

Caractérisation du plomb par la méthode d'échantillonnage aléatoire dans un dépôt de résidus miniers et un fossé routier adjacent à Capelton (Estrie, Québec)

Hubert Cabana¹, Isabelle Careau¹, Dominic Poulin² et Roland Leduc^{1,*}

¹. Département de génie civil ; ². Département de génie chimique,

* Pour toute correspondance : Roland.Leduc@USherbrooke.ca - Téléphone : (819) 821-7122 - Télécopieur : (819) 821-7974

Résumé

Le but de cette étude est de caractériser le plomb (Pb) dans le matériau de surface d'un dépôt de résidus miniers de cuivre et de scories, ainsi que l'eau et le matériau de fond d'un fossé routier adjacent. L'échantillonnage du matériau du fond du fossé s'effectue selon la *méthode systématique aléatoire*. Les résultats montrent une concentration moyenne de 2726 mg kg⁻¹, dépassant très largement le niveau I (170 mg kg⁻¹) des critères canadiens de qualité des sédiments et le critère C québécois (1000 mg kg⁻¹) de qualité des sols. L'échantillonnage du dépôt de résidus s'accomplit en adaptant la *méthode aléatoire simple* aux particularités du site. Les résultats donnent une concentration moyenne de Pb de 2543 mg kg⁻¹, ce qui dépasse le critère C québécois des sols. Le matériau de fond du fossé et l'horizon supérieur du site sont fortement contaminés au Pb.

Mots-clé : plomb, résidus miniers, sédiments, échantillonnage aléatoire, contamination, caractérisation

Abstract

The objective of this study is to characterize the lead (Pb) in the surface material of a deposit containing copper mine tailing and blastfurnace slag, as well as in the water and bottom material of an adjacent road ditch. Sampling of the bottom ditch material was made according to the *random systematic method*. Results show an average concentration of 2726 mg kg⁻¹, which is largely above level I (170 mg kg⁻¹) of the Canadian sediment quality criteria and the Quebec soil quality criteria C (1000 mg kg⁻¹). Sampling of the tailing deposit was obtained by adapting the *simple random method* to the site characteristics. Results yield an average Pb concentration of 2543 mg kg⁻¹, which is above the Quebec criteria C. The bottom material of the road ditch and the top horizon of the deposit are highly contaminated.

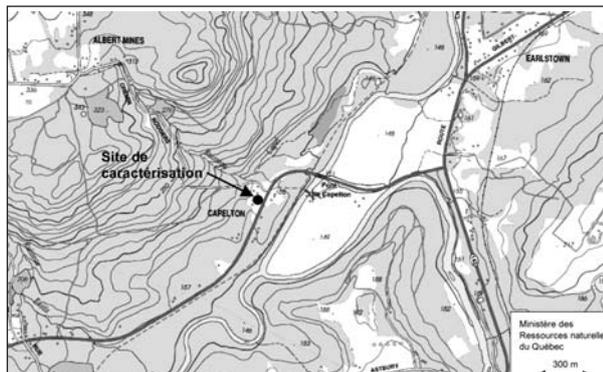
Keywords : lead, mining waste, sediment, random sampling, contamination, characterization

Introduction

Durant leur période d'opération de 1865 à 1939, les mines de cuivre Eustis, Albert et Capel, situées à environ 12 km au sud de Sherbrooke (Québec, Canada), déposent leurs résidus sur des terrains situés près des ruisseaux Eustis et Capel, lesquels se déversent dans la rivière

Massawippi. L'infiltration d'eau dans ces dépôts miniers et la présence d'oxygène provoquent l'acidification et la migration de contaminants vers ces cours d'eau. Ces résidus s'avèrent une source importante de contamination de ces ruisseaux et de la rivière Massawippi (Berryman et al., 2003). En 1993, le redressement de la route 108 entre Eustis et Capelton nécessite le déplacement d'un dépôt de résidus, qui est alors mis en bordure du nouveau tracé. Ce dépôt est un matériau de couleur rougeâtre, composé de scories de traitement de minerai et de résidus des mines de cuivre Eustis, Albert et Capel. L'emplacement de ce dépôt de résidus (longitude : 71°53'57" et latitude : 45°19'2") et une photographie apparaissent respectivement aux Figures 1 et 2.

