

Etude de l'enlèvement du Cd, Cu, Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres fortement contaminés

Bacterial leaching of Cd, Cu, Mn and Zn from heavily contaminated dredged sediments

D. COUILLARD*, M. CHARTIER et G. MERCIER¹

Reçu le 7 février 1994, accepté le 8 juin 1994**.

SUMMARY

In the province of Québec, the St-Lawrence Seaway as well as the harbour areas undergo frequent dredging. Each year, more than 10⁶ cubic metres of sediments must be dredged from the St-Lawrence river. The dredged sediments are generally dispersed in the water column. However, heavy metal contamination of these sediments may preclude open-water disposal and necessitate their confinement.

The research work presented in this article applies to dredged sediments that are too contaminated for open-water disposal. In order to permit their safe disposal, it is necessary to have a method which effectively removes metals from these sediments. One of the effective methods of metal removal from contaminated sediments could be a microbial solubilization process, which was developed at INRS-Eau for sewage sludge decontamination and which has been tested on a pilot scale during the past year. In order to apply such a process to decontaminate sediments, it was necessary to study the influence of various factors affecting the microbial leaching process. This research verified the possibility of using a modified microbial leaching process to decontaminate sediments and also studied the influence of the energy substrate, the microbial inoculum and the sediment total solids concentration on such a modified process.

The experimental methodology consisted of mixing the contaminated sediment in a 500 ml Erlenmeyer flask for a period of 96 hours in the presence of thiobacillus inoculum and ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) as the energy substrate. Before each experiment, sediments were adjusted to the desired total solids concentration with deionized water and were acidified with sulfuric acid to obtain the starting pH conditions.

The solubilization of Cd, Cu, Zn and Mn was monitored at regular intervals in order to evaluate the influence of the various factors studied. Subsamples were

1. Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau), Université du Québec, 2800, rue Einstein, CP 7500, Sainte-Foy (Québec), Canada G1V 4C7.

* Correspondence.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 mars 1995.

removed, the sediments were digested and the metals were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES). The elements analyzed were Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn as well as S, P and C. All the digestions and analyses performed made according to the APHA guidelines. The total solids, both volatile and inert, were also determined according to APHA method no. 209F (APHA, 1985).

Regarding the influence of the ferrous sulfate concentration on the application of the microbial leaching process, the removal rates of Cd, Zn and Mn did not vary more than 12 %. For all experiments, the final pH value approached 2.5. The oxidation-reduction potential (ORP) varied for all experiments from 462 to 560 mV. An energy source could therefore be present in the sediments, which would support the growth of thiobacillus bacteria.

During the experiments conducted to study the influence of inoculum concentration on the microbial leaching process, it was found that the pH decreased from 3.5 to 2.4 and the ORP increased from 284 to 593 mV when the inoculum addition increased from 0 to 30 % (v/v). This tendency was also observed during the removal of Cd and above all, Cu. Between 0 and 20 % (v/v) inoculum concentration, Cd removal increased from 64 to 86 % whereas Cu removal increased from 20 to 73 %. However, these two metals did not show any appreciable increase in solubilization when the inoculum was increased from 20 to 30 % (v/v). In the case of Mn, it was not possible to determine the solubilization pattern since the inoculum concentration did not influence the solubilization of this element. Between 0 and 30 % inoculum, the Mn removal varied from 56 to 73 %. Hence the microbial influence on Mn solubilization may be negligible.

The study on the influence of total solids content on the microbial leaching process showed that the total solids concentration had an influence on pH and ORP. The final pH increased from 2.43 to 3.32 and ORP decreased from 492 to 321 mV when the total solids content was varied from 3 to 15 %. The percent solubilization of Cd after 21 h was 71 %, 69 %, 43 %, 44 % and 24 % at 3, 5, 7, 10 and 15 % total solids respectively. On the other hand, Zn solubilization after 45 h was 94 %, 90 %, 84 %, 97 % and 81 % for the same concentrations of total solids. An increase in total solids content decreased the solubilization efficiency of Cd (at $t=21$ h) and, to a lesser extent, Zn (at $t=48$ h). However, in the case of Mn, the maximum solubilization was achieved right at the beginning and varied little with time. Its solubilization varied between 61 and 70 % for 3 % total solids, between 67 and 79 % for 5 % total solids, between 52 and 62 % for 7 % total solids, between 57 and 75 % for 10 % total solids and between 40 and 63 % for 15 % total solids. In general, for the sediments studied here, total solids content has little influence on Mn solubilization.

In conclusion, use of a microbial leaching process to remove metals from contaminated sediments seems to be less complex than for sewage sludges, since the maximum removal of metals is achieved in less than 48 h in a bench-scale experiment. The average metal solubilization was above 80 % for Cd, 73 % for Cu, 90 % for Zn and 65 % for Mn. The development of thiobacillus does not seem to be dependent upon the presence of an added energy substrate. Only a minimal quantity of substrate, say 5 % ferrous sulfate (dry wt./dry wt.), is required in order to assure optimal conditions for thiobacillus growth. It is probable that with time, without ferrous sulfate, the microbial conditions would deteriorate due to exhaustion of the energy substrate. A 20 % microbial inoculum seems to be enough to assure an efficient metal solubilization process. Except for Mn, the increase in total solids concentration had a negative influence on the metal solubilization. It is hence preferable to work with a total solids concentration of less than 5 %. Nevertheless, it should be noted that this percentage is more than that used for sewage sludge decontamination (around 2 % total solids).

Key-words : *microbial solubilization, Thiobacillus ferrooxidans, bioleaching, heavy metals, sediment, Cu, Zn, Cd, Mn.*

RÉSUMÉ

Des essais en erlenmeyers de 0,5 L ont été faits afin d'évaluer les possibilités d'application d'un procédé de solubilisation biologique aux sédiments. Ce procédé utilise la capacité des thiobacilles de lixivier les métaux en milieu acide. Au cours des essais, l'influence, sur la solubilisation des métaux, de la quantité de substrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), du pourcentage d'inoculum et de la teneur en solides totaux a été suivie. La concentration de substrat n'a pas d'effet sur l'enlèvement du Cd, du Zn, du Mn et du Cu. Les taux d'enlèvement moyens pour le Cd, Zn et Mn, sont après 46 heures, de 70 à 90 %, 90 à 100 % et 64 à 72 % pour des concentrations de substrat variant de 0 à 30 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (poids sec/poids sec). A 29 et 46 heures, des coefficients de détermination (r^2) de 0,46 et 0,59 entre le pH et la concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et de 0,92 et 0,55 entre le POR et la concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été trouvés. À plus forte teneur en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le POR est moins élevé, surtout au début des essais. La présence des ions ferreux, en plus grande quantité, expliquerait les plus faibles valeurs du potentiel-rédox.

