/min	1,2		60
Eau évaporée (séchoir)	VAP1	0,80	t eau/h	1,2		60
Résidus métalliques (réservoir)	REM1	4,64	m ³	1,2	1440	60

ANNEXE 4. ESTIMATION DES COÛTS D'ACHAT ET DE TRANSPORT DES ÉQUIPEMENTS NÉCESSAIRES AU MODÈLE ÉCONOMIQUE DE TRAITEMENT DES SOLS

Étapes du procédé	Code	Capacité	Unités	Nombre	Type	Coûts	
						\$Can/unité	\$Can
Conveyeur à courroie (sol contaminé)	SOL1-LIX1	29,4	t/h	1	C3	67 022 \$	67 022 \$
Eau de procédé (pompe)	EAU1-LIX1	30,1	L/min	1	A3	6 843 \$	6 843 \$
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS1-LIX1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Surfactant (pompe doseuse)	SUR1-LIX1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO1-LIX1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Chlorure de sodium (conveyeur à vis)	NAC1-LIX1	0,0	t/h	1	I	0 \$	0 \$
Lixiviation acide no. 1 (réacteur)	LIX1	250,0	m3	1	B1	1 436 775 \$	1 436 775 \$
Transfert (pompe)	LIX1-CEN1	4166,7	L/min	1	A4	176 433 \$	176 433 \$
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN1	35,0	t.m./h	1	J	693 821 \$	693 821 \$
Centrat (réservoir)	CNT1	38,4	m3	1	C3	27 006 \$	27 006 \$
Transfert (pompe)	CNT1-SLX1	3840,2	L/min	1	A4	168 083 \$	168 083 \$
Eau de procédé (pompe)	EAU2-LIX2	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS2-LIX2	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Surfactant (pompe doseuse)	SUR2-LIX2	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO2-LIX2	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Chlorure de sodium (conveyeur à vis)	NAC2-LIX2	0,0	t/h	1	I	0 \$	0 \$
Lixiviation acide no. 2 (réacteur)	LIX2	250,0	m3	1	B1	1 436 775 \$	1 436 775 \$
Transfert (pompe)	LIX2-CEN2	4166,7	L/min	1	A4	176 433 \$	176 433 \$
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN2	35,0	t.m./h	1	J	693 821 \$	693 821 \$
Centrat (réservoir)	CNT2	38,4	m3	1	C3	27 006 \$	27 006 \$
Transfert (pompe)	CNT2-LIX1	3840,2	L/min	1	A4	168 083 \$	168 083 \$
Eau de procédé (pompe)	EAU3-LIX3	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ACS3-LIX3	57,8	L/min	1	A3	8 541 \$	8 541 \$
Surfactant (pompe doseuse)	SUR3-LIX3	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Hydroxyde de sodium (pompe doseuse)	NAO3-LIX3	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Chlorure de sodium (conveyeur à vis)	NAC3-LIX3	58,5	t/h	1	I	133 307 \$	133 307 \$
Lixiviation acide no. 3 (réacteur)	LIX3	250,0	m3	1	B1	1 436 775 \$	1 436 775 \$
Transfert (pompe)	LIX3-CEN3	4166,7	L/min	1	A4	176 433 \$	176 433 \$
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN3	35,0	t.m./h	1	J	693 821 \$	693 821 \$
Centrat (réservoir)	CNT3	38,4	m3	1	C3	27 006 \$	27 006 \$
Transfert (pompe)	CNT3-LIX2	3840,2	L/min	1	A4	168 083 \$	168 083 \$
Eau de procédé (pompe)	EAU6-RIN1	208,3	L/min	1	A3	13 188 \$	13 188 \$
Rincage no. 1 (réacteur)	RIN1	22,5	m3	1	B2	141 430 \$	141 430 \$
Transfert (pompe)	RIN1-CEN6	4493,2	L/min	1	A4	184 521 \$	184 521 \$
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN6	35,0	t.m./h	1	J	693 821 \$	693 821 \$
Centrat (réservoir)	CNT6	41,7	m3	1	C3	28 289 \$	28 289 \$
Transfert (pompe)	CNT6-LIX5	4166,7	L/min	1	A4	176 433 \$	176 433 \$
Eau de procédé (pompe)	EAU7-RIN2	208,3	L/min	1	A3	13 188 \$	13 188 \$
Rincage no. 2 (réacteur)	RIN2	22,5	m3	1	B2	141 430 \$	141 430 \$
Transfert (pompe)	RIN2-CEN7	4493,2	L/min	1	A4	184 521 \$	184 521 \$

Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN7	35,0	t.m./h	1	J	693 821 \$	693 821 \$
Centrat (réservoir)	CNT7	41,7	m3	1	C3	28 289 \$	28 289 \$
Transfert (pompe)	CNT7-RIN1	4166,7	L/min	1	A4	176 433 \$	176 433 \$
Stockage des lixiviats (réservoir)	SLX1	80,4	m3	1	C3	41 112 \$	41 112 \$
Transfert (pompe)	SLX1-PRE1	4020,5	L/min	1	A4	172 728 \$	172 728 \$
Soude caustique (pompe doseuse)	NAO6-PRE1	147,4	L/min	1	A3	11 729 \$	11 729 \$
Chaux inerte (pompe doseuse)	CAO1-PRE1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Chlorure ferrique (pompe doseuse)	CFE1-PRE1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Acide sulfurique (pompe doseuse)	ASC6-PRE1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Polymère (pompe doseuse)	POL1-PRE1	0,0	L/min	1	A3	0 \$	0 \$
Précipitation (réacteur)	PRE1	20,8	m3	1	B2	135 908 \$	135 908 \$
Transfert (pompe)	PRE1-CEN9	4167,9	L/min	1	A4	176 463 \$	176 463 \$
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN9	1,2	t.m./h	1	J	71 052 \$	71 052 \$
Centrat (réservoir)	CNT9	41,5	m3	1	C3	28 230 \$	28 230 \$
Transfert (pompe)	CNT9-RIN3	4151,3	L/min	1	A4	176 047 \$	176 047 \$
Eau évaporée (séchoir)	VAP1	0,8	t eau/h	1	Q	153 778 \$	153 778 \$
Résidus métalliques (réservoir)	REM1	4,6	m3	1	C3	8 123 \$	8 123 \$

Total des coûts d'acquisition et de transport des équipements (FOB)						11 172 602 \$
--	--	--	--	--	--	----------------------

ANNEXE 5. FACTEURS REPRÉSENTATIFS POUR L'ESTIMATION DES COÛTS FIXES EN CAPITAUX (FACTEURS DE LANG) (ADAPTÉ DE BLAIS 2012)

Items	% du coût des équipements (CATE)	
	Gamme	Valeur typique
Coûts directs totaux en capitaux (CDTC)		
Équipements (CATE)	100	100
Installation et isolation des équipements (FIIE)	19-76	41
Instrumentation et contrôle (FICE)	3-18	13
Conduites et tuyauterie (FCTY)	7-120	34
Système électrique (FSEL)	8-25	13
Bâtiments de procédés et services (FBPS)	18-50	30
Aménagement du terrain (FATE)	3-22	15
Facilités et services (FFSE)	14-70	52
Acquisition du terrain (FACT)	6	6
Coûts directs totaux	187-456	304
Coûts indirects totaux en capitaux (CITC)		
Ingénierie et supervision (FDIN)	32-43	39
Dépenses de construction (FDCO)	10-43	39
Coûts directs + indirects totaux	229-542	382
Frais de gestion de construction (FGCO)	9-33	13
Frais contingents (FCON)	26-42	39
Coûts fixes totaux en capitaux	264-617	434
Fonds de roulement	40-93	65
Coût total d'investissement	304-710	499

ANNEXE 6. ESTIMATION DES COÛTS DE MAIN-D'OEUVRE D'OPÉRATION DU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES SOLS