Figure 1 – Localisation du site



Les dépôts ont été recouverts d'une couche de sol argileux après leur mise en dépôt. Cette couche visait à imperméabiliser le dépôt et ainsi éviter le ruissellement d'eaux contaminées vers les fossés routiers et la nappe phréatique (Figure 2). La couche argileuse est recouverte de terre végétale et fait l'objet d'un engazonnement.

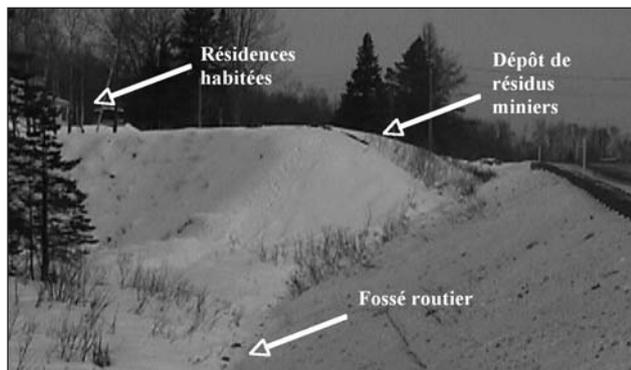


Figure 2 - Dépôt de résidus miniers durant la période d'échantillonnage

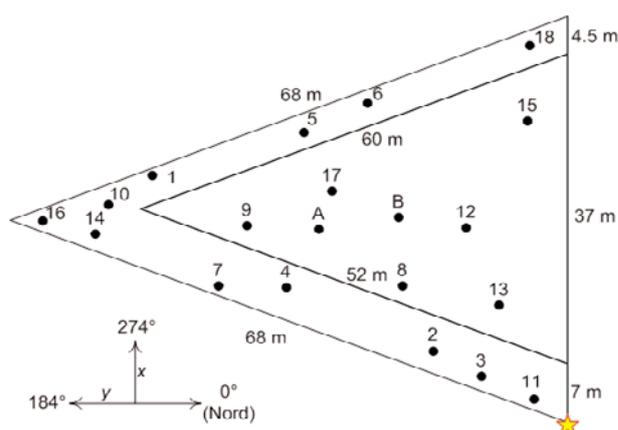


Figure 3 – Formes, dimensions et positionnement des points d'échantillonnage sur le dépôt de résidus miniers (l'étoile représente le point de référence utilisé pour le positionnement des points d'échantillonnage)

Les dimensions du dépôt de résidus miniers sont présentées à la Figure 3. Le triangle intérieur représente une aire qui s'approche d'une surface plane sur le terrain, et l'aire entre les triangles intérieur et extérieur représente les pentes du dépôt de résidus. Des analyses préliminaires démontrent que ce dépôt minier était fortement contaminé en plomb (Pb) (Serrener, 1992) avant qu'il ne soit déplacé. À la connaissance des auteurs, aucune caractérisation du Pb n'a été effectuée sur ce site depuis les travaux de réfection de 1993.

Le Pb est un élément chimique toxique pour les humains et les mammifères en général. Il cause des dysfonctionnements neurologiques, hématologiques et gastro-intestinaux. Chez les humains, les encéphalopathies induites par plombémie peuvent déboucher sur des séquelles neurologiques et neurocomportementales importantes comme le retard mental, les convulsions, la cécité et des troubles sévères du comportement, mais aussi sur des dysfonctionnements cérébraux plus subtils (Huel, 2003). Les enfants d'âge préscolaire sont particulièrement sensibles à l'exposition au plomb (Silbergeld, 1997). Des effets néfastes sur le système reproducteur sont bien documentés, notamment le développement embryonnaire peut être affecté et aboutir à des temps de gestation plus courts et un poids moindre à la naissance (Newman et Unger, 2003). Au niveau métabolique, le Pb inhibe l'activité de certaines enzymes, altère le métabolisme du calcium, stimule la synthèse de protéines de liaison dans les reins, le cerveau et les os et diminue la conduction nerveuse (Patočka et Černý, 2003).