À 20 % d'inoculum, la solubilisation des métaux est optimale avec une solubilisation de 86 % pour le Cd et 73 % pour le Cu et le Mn. La forte corrélation entre le POR, le pH et le pourcentage d'inoculum (r^2 à 29, 46 et 70 heures de 0,94, 0,94 et 0,63 pour le POR et le pourcentage d'inoculum et de 0,80, 0,69 et 0,60 pour le pH et le pourcentage d'inoculum), a permis d'établir une corrélation entre le POR, le pH et la solubilisation du Cu. Les seuils trouvés permettant une solubilisation du Cu supérieure à 10 % sont un pH de 3,75 et un POR de 260 mV.

L'augmentation des solides totaux (ST) semble limiter le développement des thiobacilles et diminue les rendements de solubilisation du Cd (à 21 heures) et du Zn (à 45 heures). Ainsi, pour le Cd, les pourcentages de solubilisation passent de 71 % à 24 % pour 3 et 15 % ST, alors que dans le cas du Zn, ils diminuent de 94 % à 81 % pour 3 et 15 % ST. La solubilisation du Mn serait, pour sa part, plutôt de type chimique.

Mots clés : *solubilisation biologique, Thiobacillus ferrooxidans, métaux, sédiment, Cu, Zn, Cd, Mn.*

1 – INTRODUCTION

Les métaux traces retrouvés dans l'environnement suite aux activités d'origine humaine, une fois ajoutés à l'eau, seront soumis à diverses processus d'ordre chimique, biologique et physique et se retrouveront éventuellement associés aux sédiments de fond (TESSIER and CAMPBELL, 1990). Les sédiments sont souvent considérés comme un lieu d'accumulation des métaux lourds dans l'environnement aquatique (LUOMA, 1989 ; CAMPBELL *et al.*, 1988 ; SHEA, 1988 ; COUILLARD, 1987).

Au Québec, le maintien de la voie maritime du fleuve St-Laurent, ainsi que des zones portuaires, entraînent des travaux de dragage fréquents (Rochon, 1985). Chaque année, c'est plus de 10^6 m^3 de sédiments qui doivent être dragués dans le fleuve St-Laurent (Anonyme, 1991). La contamination des sédiments en métaux peut obliger leur confinement plutôt que leur rejet en

eau libre, suite aux opérations de dragage. Aux États-Unis, 10 % des matériaux dragués posent des problèmes de qualité d'eau, lorsqu'ils sont rejetés dans l'eau au site de dragage et lorsqu'ils sont entreposés au site de dépôt (LUDWIG *et al.*, 1989). Au Canada, dans la région des Grands Lacs, de 1975 à 1979, $1,4 \times 10^6$ m³ de matériaux dragués ont été déposés en aire confinée comparativement à $0,9 \times 10^6$ m³ rejetés en eau libre (LEVING, 1982).

Présentement au Québec, trois niveaux d'évaluation sont définis pour évaluer la qualité des sédiments dragués (Plan d'action St-Laurent, 1992) : c'est-à-dire un seuil sans effet (SSE), un seuil d'effet mineur (SEM) et un seuil d'effets néfastes (SEN). Dans le cas du seuil sans effet, il n'y a aucun effet chronique ou aigu constaté, et ce seuil constitue la teneur de base des sédiments. Cette dernière est basée entre autre sur les normes d'Environnement Canada (1978).

Le seuil d'effets mineurs est celui où les teneurs ont des effets observables, mais qui peuvent être tolérés par la majorité des organismes. Si les teneurs des matériaux dragués se situent sous le seuil d'effets mineurs, ces derniers peuvent être rejetés en eau libre ou utilisés à d'autres fins, sans restriction. D'autre part, si les matériaux dragués dépassent ce seuil, un examen environnemental attentif doit être fait. Enfin, pour le seuil d'effets néfastes, les teneurs observées suscitent des effets nuisibles pour la majorité des organismes aquatiques. Si la teneur des matériaux dragués est plus élevée que le seuil d'effet néfaste, leur rejet en eau libre est à proscrire et ils devront faire l'objet d'un traitement ou confinement sécuritaire. Le tableau 1 indique les teneurs en métaux des sédiments pour chacun des seuils.

Tableau 1 Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du fleuve St-Laurent.

Table 1 Temporary criteria for the evaluation of the quality of St-Lawrence river sediments.

Métaux (ug/g)	Seuil sans effets	Seuil d'effets mineurs	Seuil d'effets néfastes
As extractible*	3,0	7	17
Cd extractible*	0,2	0,9	3
Cr extractible*	55	55	100
Cu extractible*	28	28	86
Mercure total	0,05	0,2	1
Ni extractible*	35	35	61
Pb extractible*	23	42	170
Zn extractible*	100	150	540

La méthode d'extraction suivie est décrite dans le guide méthodologique de caractérisation des sédiments publié par le Centre St-Laurent, Environnement Canada et le ministère d'Environnement du Québec (Centre St-Laurent, 1992).

Les travaux de recherche traités dans cet article s'appliquent aux cas des sédiments dragués jugés trop contaminés pour un rejet en eau libre. Il s'agit de la mise au point d'un procédé visant à assurer la décontamination en métaux des sédiments dragués, permettant ainsi leur disposition de façon sécuritaire.

Un procédé d'enlèvement des métaux par solubilisation biologique a déjà été développé à l'INRS-Eau, pour les boues d'usine d'épuration (COUILLARD et MERCIER, 1993 ; 1990 ; COUILLARD *et al.*, 1990). Les coûts du procédé d'enlèvement des métaux dans les boues sont compétitifs aux autres modes de gestion des boues (BPR, 1991) et, au cours de la dernière année, ce procédé a fait l'objet d'une étude à l'échelle pilote à l'INRS-Eau.

Pour pouvoir développer un procédé de solubilisation biologique des métaux applicables aux sédiments, l'étude de l'influence de différents facteurs intervenant lors de l'application d'un tel procédé était requise. Dans ce cadre, cet article évalue l'influence de la concentration de substrat, du pourcentage d'inoculum et de la teneur en solides totaux sur l'enlèvement des métaux lourds.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Pour étudier l'influence de différents facteurs sur la solubilisation biologique dans les sédiments, des essais en erlenmeyers de 0,5 L ont été faits. Le protocole expérimental consistait à brasser, sur un agitateur, des sédiments, pendant une période de 96 heures. Les expériences ont été limitées à cette période de temps, étant donné que la rentabilité économique du procédé est également visée. Les sédiments étaient préalablement ajustés au pourcentage de solides totaux voulu avec de l'eau déionisée et acidifiés, avec du H_2SO_4 , au pH de départ. L'inoculum de thiobacilles et le substrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) étaient alors ajoutés. Le tableau 2 résume les paramètres expérimentaux pour chaque essai.