Étapes du procédé	Opérateur/shift		Main-d'œuvre d'opération		Coûts \$/Can/tst
	Référence	Simulation	h/jr	h/tst	
Convoyeur à courroie (sol contaminé)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Lixiviation acide no. 1 (réacteur)	0,25	0,29	7,05	0,014	0,35
Transfert (pompe)	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Séparation S/L (centrifugeuse)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Lixiviation acide no. 2 (réacteur)	0,25	0,29	7,05	0,014	0,35
Transfert (pompe)	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Séparation S/L (centrifugeuse)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Lixiviation acide no. 3 (réacteur)	0,25	0,29	7,05	0,014	0,35
Transfert (pompe)	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Séparation S/L (centrifugeuse)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Chlorure de sodium (convoyeur à vis)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Rincage no. 1 (réacteur)	0,25	0,29	7,05	0,014	0,35
Séparation S/L (centrifugeuse)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Rincage no. 2 (réacteur)	0,25	0,30	7,13	0,014	0,36
Séparation S/L (centrifugeuse)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Précipitation (réacteur)	0,25	0,29	7,05	0,014	0,35
Séparation S/L (centrifugeuse)	0,10	0,12	2,82	0,006	0,14
Eau évaporée (séchoir)	0,50	0,59	14,10	0,028	0,70
Total			90,30	0,181	4,51
Capacité de la simulation	500	tst/jr			
Capacité de référence	100	tst/jr			
Facteur de mise à l'échelle	0,1				

ANNEXE 7. ESTIMATION DES COÛTS EN ÉLECTRICITÉ DU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES SOLS

Étapes du procédé		Puissance kW	Utilisation h/jr	Consommation		Coûts \$/Can/tst
				kWh/jr	kWh/tst	
Lixiviation acide no. 1 (réacteur)	LIX1	16,902	24,00	405,64	0,81	0,04
Transfert (pompe)	LIX1-CEN1	12,769	24,00	306,45	0,61	0,03
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN1	130,200	24,00	3124,80	6,25	0,31
Centrat (réservoir)	CNT1	0,000	24,00	0,00	0,00	0,00
Transfert (pompe)	CNT1-SLX1	11,241	24,00	269,80	0,54	0,03
Lixiviation acide no. 2 (réacteur)	LIX2	16,633	24,00	399,20	0,80	0,04
Transfert (pompe)	LIX2-CEN2	12,566	24,00	301,59	0,60	0,03
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN2	130,200	24,00	3124,80	6,25	0,31
Transfert (pompe)	CNT2-LIX1	11,241	24,00	269,80	0,54	0,03
Lixiviation acide no. 3 (réacteur)	LIX3	16,373	24,00	392,95	0,79	0,04
Transfert (pompe)	LIX3-CEN3	12,369	24,00	296,87	0,59	0,03
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN3	130,200	24,00	3124,80	6,25	0,31
Transfert (pompe)	CNT3-LIX2	11,045	24,00	265,07	0,53	0,03
Rincage no. 1 (réacteur)	RIN1	8,897	24,00	213,52	0,43	0,02
Transfert (pompe)	RIN1-CEN6	10,786	24,00	258,88	0,52	0,03
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN6	130,200	24,00	3124,80	6,25	0,31
Transfert (pompe)	CNT6-LIX5	9,462	24,00	227,08	0,45	0,02
Rincage no. 2 (réacteur)	RIN2	8,897	24,00	213,52	0,43	0,02
Transfert (pompe)	RIN2-CEN7	10,786	24,00	258,88	0,52	0,03
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN7	130,200	24,00	3124,80	6,25	0,31
Transfert (pompe)	CNT7-RIN1	9,462	24,00	227,08	0,45	0,02
Transfert (pompe)	SLX1-PRE1	11,579	24,00	277,90	0,56	0,03
Précipitation (réacteur)	PRE1	10,596	24,00	254,30	0,51	0,03
Transfert (pompe)	PRE1-CEN9	12,065	24,00	289,55	0,58	0,03
Séparation S/L (centrifugeuse)	CEN9	4,340	24,00	104,16	0,21	0,01
Transfert (pompe)	CNT9-RIN3	12,021	24,00	288,49	0,58	0,03
Total				21186,54	42,37	2,12