Le plomb se retrouve dans l'environnement de provenances naturelles et anthropiques. Les essences plombées, contenant l'additif plomb tétraéthyle (formule brute $Pb(C_2H_5)_4$) comme antidétonnant, ont représenté une

source importante dans le passé, mais parmi les principales sources actuelles se trouvent les fonderies et usines chimiques dont celles de fabrication des accumulateurs au plomb. Les peintures au plomb et les soudures dans les systèmes de distribution d'eau sont d'autres sources d'exposition. L'inhalation représente un apport additionnel, notamment par les aérosols et particules plombifères transportés par l'air, parfois à des centaines de km de leur source d'émission. Le plomb dans les sols, notamment pour les jeunes enfants qui ingèrent des sols contaminés, constitue une autre voie d'exposition.

Étant donné que ce dépôt minier est situé à proximité (moins de 50 mètres) de résidences habitées (voir la Figure 2) et de la rivière Massawippi, une caractérisation approfondie du Pb présent est effectuée. Ce projet a comme objectif de :

- vérifier si les eaux et le fond du fossé routier adjacent au dépôt de résidus sont contaminés par le Pb,
- déterminer la concentration de cet élément dans les 75 centimètres supérieurs du dépôt de résidus miniers,
- déterminer l'épaisseur du recouvrement sur le dépôt de résidus,
- déterminer la présence de ce contaminant dans le fossé routier s'écoulant vers la rivière Massawippi.

Méthodologie

I-1 - Échantillonnage

Le projet s'effectue en deux étapes distinctes. Dans un premier temps, une caractérisation préliminaire permet de déterminer s'il y a présence ou absence de Pb dans le dépôt de résidus miniers et dans les eaux du fossé. Suite à cette étape, une caractérisation plus exhaustive est effectuée (MDDEP, 2003).

I-1-1 Caractérisation préliminaire

La caractérisation préliminaire consiste en la prise de deux échantillons de sol sur le dépôt de résidus et de cinq échantillons d'eau dans le fossé. Le pré-échantillonnage de l'eau et du sol a lieu dans la dernière semaine de février.

Pré-échantillonnage du dépôt de résidus

Deux échantillons sont recueillis directement sur le dépôt de résidus, à une profondeur de 0,5 mètre. La Figure 3 présente l'emplacement de ces échantillons préliminaires (A et B) sur le dépôt de résidus miniers. Le matériel d'échantillonnage du résidu minier est constitué d'une pelle en acier, d'une tarière manuelle et de sacs de polyéthylène pour le transport. Chaque prélèvement de résidu a un volume approximatif de 250 ml. La préparation de ces équipements est effectuée selon la méthode suggérée par SLV 2000 (1995).

Pré-échantillonnage de l'eau

Des échantillons d'eau sont recueillis dans le fossé routier bordant le dépôt de résidus miniers. Ces échantillons sont collectés dans des récipients en polypropylène préalablement conditionnés (SLV 2000, 1995). Les échantillons sont conservés à 4 °C jusqu'à l'analyse.