Les sédiments utilisés provenaient du canal Lachine à Montréal et, jusqu'à leur utilisation, ils ont été conservés à 4 °C. Le tableau 3 donne les teneurs en métaux des sédiments au départ. L'inoculum utilisé provient à l'origine d'une souche de *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 19859) qui avait été acclimatée aux boues d'usine d'épuration. Pendant une période de trois mois, du substrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 5 % poids sec/poids sec) et des sédiments (3 % ST) acidifiés à pH 4 ont été ajoutés. Les paramètres pH et POR ont été suivis régulièrement. Le substrat, le $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, est un résidu industriel.

Au cours de l'expérimentation, deux fois par jour, le pH et le POR sont mesurés et un échantillon (25 mL), pour l'analyse des métaux, est prélevé. Cet échantillon est filtré sous vide sur un papier filtre Whatman 934 AH de porosité de 1,2 μm . Le filtrat obtenu est acidifié avec HCl concentré (5 %) et conservé à 4 °C jusqu'à l'analyse des métaux. Pour obtenir les métaux totaux, des digestions à l'aide de HNO_3 avec attaque à $HClO_4$ et HF, repris dans HCl 5 %, ont été faites pour les sédiments contenus dans chaque erlenmeyer.

Tableau 2 Résumé des paramètres expérimentaux pour les différents essais de solubilisation biologique dans les sédiments en erlenmeyer de 0,5 L.

Table 2 Presentation of the various parameters used in the experiments on biological solubilization of metals in 5 L erlenmeyer flasks.

Facteurs étudiés	pH de départ	Solides totaux (%)	FeSO ₄ · 7H ₂ O (% p.sec/p.sec)	Inoculum (%)	Température (°C)
Concentration de substrat variable (FeSO ₄ · 7H ₂ O p.sec/p.sec)	4,0	3	0	20	21
			5		
			10		
			20		
			30		
Pourcentage d'inoculum variable (v/v)	4,0	3	20	0	21
				10	
				20	
				30	
Teneur en solides totaux variable (% ST)	4,0	3	5	20	21
		5			
		7			
		10			
		15			

Tableau 3 Teneur en métaux des sédiments.

Table 3 Metal content of sediments.

Métaux	Concentration (mg/kg sec)
Cd	4,3
Cr	173
Cu	97
Mn	863
Ni	79
Pb	367
Zn	2 667

Les digestions ainsi que le filtrat sont analysés sur spectrométrie d'émission au plasma séquentiel (modèle Atomscan 25 séquentiel de Thermo Jarrel Ash corporation). Les métaux analysés sont l'Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn ainsi que les éléments S, P et C. Les résultats présentés ici concernent toutefois la solubilisation du Cd, du Cu, du Zn et du Mn seulement. Toutes les digestions et les analyses ont été faites selon les directives de l'APHA (1985).

Les solides totaux, volatils et inertes ont été déterminés selon la méthode APHA (1985) no 209F. Les solides totaux sont le résidu sec qui résulte du séchage à 103 °C dans une étuve. Les solides volatils sont la fraction volatilisée après une heure à 550 °C, alors que les solides inertes sont la fraction restante.

Enfin les régressions, dont il est question à la section Résultat et Discussion, ont été obtenues à l'aide du logiciel Statgraphic.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'évolution de la solubilisation des métaux avec le temps, leur taux d'enlèvement, de même que le suivi du pH et du POR, ont permis de mettre en évidence l'influence des différents facteurs sur le procédé de solubilisation biologique. Les résultats présentés ici concernent l'enlèvement du Cd, du Mn, du Zn et du Cu obtenu lors des essais de solubilisation biologique dans les sédiments contaminés alors que certains paramètres expérimentaux étaient contrôlés. Les essais ont tous été faits en double et ce sont les moyennes des résultats qui sont présentées ici.

Influence de la concentration de substrat sur l'application du procédé de solubilisation biologique

Ces essais visent à déterminer la quantité de substrat appropriée à utiliser. La figure 1 présente l'effet de la variation de la quantité de substrat sur la solubilisation du Zn, du Cd et du Mn, alors que le tableau 4, reproduit le pH et le POR obtenus après 29 heures et 46 heures lors de ces différents essais. Les coefficients de détermination (r^2) trouvés entre les paramètres pH, POR et la quantité de substrat sont indiqués également au tableau 4. Les concentrations de substrat étudiées variaient entre 0 et 30 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (p. sec/p. sec). L'enlèvement du Cu à 46 heures est de 85 % à 0 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 66 % à 5 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 71 % à 10 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 73 % à 20 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 63 % à 30 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (COUILLARD et CHARTIER, 1993).

Les taux d'enlèvement du Cd, du Zn et du Mn ne varient pas de plus de 12 % entre eux, peu importe la concentration de substrat étudiée (fig. 1). En fait, mis à part l'essai sans substrat qui se démarque des autres, les courbes de solubilisation avec le temps pour le Zn, le Cd et le Mn, pour les différents essais, se suivent de très près. La variation est très faible et il est difficile de cerner un effet du substrat. Quant à l'essai sans substrat, les pourcentages de solubilisation sont exceptionnellement élevés : soit 100 % pour le Zn, au-dessus de 90 % pour le Cd et 85 % pour le Cu après 46 heures. Il est probable qu'une sous-évaluation des métaux au départ dans les sédiments ayant servi à cet essai (ce qui mènerait à des pourcentages de solubilisation très élevés) explique de tels résultats. Ainsi la quantité totale de Zn déterminée

Tableau 4 Les pH, les POR et les coefficients de détermination obtenus entre ces paramètres et les quantités de substrat, après 29 et 46 heures de solubilisation biologique dans les sédiments.

Table 4 *ORP, pH and determination coefficient obtained between experimental parameters and the quantity of substrate after 29 and 46 hours of biological solubilization.*

Teneur en FeSO ₄ · 7H ₂ O (poids sec/ poids sec)	pH		POR (mV)		r ²			
	29 h	46 h	29 h	46 h	pH vs [FeSO ₄ · 7H ₂ O] (n = 5)		POR vs [FeSO ₄ · 7H ₂ O] (n = 5)	
					29 h	46 h	29 h	46 h
0%	3,03	2,96	463	521				
5%	2,69	2,58	435	599	0,46	0,59	0,92	0,55
10%	2,71	2,49	412	560				
20%	2,64	2,43	401	492				
30%	2,64	2,43	391	462				

pour cet essai était de 68 mg/L, alors qu'elle se situe en général au-dessus de 80 mg/L. Il en va de même pour le Cd (13 mg/L plutôt que la valeur moyenne de 14 mg/L), le Cu (2,25 mg/L plutôt que 2,80 mg/L et plus) et le Mn (25,1 mg/L plutôt que 30 mg/L et plus).