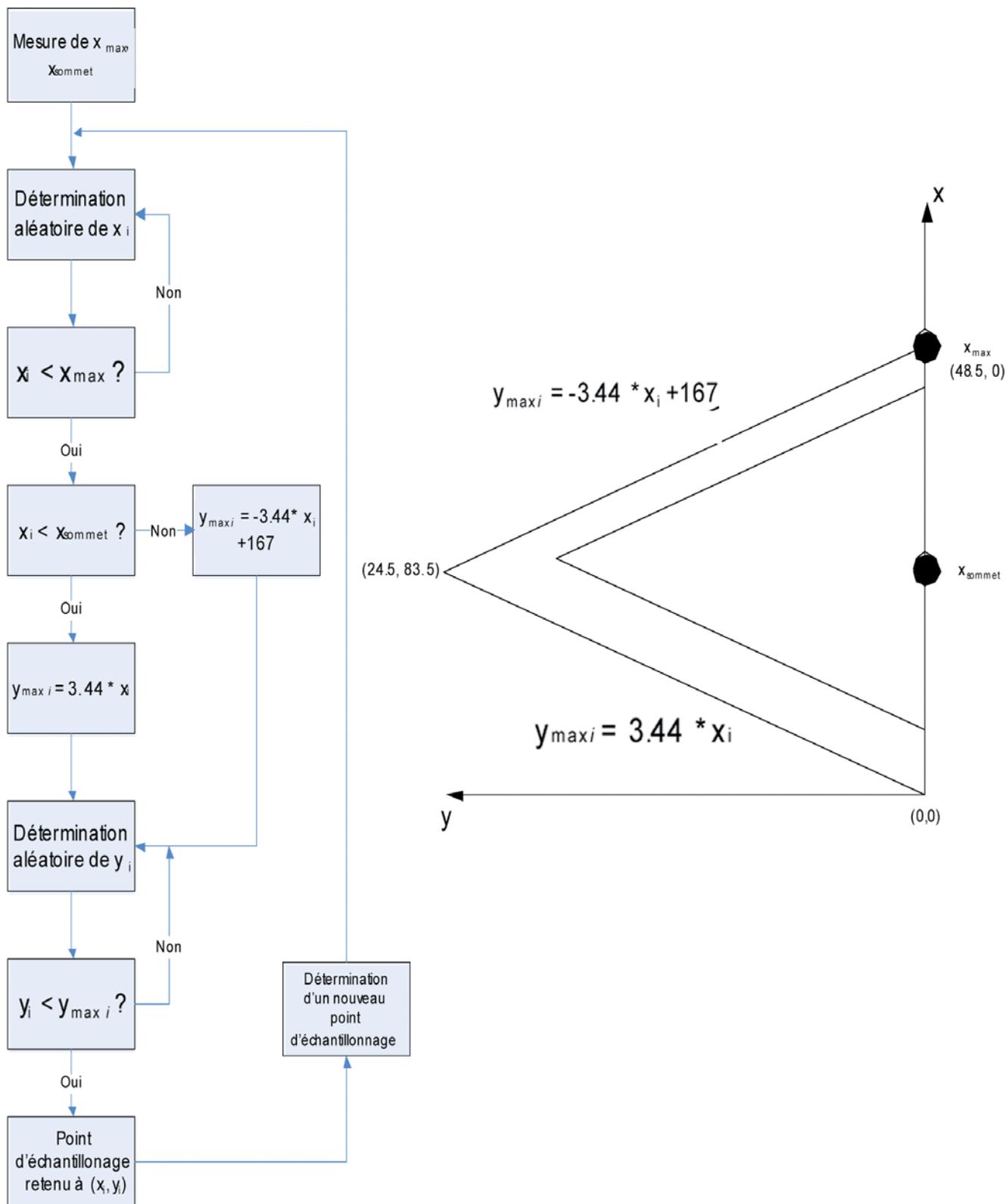


Figure 4 – Procédure aléatoire pour déterminer la localisation des points d'échantillonnage

L'analyse du Pb contenu dans ces échantillons d'eau est effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer, modèle AA300).

1-1-2 Stratégie et procédure d'échantillonnage exhaustif Résidus miniers

L'échantillonnage exhaustif de la partie supérieure du dépôt de résidus est effectué en adaptant la méthode d'échantillonnage aléatoire simple (Gilbert, 1987) aux particularités du site. La procédure suivante est utilisée pour déterminer l'emplacement des 18 prélèvements sur le site : un point de référence est fixé (indiqué par l'étoile à la Figure 3) ; ce point correspond à la position (0,0) ; deux directions perpendiculaires sont déterminées de façon à couvrir l'ensemble du dépôt de résidus miniers, ces directions sont 184° (x) et 274° (y) des nombres aléatoires sont générés pour obtenir chacune des distances (x, y) dans la direction de chacun des axes, à partir du point de référence ; la procédure est schématisée à la Figure 4.

Les points d'échantillonnage ainsi générés sont représentés en plan sur la Figure 3.

Au point d'échantillonnage choisi, la profondeur de recouvrement des résidus miniers est déterminée à l'aide d'une observation visuelle. Cette profondeur correspond au sol recouvrant la scorie rougeâtre. L'échantillon de résidu est prélevé 15 cm sous le recouvrement des résidus miniers. Deux échantillons sont prélevés côte à côte à chaque point d'échantillonnage et analysés séparément.