Les coefficients de corrélation déterminés à 29 et 46 heures indiquent des corrélations entre le pH, le POR et la quantité de substrat (*tableau 4*). Dans le cas du pH, l'effet du substrat se fait surtout sentir entre 0 et 5 % FeSO₄ · 7H₂O. Il y a alors une diminution du pH d'environ 0.5 unités, lorsque la quantité de substrat passe de 0 à 5 % FeSO₄ · 7H₂O. Entre 5, 10, 20 et 30 % FeSO₄ · 7H₂O, les valeurs de pH ne semblent pas suivre de tendances particulières et pour tous les essais, ce dernier se rapproche de 2,68 à 29 heures et de 2,50 à 46 heures (*tableau 4*). Dans le cas du POR, la corrélation à 29 heures est très élevée, (r² = 0,92), alors qu'elle diminue à 46 heures (r² = 0,55 ; *tableau 4*). Même si on peut difficilement conclure à partir d'une corrélation établie à partir de 5 points, la lecture des valeurs du potentiel-rédox indique qu'au différents temps, le POR diminue à mesure que la quantité de substrat ajoutée est plus élevée. La théorie pourrait expliquer cette observation. En effet le potentiel d'oxydo-réduction se définit comme (STUMM and MORGAN, 1981) :

$$E_H = \frac{2,3RT \times p\epsilon}{F} \text{ et } F \times (2,3RT)^{-1} = 16,96 \text{ d'où } E_H = p\epsilon/16,96 \quad (1)$$

$$p\epsilon = \frac{\log [Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} + \log K \quad (2)$$

où E_H = potentiel d'oxydo-réduction ;
 F = constante de Faraday ;
 $p\epsilon$ = $-\log [e]$;
 R = constante des gaz parfaits ;
 T = température.

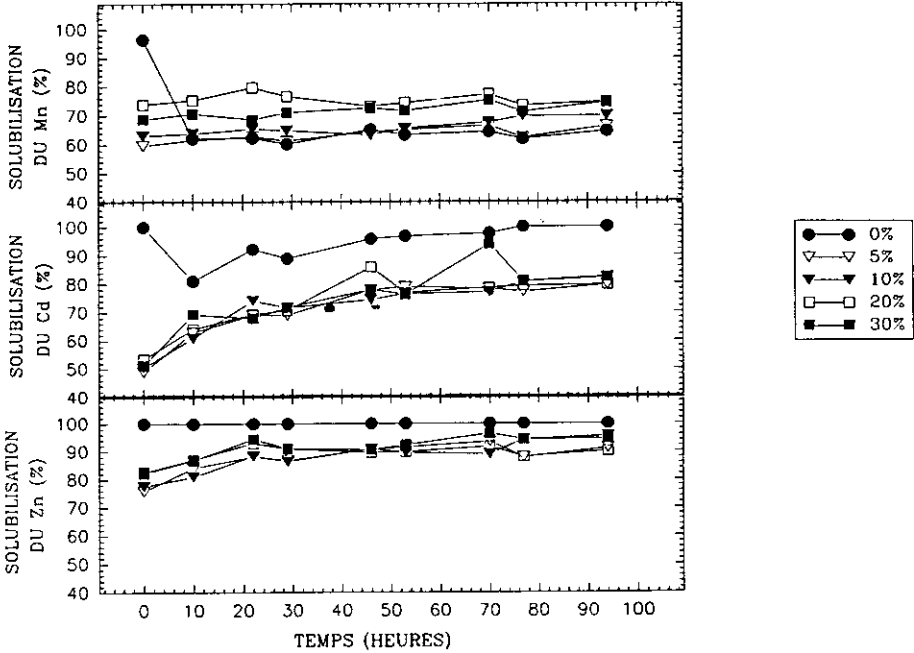


Figure 1 Solubilisation du Zn, du Cd et du Mn avec le temps lors des essais faits avec différentes quantités de substrat (poids sec /poids sec).

Zn, Cd and Mn solubilization obtained when various quantities of substrate are added (dry weight/dry weight).

L'ajout de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en plus grande quantité signifie plus d'ions Fe^{+2} , et si ces derniers ne sont pas oxydés par les bactéries en Fe^{+3} , comme c'est le cas à 29 heures où la masse bactérienne est plus faible, le potentiel d'oxydo-réduction (p_e) sera moins élevé pour une plus grande concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; c'est ce qui expliquerait le facteur de corrélation très élevé obtenu à ce temps (le r^2 à 29 heures est de 0,92). À 46 heures, la relation entre le POR et la quantité de substrat ajoutée est moins forte ($r^2 = 0,55$). On peut supposer qu'après 46 heures, la masse bactérienne s'est plus développée, et les thiobacilles oxydent le fer ferreux (Fe^{+2}) en fer ferrique (Fe^{+3}), augmentant ainsi p_e (voir équation 2).

Dans ce travail, la quantité de substrat ajoutée n'influencerait pas la solubilisation des métaux étudiés. Toutefois, avec un minimum de 5 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, des valeurs de pH plus optimales sont atteintes dès le début. Dans le présent cas, le faible pouvoir tampon des sédiments traités ne défavorise pas la diminution de pH qui permet aux thiobacilles de se développer mais il est possible qu'en présence de sédiments aux capacités tampons plus élevées, l'ajout d'une certaine quantité de substrat prenne beaucoup plus d'importance. La faible quantité de substrat nécessaire indique qu'il y aurait déjà une source d'énergie présente dans les sédiments, apte à supporter la croissance des thiobacilles.

Ces résultats sont en accord avec les conclusions trouvées par les auteurs lors de l'étude de l'influence du substrat sur la solubilisation du Cu et du Pb (COUILLARD et CHARTIER, 1993). L'application du procédé de solubilisation biologique des métaux dans les sédiments diffère donc de celle dans les boues. En effet, avec les boues, les rendements de solubilisation biologique des métaux étaient reliés à la quantité de substrat ajoutée (COUILLARD et ZHU, 1992).

Influence du pourcentage d'inoculum ajouté sur l'application du procédé de solubilisation biologique

Le tableau 5 présente les pourcentages d'enlèvement du Cd, du Cu et du Mn, ainsi que le pH et le POR correspondants, pour des essais faits avec différents ajouts d'inoculum aux temps 29, 46 et 70 heures. Au tableau 6 sont indiqués, les coefficients de détermination établis entre la solubilisation des métaux, les paramètres pH et POR et les différents pourcentages d'inoculum.

Tableau 5 Enlèvement du Cd, du Cu et du Mn ainsi que le pH et le POR moyens obtenus après 29, 46 et 70 heures lors d'essais de solubilisation biologique faits avec différents ajouts d'inoculum.

Table 5 Cd, Cu and Mn removal, ORP and pH obtained after 29, 46 and 70 hours with biological solubilization when varying inoculum percentage.