Fond du fossé routier

La localisation des prélèvements du fond du fossé est obtenue par la méthode d'échantillonnage systématique aléatoire (Gilbert, 1987) de façon à dresser le profil du Pb dans le fossé entre le dépôt de résidus et la rivière Massawippi. Ce dernier est séparé en 5 segments égaux de 60 m. À l'intérieur de chacun, 5 points d'échantillonnage sont déterminés de façon aléatoire. À chacun de ces points, 2 échantillons distincts sont prélevés et analysés individuellement.

La préparation des équipements d'échantillonnage s'est faite selon les méthodes suggérées par SLV 2000 (1995)

1-2 Extraction et analyse du Pb

Le Pb contenu dans les échantillons de sol du dépôt de résidus miniers et du fond du fossé a été séparé par extractions séquentielles (Tessier et al., 1979). L'analyse du Pb contenu dans cette solution est effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer, modèle AAnalyst 300). La limite de détection de la méthode est de 0.1 mg L⁻¹ de Pb. Chaque analyse est dupliquée.

Résultats et discussion

Échantillonnage du dépôt de résidus miniers

Le tableau 1 présente les résultats obtenus lors de la caractérisation préliminaire du sol du dépôt de résidus miniers. La concentration de Pb moyenne () est de 2 548 mg kg⁻¹ avec un coefficient de variation (CV) de 0.18. Devant l'évidence de la présence de Pb dans les 50 premiers centimètres de sol, une étude plus exhaustive de ce site est effectuée.

Ces résultats préliminaires permettent d'estimer le nombre d'échantillons nécessaires pour l'échantillonnage exhaustif. Ce nombre est déterminé à l'aide des données du pré-échantillonnage et de la loi de Student selon l'équation (1) :

$$n = \left(\frac{t_{1-\alpha/2, n} s}{E} \right)^2 \quad (1)$$

où n = nombre d'échantillons nécessaires, $t_{1-\alpha/2, n}$ = distribution de Student, α = probabilité complémentaire au niveau de confiance $1-\alpha$, n = nombre de degrés de liberté (n-1), s = écart-type de l'échantillonnage préliminaire, et E = erreur maximale acceptable (marge d'erreur).

À l'aide de l'équation (1), le nombre d'échantillons à prélever lors de l'échantillonnage exhaustif est arrêté à 18, ce qui maintient théoriquement l'erreur (E) à moins de 225 mg kg⁻¹.

Le tableau 2 présente les résultats obtenus lors de l'échantillonnage exhaustif du dépôt de résidus miniers en adaptant la méthode d'échantillonnage aléatoire simple aux conditions du site. On remarque que la profondeur du recouvrement varie de 5 cm à plus de 75 cm.

La concentration moyenne en Pb est 2543 mg kg⁻¹ avec un coefficient de variation de 1.17. Le test W de Shapiro-Wilks (Shapiro et Wilks, 1965), à un niveau de confiance de 95 %, démontre que la distribution de la concentration en Pb suit une distribution de type log-normale. Cette distribution tient compte des concentrations en Pb des échantillons dont le recouvrement est supérieur à 75 cm. En éliminant les valeurs dont la profondeur du recouvrement est supérieure à 75 cm (voir le tableau 3), le test W de Shapiro-Wilks, à un niveau de confiance de 95 %, démontre que la distribution de la concentration de Pb suit la loi normale. Toutefois, l'histogramme de la Figure 5 montre une distribution bimodale. Cette distribution a une concentration moyenne de Pb de 3 596 mg kg⁻¹, avec un coefficient de variation de 0.84. La profondeur de recouvrement moyen est de 27 cm, le coefficient de variation étant de 0.74.

Échantillon	Concentration en plomb (mg kg ⁻¹)
A	2300 ; 2153
B	2865 ; 2874
Moyenne	2548
Écart-type	455
Coefficient de variation	0.18

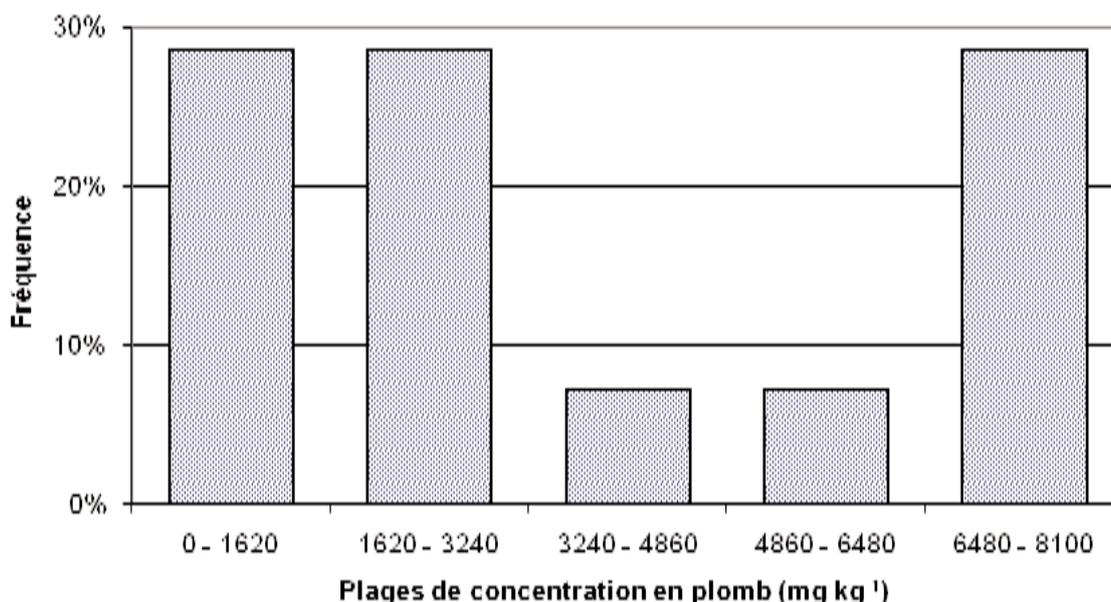
Échantillon	Profondeur du recouvrement (cm)	Profondeur de prélèvement (cm)	Concentration (± s) (mg kg ⁻¹)	Critère de sol
A ^a	35	50	2227 (104)	C
B ^a	35	50	2870 (6)	C
1 ^b	>75	75	12 (9)	A
2	17	32	3247 (160)	C
3	12	27	7599 (273)	C
4 ^b	>75	75	75 (34)	A
5	5	20	1929 (243)	C
6	10	25	812 (283)	B-C
7	5	20	5082 (846)	C
8	7	22	2415 (3513)	C
9	12	27	230 (145)	A-B
10 ^b	>75	75	31 (1)	A
11	45	60	459 (10)	A-B
12 ^b	>75	75	227 (31)	A-B
13 ^b	>75	75	56 (19)	A-B
14	40	55	199 (27)	A-B
15 ^b	>75	75	122 (101)	A-B
16	40	55	7604 (2118)	C
17	70	85	8004 (2043)	C
18	40	55	7667 (2043)	C
Moyenne (± s)	>0,41	51 (22)	2543 (2984)	C
CV		0.41	1.17	

^a Échantillonnage préliminaire
^b Recouvrement supérieur à 75 cm

Échantillon	Profondeur du recouvrement (cm)	Profondeur de prélèvement (cm)	Concentration (± s) (mg kg ⁻¹)	Critère de sol
A ^a	35	50	2227 (±104)	C
B ^a	35	50	2870 (±6)	C
2	17	32	3247 (±160)	C
3	12	27	7599 (±273)	C
5	5	20	1929 (±243)	C
6	10	25	812 (±283)	B-C
7	5	20	5082 (±846)	C
8	7	22	2415 (±3513)	C
9	12	27	230 (±145)	A-B
11	45	60	459 (±10)	A-B
14	40	55	199 (±27)	A-B
16	40	55	7604 (±2118)	C
17	70	75	8004 (±2043)	C
18	40	55	7667 (±2043)	C
Moyenne (± s)	27 (±20)	41 (±18)	3596 (±3006)	C
CV	0.74	0.40	0.84	

^a Échantillonnage préliminaire

Figure 5 – Distribution des concentrations de Pb pour les points d'échantillonnage dont la profondeur de recouvrement est inférieure à 75 cm



La Figure 5 met en évidence la présence de points d'échantillonnage où la concentration en Pb est très élevée, soit supérieure à 6480 mg kg⁻¹. Ces derniers représentent 29 % des échantillons dont le recouvrement est inférieur à 75 cm, et 75 % de ces points se retrouvent sur les pentes du dépôt de résidus.