Inoculum ajouté (v/v)	pH			POR (mV)			Enlèvement (%)								
							Cd			Cu			Mn		
	29 h	46 h	70 h	29 h	46 h	70 h	29 h	46 h	70 h	29 h	46 h	70 h	29 h	46 h	70 h
0%	3,52	3,50	3,42	290	284	316	60,3	64,2	77,0	20,0	20,5	71,2	63,3	71,0	63,5
10%	2,77	2,53	2,35	391	455	556	84,0	73,4	84,0	47,0	59,0	87,0	64,0	56,5	62,0
20%	2,70	2,43	2,37	433	492	550	69,0	85,9	78,0	56,0	73,0	90,4	61,3	73,2	66,5
30%	2,53	2,40	2,35	474	593	564	80,0	76,2	83,0	60,1	74,9	75,1	61,2	60,5	60,1

Les paramètres expérimentaux (pH, POR) s'améliorent à mesure que la quantité d'inoculum ajoutée est augmentée (tableau 5). Ainsi le pH diminue de 3,50 à 2,50-2,35 et le POR augmente de 290-300 à 470-593 mV lorsque la quantité d'inoculum ajoutée passe de 0 à 30 % (tableau 5). Cette tendance se maintient pour l'enlèvement du Cd à 46 heures et pour celle du Cu, entre 0 et 20 % d'inoculum ajouté aux trois temps (tableau 5). Pour le Cd (à t = 46h) et le Cu (aux trois temps), lorsque l'inoculum passe de 20 à 30 % (v/v), il n'y a plus d'amélioration notable dans les rendements de solubilisation. Dans le cas du Cu, il est possible de remarquer un très bon enlèvement dès t = 70 heures, et ce, peu importe la quantité d'inoculum utilisée (> 70 %, tableau 5). Il est probable que des conditions propices à la solubilisation s'installe après un certain temps, en raison du développement de souches indigènes de thio-bacilles déjà présentes dans les sédiments. Le développement de souches indigènes dans les sédiments a déjà été discuté ailleurs (COUILLARD et CHARTIER, 1994).

Pour le Mn, il n'est pas possible de dégager de tendance et la quantité d'inoculum ajoutée ne semble pas influencer la solubilisation de cet élément. Entre 0 et 30 % d'inoculum, la solubilisation du Mn ne varie en général pas plus de 5 % (tableau 5).

Les régressions présentées au tableau 6 permettent de cerner plus facilement les paramètres influencés par la quantité d'inoculum ajoutée. La corrélation entre le facteur POR et la quantité d'inoculum ajoutée est la plus forte, avec des r^2 de 0,94, 0,94 et 0,63 à 29, 46 et 70 heures. Bien que moins élevé, de bons coefficients de détermination sont également obtenus entre le pH et le pourcentage d'inoculum, soit 0,80, 0,69 et 0,60 pour 29, 46 et 70 heures (tableau 6). L'inoculum fonctionne déjà dans des conditions optimales, i.e. à de basses valeurs de pH et de hautes valeurs de POR, d'où l'observation que son ajout en plus grande quantité cause une augmentation du POR et une baisse de pH.

Tableau 6 Coefficients de détermination obtenus entre le pourcentage d'inoculum et les paramètres pH, POR et la solubilisation des métaux (Cu, Cd et Mn) à 29, 46 et 70 heures.

Table 6 Determination coefficient obtained between inoculum percentage and pH, ORP, and metal solubilization (Cu, Cd, Mn) after 29, 46 and 70 hours of treatment.

	pH			POR			Cd			Cu			Mn		
	vs % inoculum			vs % inoculum			vs % inoculum			vs % inoculum			vs % inoculum		
	29h	46h	70h	29h	46h	70h	29h	46h	70h	29h	46h	70h	29h	46h	70h
r^2	0,80	0,69	0,60	0,94	0,94	0,63	0,28	0,49	0,19	0,85	0,83	0,04	0,59	0,06	0,06
n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

En ce qui concerne le lien existant entre la solubilisation des métaux et le pourcentage d'inoculum, des coefficients de détermination élevés ont été obtenus pour le Cu et le pourcentage d'inoculum à 29 et 46 heures : soit 0,85 et 0,83 respectivement (tableau 6). À 70 heures, il ne semble plus exister de corrélations. L'analyse des résultats obtenus avec le Zn indique un comportement semblable à celui du Cu, soit des r^2 élevés à 29 et 46 heures, i.e. 0,95 et 0,89 respectivement, et un r^2 beaucoup plus faible à 70 heures, i.e. 0,34. Toutefois, il convient de demeurer prudent avec cet élément, puisque la variation dans la gamme de solubilisation est beaucoup moins grande, soit de 15 % au maximum (la solubilisation se situe en général entre 82 et 97 %).

Suite aux résultats trouvés avec le Cu, il a été jugé intéressant de déterminer si des régressions entre les paramètres pH, POR et la solubilisation du Cu pouvaient être obtenues. Les résultats de ces régressions sont présentés à la figure 2. L'analyse de cette figure permet de constater que le pH et le POR sont reliés avec la solubilisation du Cu, l'augmentation de POR et la diminution de pH favorisant la solubilisation de cet élément. Les r^2 obtenus pour 63 valeurs sont très élevés, soit 0,86 pour le pH versus la solubilisation du Cu et 0,91 pour le POR versus la solubilisation du Cu. D'après ces résultats, pour

des valeurs de POR inférieures à 260 mV et des valeurs de pH supérieures à 3,75, la solubilisation du Cu est inférieure à 10 % (fig. 2). Dans les boues, des seuils de pH de 4.9 et de POR de 209 mV avaient été obtenus (COUILLARD *et al.*, 1991). En résumé, la solubilisation du Cu et du Zn semble reliée au pourcentage d'inoculum et aux paramètres pH et POR pour la gamme expérimentale des essais, et ce pour les premières 48 heures.