La marge d'erreur sur la concentration de Pb dans les 75 premiers cm, calculée avec les données provenant de la phase exhaustive d'échantillonnage, est très supérieure à celle estimée à l'aide des données provenant de la phase de pré-échantillonnage. Cette différence s'explique par la grande différence d'écart-type (s) rencontrée entre le pré-échantillonnage et l'échantillonnage exhaustif.

Échantillonnage de l'eau et du sol dans le fossé routier

Tous les échantillons d'eau prélevés présentent des concentrations en Pb sous la limite de détection de la méthode. Comme cet échantillonnage est réalisé en période de temps sec, l'eau du fossé devrait être principalement d'origine souterraine. Une partie pourrait provenir du site sur la base d'observations visuelles de la topographie environnante. Ceci indique que la migration du Pb en provenance du site dans l'eau souterraine est, à toutes fins pratiques, faible ou absente au moment de l'échantillonnage. Dès lors, la caractérisation de l'eau de ce fossé ne s'est pas poursuivie au cours de l'échantillonnage principal. Le fossé routier draine les eaux provenant des deux fossés bordant le dépôt de résidus miniers. Aux fins de la caractérisation, il est découpé en 5 sections de 60 mètres de longueur chacune. Les résultats indiquent une forte présence de Pb où la concentration varie entre 1112 mg kg⁻¹ et 5495 mg kg⁻¹. Le test W de Shapiro-Wilks, à un

niveau de confiance de 95 %, démontre que la distribution de la concentration est log-normale. La concentration la plus élevée obtenue se situe dans les 60 premiers mètres en aval du dépôt de résidus miniers. Le profil de concentration montré à la Figure 6 démontre que le Pb dans le fond du fossé diminue en s'éloignant du dépôt de résidus miniers.

Les concentrations en Pb de ces échantillons sont comparées aux critères de qualité des sédiments proposés par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) et aux critères de qualité de sol du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) du Québec. Ces critères apparaissent respectivement aux tableaux 4 et 5.

Toutes les concentrations rencontrées dans le fossé routier dépassent la concentration produisant un effet probable (CEP) du CCME qui est de 91.3 mg kg⁻¹. De plus, la concentration de Pb dépasse aussi le critère C de sol du MDDEP qui est de 1000 mg kg⁻¹ pour l'ensemble des sites d'échantillonnage. Ce critère est significatif étant donné la présence de résidences à proximité du fossé.

Figure 6 – (▲) Profil de la concentration en Pb dans le fond du fossé routier, (—) RPQS, (—) CEP du Pb proposés par le CCME (2002) et (—) critère de sol C du MDDEP (MDDEP 2003)

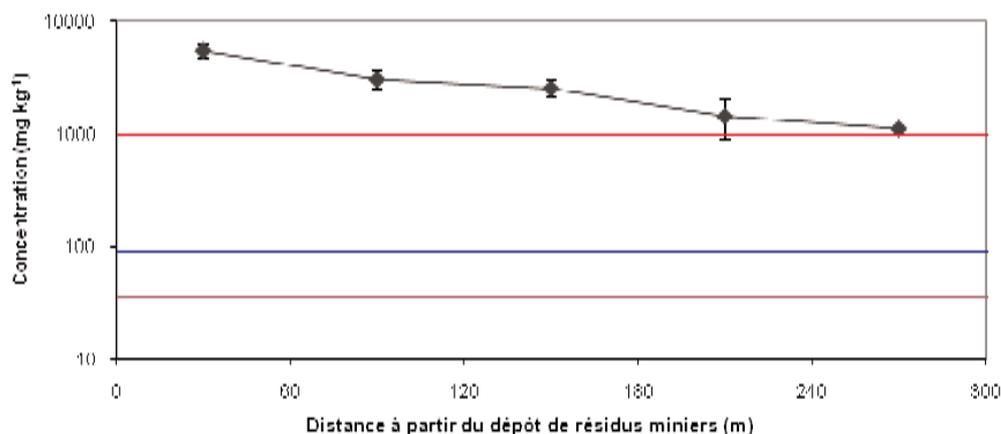


Tableau 4 - Recommandations provisoires pour la qualité des sédiments d'eau douce (RPQS), concentration produisant un effet probable (CEP) et incidence des effets biologiques néfastes pour le Pb (CCME 2002)				
Concentrations (mg kg ⁻¹)		Incidence		
RPQS	CEP	% ≤ RPQS	RPQS < % < CEP	% ≥ CEP
35	91,3	5	23	42

Tableau 5 - Critères génériques du Pb pour les sols (MDDEP 2003)

Niveau	Description	Concentration (mg kg ⁻¹)
A	Teneur de fond pour les paramètres inorganiques	50
B	Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle.	500
C	Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans des secteurs résidentiels et pour des terrains à usage industriel	1000

Conclusion

Des méthodes d'échantillonnage reconnues ont été employées pour caractériser la teneur en Pb dans un dépôt de résidus miniers et un fossé routier qui le draine. Le dépôt de résidus miniers a été caractérisé en deux étapes, soit un échantillonnage préliminaire suivi d'un échantillonnage plus exhaustif, selon la méthode d'échantillonnage *aléatoire simple* spécialement adaptée pour la configuration particulière du site. Sur la base des mêmes critères de contamination que le fossé routier, on conclut qu'ils sont fortement contaminés par le Pb. Utilisant la méthode d'échantillonnage *systématique aléatoire*, les résultats montrent que la concentration du Pb dans les matériaux du fond du fossé diminue de façon significative de l'amont vers l'aval. Néanmoins toutes ces concentrations sont plus élevées que le critère C de sol du MDDEP et le CEP du CCME. Ils sont donc fortement contaminés.

Les fortes concentrations en Pb obtenues sur l'horizon supérieur de ce site de résidus miniers, situé à proximité de résidences habitées, mettent en évidence la pertinence de considérer une étude toxicologique qui permettrait de déterminer les risques pour la santé humaine. De même, une étude écotoxicologique établirait les risques pour la faune environnante. De telles études serviraient à déterminer s'il y a un besoin d'intervention sur ce site.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Robert Trudel du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec et M. Serge Bérubé du Département de génie civil de l'Université de Sherbrooke pour leur assistance dans ce projet.

Références bibliographiques

Berryman, D., St-Onge, J., Gendron, A. et Brochu, C. (2003). L'impact d'anciens parcs à résidus miniers sur la qualité de l'eau et les communautés benthiques de la rivière Massawippi et des ruisseaux Eustis et Capel, envirodoq n° ENV/2003/0043, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Québec.

CCME. (2002). Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments : protection de la vie aquatique – tableaux sommaires, mis à jour, dans Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg.

Gilbert, R.O. (1987). *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Huel, G. (2003) Plomb dans l'environnement et ses effets sur la santé – Surveillance de la population française vis-à-vis du risque saturnin. *Pharmacie et Archéologie*, mars, p. 19-22.

MDDEP. (2003a). Guide de caractérisation des terrains. Ministère du développement durable, de l'environnement et des Parcs du Québec. Disponible en ligne : <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/index.htm#guides> (site consulté le 15 décembre 2008)

MDDEP. (2003b). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec. Disponible en ligne : http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm (site consulté le 15 décembre 2008)

Newman, M.C. et Unger, M.A. (2003). *Fundamentals of Ecotoxicology*. 2^e éd., Lewis Publishers. CRC Press.

Patořka, J. et ěerný, K. (2003). Inorganic Lead Toxicity. *Acta Medica (Hradec Králové)*. 46: 65-72

Serrener. (1992). Caractérisation préliminaire – Site Capelton. Rapport présenté à la Société de développement culturel de la région sherbrookoise, Serrener Consultant inc. Sherbrooke.

Shapiro, S.S. et Wilks, M.B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*. **52**: 591-611.

Silbergeld, E.K. (1997). Preventing lead poisoning in children. *Annual Review Public Health* 18: 187-210.

SLV 2000. (1995). Guide général de caractérisation SLV 2000. Saint-Laurent Vision 2000, Volet Protection. Montréal.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. **51**: 844-851.