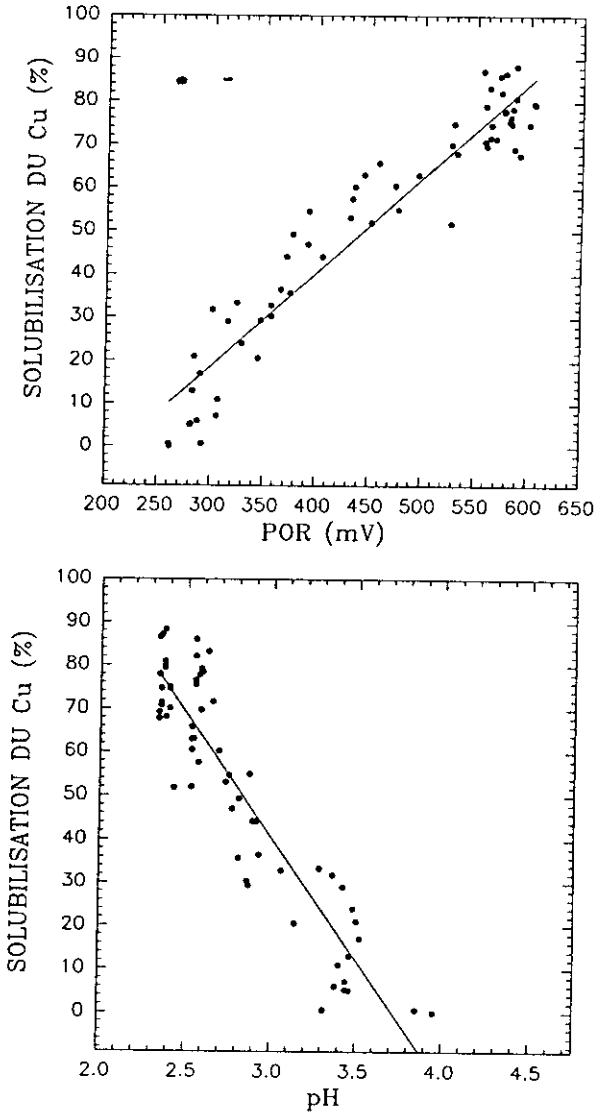


Figure 2 Régressions établies entre les paramètres pH, POR et la solubilisation du Cu lors d'essais faits à différents pourcentages d'inoculum.

Linear regressions obtained between ORP and pH and Cu solubilization when varying inoculum percentage (n=63).

La solubilisation du Mn, quant à elle, ne semble pas dépendre directement de la quantité de thiobacilles présentes (i.e. pourcentage d'inoculum). COUILLARD *et al.* (1991) avaient trouvé, lors de l'étude de la solubilisation biologique des boues d'épuration en cuvette, que le seuil de pH, en bas duquel la solubilisation du Mn se faisait, était relativement élevé (pH seuil de 6,2). De même la solubilisation du Mn n'était que faiblement corrélée à la montée de POR ($r^2 = 0,22$). Même si, dans les sédiments, les seuils obtenus ne sont pas nécessairement les mêmes, ces deux résultats expliquent, probablement en partie, pourquoi la solubilisation du Mn n'augmente pas avec l'ajout d'inoculum. De plus, cette dernière serait plutôt de type chimique. En fait, peu importe la quantité d'inoculum présent, les conditions expérimentales permettant la solubilisation du Mn sont probablement déjà atteintes.

Influence de la teneur en solides totaux sur l'application du procédé de solubilisation biologique

Les figures 3, 4 et 5 présentent l'enlèvement du Cd, du Zn et du Mn respectivement obtenus lors d'essais faits avec différentes concentrations en solides totaux. Au tableau 7, ce sont le pH et le POR moyens obtenus après 45 heures, pour ces mêmes essais, qui sont présentés. Alors que le tableau 8, présente les coefficients de détermination obtenus entre la teneur en solides totaux et la solubilisation des métaux.

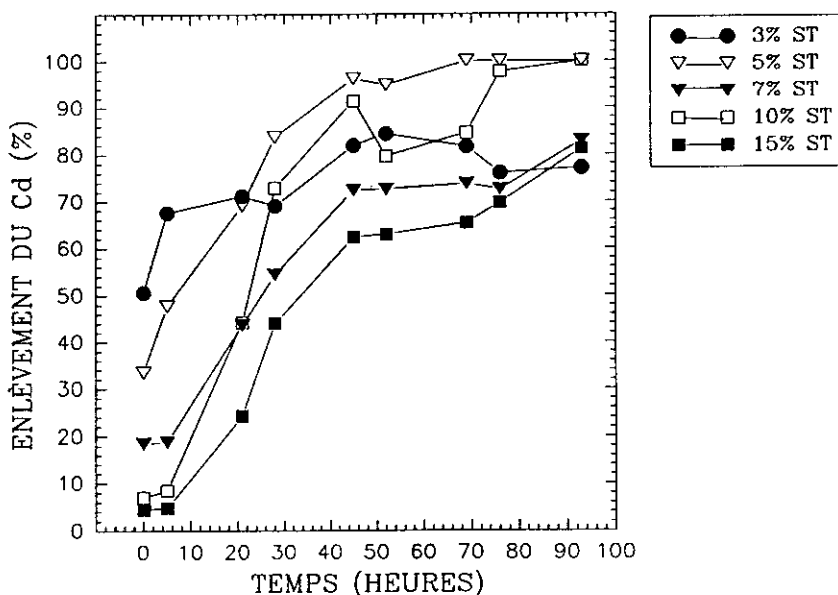


Figure 3 Enlèvement du Cd lors d'essais de solubilisation biologique faits avec différentes teneurs en solides totaux.

Cd removal obtained through biological solubilization when total solids content varies.

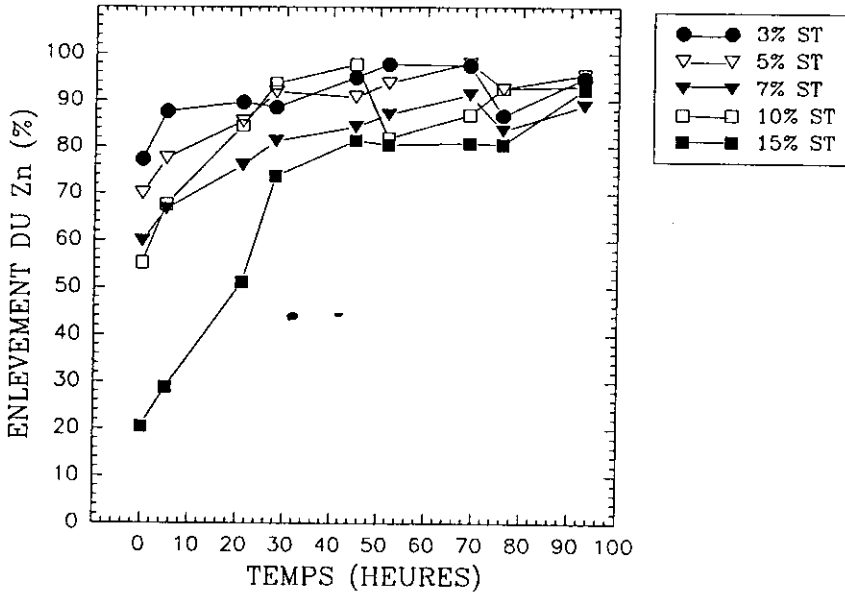


Figure 4 Enlèvement du Zn lors d'essais de solubilisation biologique faits avec différentes teneurs en solides totaux.

Zn removal obtained through biological solubilization when total solids content varies.

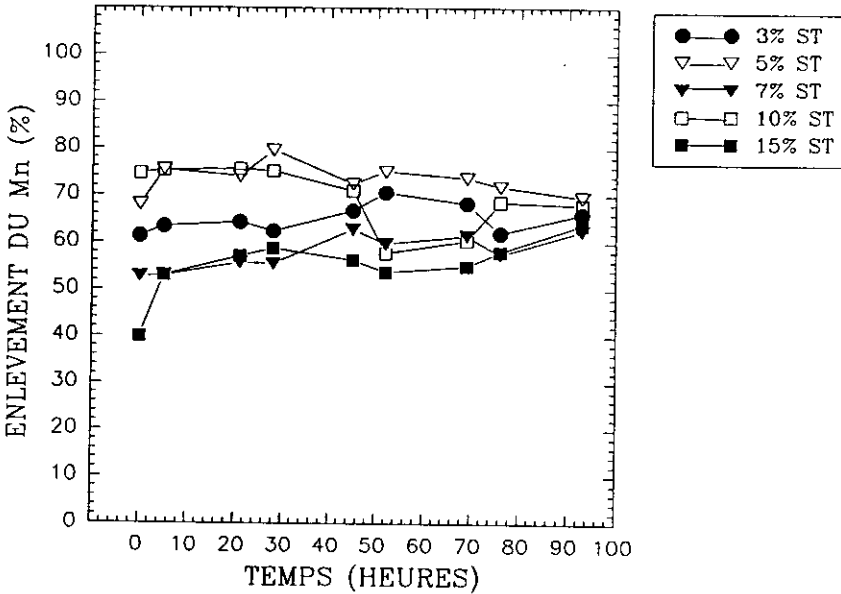


Figure 5 Enlèvement du Mn lors d'essais de solubilisation biologique faits avec différentes teneurs en solides totaux.

Mn removal obtained through biological solubilization when total solids content varies.

Le tableau 7 indique une augmentation du pH et une diminution du POR, à mesure que la teneur en solides totaux passe de 3 à 15 % ST, pour tous les temps. Dans le cas des métaux, entre le temps 0 et 21 heures pour le Cd, et 0 et 45 heures pour le Zn, l'influence de la teneur en solides totaux sur la solubilisation des métaux est bien démarquée. Plus la teneur en solides totaux est élevée, plus l'enlèvement du Cd et du Zn est faible. Les pourcentages de solubilisation pour le Cd à $t = 21$ h sont de 71 %, 69 %, 43 %, 44 % et 24 % à 3, 5, 7, 10 et 15 % ST respectivement (fig. 3). Dans le cas du Zn, les variations entre les différents rendements de solubilisation obtenus pour chaque teneur en solides totaux sont moins prononcées que dans le cas du Cd à $t = 45$ h, les pourcentages de solubilisation sont de 94 %, 90 %, 84 %, 97 % et 81 % pour 3, 5, 7, 10 et 15 % ST (fig. 4).

Tableau 7 pH et POR moyens obtenus après 45 heures lors d'essais de solubilisation biologique faits avec différentes concentrations en solides totaux.

Table 7 Mean ORP and pH obtained after 45 hours of biological solubilization when varying total solids content.

Concentration en solides totaux (%)	pH			POR (mV)		
	29 h	46 h	69 h	29 h	46 h	69 h
3	2,69	2,43	2,55	435	492	572
5	3,35	2,96	2,65	330	373	486
7	3,39	3,00	2,81	311	365	441
10	3,60	2,98	2,98	289	350	376
15	3,75	3,32	2,93	212	321	337

Après 21 heures, l'enlèvement du Cd demeure supérieur à 80 % pour 3,5 et 10 % ST, alors qu'il est inférieur pour 7 et 15 % ST (fig. 3). L'influence de la teneur en solides totaux n'est donc plus démarquée. Pour le Zn après 45 heures, seul l'essai fait à 15 % ST est inférieur de 5 % aux autres essais, indiquant que la teneur en solides totaux ne se fait pas sentir à des teneurs inférieures à 15 % ST.

Dans le cas du Mn, dès le début, la solubilisation optimale pour chaque essai est atteinte et elle varie peu avec le temps. C'est-à-dire que la solubilisation varie entre 61 et 70 % pour 3 % ST, entre 67 et 79 % pour 5 % ST, entre 52 et 62 % pour 7 % ST, entre 57 et 75 % pour 10 % ST et entre 40 et 63 % pour 15 % ST (fig. 5). En fait, pour le sédiment étudié ici, il semble que la teneur en solides totaux influence peu la solubilisation du Mn. Il est fort probable que le Mn se solubilise très facilement et que la teneur en solides totaux, pour la gamme étudiée ici, influence peu les rendements de solubilisation.

Au tableau 8, il est possible de constater que les plus fortes corrélations avec la teneur en solides totaux sont obtenues pour le Cu et le Zn. Ainsi à $t = 29, 46$ et 69 heures, les r^2 sont de 0,57, 0,88 et 0,92 respectivement pour

le Cu et 0.56, 0.97 et 0.61 respectivement pour le Zn (*tableau 8*). La corrélation entre la teneur en solides totaux et le pH ($r^2 = 0,84$) et le POR ($r^2 = 0,94$) a été démontrée à $t = 46$ heures (Couillard et Chartier, 1993). Étant donné que la solubilisation du Zn et surtout du Cu semble liée au pH et au POR dans la gamme étudiée ici (voir section sur le pourcentage d'inoculum), il est probable que la relation entre la teneur en solides totaux et les pourcentages de solubilisation du Cu et du Zn à $t = 46$ heures reflète indirectement l'influence de la teneur en solides totaux sur l'évolution du pH et du POR. Toutefois, un autre mécanisme contribuerait aussi pour expliquer le lien entre la teneur en solides totaux et le pourcentage d'enlèvement de ces métaux, notamment à $t = 29$ et 69 heures. Il est possible que l'adsorption soit impliquée, ce phénomène étant en effet plus important à de hautes teneurs en solides totaux.

Tableau 8 Coefficients de détermination obtenus entre la teneur en solides totaux (ST) et la solubilisation des métaux (Zn, Cd et Mn) à 29, 46 et 70 heures.

Table 8 Determination coefficient obtained between total solids content (TS) and metal solubilization (Zn, Cd and Mn) after 29, 46 and 70 hours of treatment.

	Cu vs % ST			Cd vs % ST			Zn vs % ST			Mn vs % ST		
	29 h	46 h	69 h	29 h	46 h	69 h	29 h	46 h	69 h	29 h	46 h	69 h
r^2	0,57	0,88	0,92	0,5	0,36	0,18	0,56	0,97	0,61	0,39	0,47	0,21
n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

CONCLUSION

L'application du procédé de solubilisation biologique modifié pour les sédiments ne pose pas de problèmes. En fait, cette application se révèle plus simple que dans les boues, puisqu'en erlenmeyer, de bons rendements de solubilisation sont atteints à l'intérieur des premières 48 heures. La solubilisation se chiffre en moyenne à 80 % pour le Cd, 73 % pour le Cu, 90 % pour le Zn et 65 % pour le Mn.

La quantité de substrat ajoutée influence peu la solubilisation du Cu, du Cd, du Mn et du Zn. Toutefois les paramètres pH et POR sont corrélés à la concentration de substrat utilisée. Entre 0 et 5 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le pH diminue avec l'ajout d'une plus grande quantité de sulfate ferreux. Une quantité minimale de substrat, soit 5 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (p. sec/p. sec) est requise, afin de s'assurer des conditions optimales pour la croissance des thiobacilles. Il est en effet probable qu'avec le temps, sans sulfate ferreux, les conditions de l'inoculum se détérioreraient en raison d'un épuisement du substrat énergétique.

L'ajout d'inoculum influence le pH et le POR et donc, de la même façon, la solubilisation du Cu et du Zn, puisque la solubilisation de ces métaux est reliée au pH et au POR pour la gamme étudiée ici. Ainsi la solubilisation du Cu a été fortement corrélée au POR ($r^2 = 0,91$) et au pH ($r^2 = 0,86$). Étant donné les concentrations de Cd relativement faibles dans les sédiments étudiés ici (4.3 mg/kg sec), il est difficile de conclure quant au comportement de ce métal si de plus fortes teneurs étaient présentes. Tout comme il avait été constaté avec les boues, 20 % d'inoculum semble le meilleur compromis pour s'assurer une solubilisation biologique efficace des métaux puisqu'au-delà de ce pourcentage, il n'y a pas d'amélioration notable pour la solubilisation des métaux. Sauf pour le Mn, l'augmentation des solides totaux influence les rendements de solubilisation des métaux en-deça de 21 heures pour le Cd et de 48 heures pour le Zn. Il est donc préférable de fonctionner à un pourcentage de solides totaux inférieur à 5 % ST. Ce pourcentage demeure toutefois supérieur à ceux utilisés avec les boues (i.e. 2 % ST).

Le Mn pour sa part se solubilise très facilement et est moins sensible aux variables affectant le développement des thiobacilles (i.e. le pourcentage d'inoculum, la teneur en solides totaux). D'autres recherches devraient permettre de compléter les divers aspects du procédé d'enlèvement biologique des métaux dans les sédiments et d'envisager l'application du procédé à l'échelle réelle.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANONYME, 1991. Restaurer : un objectif important pour l'an IV du Plan Action St-Laurent. Le Fleuve, 2 : 3-6.
- APHA, 1985. Standards methods for the examination of water and wastewater, 16th edition. American Public Health Association, Washington, D.C.
- BPR, 1991. Solubilisation biologique des métaux. Centre québécois de la valorisation de la biomasse-Etude de pré-faisabilité technico-économique. Consultant BPR, Québec, Canada. M31-90-29, 117 p.
- CAMPBELL P.G.C., LEWIS A.G., CHAPMAN P.M., CROWDER A.A., FLETCHER N.K., IMBER B., LUOMA S.N., STOKES P.M., WINFREY M., 1988. Biologically available metals in sediments. National Research Council of Canada, NRCC Report N° 27694, Ottawa, Canada, 298 p.
- Centre St-Laurent, 1992. Guide de caractérisation des sédiments. Environnement Canada, Centre St-Laurent en collaboration avec le Ministère de l'Environnement du Québec, N° de catalogue Em 40-418/1991F, 160 p.
- COUILLARD D., 1987. Qualité des sédiments en suspension et de fond du système Saint-Laurent (Canada). *Hydrol. Sci. J.*, 32 : 445-467.
- COUILLARD D., CHARTIER M., 1994. The effect of initial pH, percentage inoculum, and nutrient enrichment on the biological solubilization of sediment bound-metal. Soumis pour publication.
- COUILLARD D., CHARTIER M., 1993. Décontamination biologique des sédiments pollués par les métaux lourds : Étude de l'influence du substrat, de la teneur en solides totaux et de la température. *Envir. Technol.*, 14 : 919-930.
- COUILLARD D., MERCIER G., 1993. Removal of metals and fate of N and P in the bacterial

- leaching of aerobically digested sewage sludge. *Wat. Res.*, 27:1227-1236.
- COUILLARD D., MERCIER G., 1990. Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration : Filtrabilité, neutralisation et teneur en N et P des boues traitées. *Can. J. Chem. Eng.*, 69 : 779-787.
- COUILLARD D., ZHU S., 1992. Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge for agricultural application. *Wat. Air Soil Pollut.*, 63 : 67-81.
- COUILLARD D., CHARTIER M., MERCIER G., 1991. Paramètres importants pour la solubilisation des métaux dans des boues digérées en aérobiose. *Envir. Technol.*, 12 :1095-1105.
- COUILLARD D., MERCIER G., CHARTIER M., 1990. Étude du procédé de solubilisation des métaux lourds dans les boues digérées aérobies pour fin de valorisation agricole. Rapport scientifique n° 285, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, Québec, 231 p.
- Environnement Canada, 1978. Plan d'utilisation des matériaux dragués dans le fleuve St-Laurent, Annexe n° 6. Rapport soumis au comité d'étude sur le fleuve St-Laurent par la Direction générale des eaux intérieures, 173 p.
- LEVING, 1982. The ecological consequences of dredging and dredge spoil disposal in Canadian Waters. National Research Council of Canada, NRCC Report N° 18130, Ottawa, Canada 140 p.
- LUDWIG D.D., SHERRARD J.H., AMENDE, R.A., 1989. Evaluation of the standard elutriate test as an estimator of contaminant release at dredging sites. *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 61 : 1666-1672.
- LUOMA S.N., 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements ? *Hydrobiolol.*, 176/177 : 379-396.
- Plan d'action St-Laurent (1992). Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du fleuve St-Laurent. Environnement Canada, Centre St-Laurent et Ministère de l'Environnement du Québec, 28 p.
- ROCHON R., 1985. Problématique des activités de dragage, Rapport SPE 4/MA/1, Environnement Canada, 79 p.
- SHEA D., 1988. Developing national sediment quality criteria. *Envir. Sci. Technol.*, 22 : 1256-1261.
- STUMM W., MORGAN J.J., 1981. Aquatic chemistry. Editions J. Wiley and Sons, N.Y., 780 p.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., 1990. Partitioning of trace metals in sediments and its relationship to their accumulation in benthic organisms. *In* : Metal Speciation in the Environment. Broekaert J.A.C., Guçer S., Adams F. (eds.), Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, pp. 545-563.