

Titre: Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et
valorisation des solides résiduels contaminés en végétalisation

Auteur: Ricot Saint-Aimé

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Saint-Aimé, R. (2023). Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents
miniers et valorisation des solides résiduels contaminés en végétalisation
[Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/53381/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/53381/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Carmen Mihaela Neculita
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et valorisation
des solides résiduels contaminés en végétalisation**

RICOT SAINT-AIMÉ

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Avril 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

**Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et valorisation
des solides résiduels contaminés en végétalisation**

présenté par **Ricot SAINT-AIMÉ**

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

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

Lucie COUDERT, présidente

Carmen Mihaela NECULITA, membre et directrice de recherche

Marie GUITTONNY, membre et codirectrice de recherche

Jacynthe DESSUREAULT-ROMPRÉ, membre

DÉDICACE

À ma femme Elvire et mon fils Rick Joshua

À mes parents qui ont toujours cru en la valeur de l'éducation

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais remercier Dieu dont la grâce ne m'a jamais fait défaut et qui m'a permis de mener à bien ce projet.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de recherche, Carmen Mihaela Neculita, qui m'a offert l'opportunité de poursuivre cette maîtrise. Je la remercie pour sa confiance, sa disponibilité et surtout sa rigueur scientifique.

Je remercie ma co-directrice, Marie Guittonny, pour son soutien, sa disponibilité, ses encouragements et ses corrections minutieuses.

Je remercie également les membres du Jury, Lucie Coudert et Jacynthe Dessureault-Rompré d'avoir accepté d'évaluer ce travail de maîtrise et de contribuer à son amélioration.

Je tiens à remercier toute l'équipe de l'URSTM pour leur disponibilité et leur volonté à aider techniquement dans l'accomplissement de certaines tâches.

Enfin, un grand merci à tous mes amis à Rouyn-Noranda, à Montréal, aux États-Unis et en Haïti pour leur soutien et leurs encouragements.

RÉSUMÉ

L'azote ammoniacal (N-NH_3) est l'un des contaminants qui se retrouvent dans les effluents miniers, après l'utilisation des explosifs à base d'azote, mais aussi des procédés de cyanuration dans l'extraction des métaux précieux tels que l'or et l'argent. En raison de la toxicité aquatique, surtout de la forme non-ionisée de ce contaminant, ce dernier est normé au Canada. En ce sens, plusieurs méthodes de traitement géochimique, comme l'utilisation des zéolites, ou biologique, comme l'utilisation d'un réacteur de biofilm à lit mobile (MBBR) sont utilisées dans le traitement de N-NH_3 . Bien qu'efficaces, ces traitements génèrent des matières résiduelles riches en azote telles que la biomasse MBBR ou une zéolite saturée qui doivent être entreposées de manière sécuritaire.

Parallèlement, la réglementation québécoise exige que les sites miniers soient remis dans un état satisfaisant, ce qui inclut la végétalisation de ces derniers. L'un des facteurs limitants lors de la végétalisation de sites miniers est la faible quantité d'azote présent dans les rejets miniers à végétaliser. Ainsi, un apport d'azote sous forme d'engrais est souvent nécessaire pour permettre le succès de la végétalisation. Dans ce contexte, une substitution des engrais commerciaux par des matières résiduelles riches en azote déjà présentes sur les sites miniers pourrait s'intégrer dans une approche d'économie circulaire. Les zéolites sont surtout connues pour la stabilisation des métaux dans les résidus miniers grâce à leur capacité de fixation des cations, ou utilisées en agriculture lorsqu'elles sont riches en azote. Au niveau des sites miniers, des biosolides municipaux ont déjà été utilisés. L'objectif de cette étude a été d'évaluer l'efficacité d'une zéolite dans le traitement de N-NH_3 des effluents miniers par sorption, puis de valoriser les solides résiduels chargés en azote dans la végétalisation de résidus miniers. Pour ce faire, une approche combinant à la fois le traitement en batch de N-NH_3 de deux effluents miniers (synthétique et réel), et la récupération de biomasse MBBR provenant d'un traitement biologique a été menée en laboratoire.

Afin d'optimiser la sorption de N-NH_3 sur la zéolite, plusieurs essais préliminaires avec des concentrations de 50 à 280 mg/L de N-NH_3 ont été conduits sur des effluents synthétiques non salins puis salins. Ces essais de traitement géochimique ont montré qu'une augmentation de concentration en N-NH_3 de 50 à 280 mg/L dans le milieu favorisait une augmentation de sa sorption sur la zéolite (1,5 mg de N/g à 6,7 mg de N/g de zéolite) mais aussi du temps de traitement d'une demi-heure à 48 h. De plus, l'ajout de 3% de NaCl pour reproduire la salinité de l'effluent réel a

entraîné une augmentation du temps de traitement (de 2 jours à 7 jours) et une diminution de 50% de la capacité de sorption de la zéolite (6,2 à 3,2 mg/g). Le traitement des deux effluents, un effluent synthétique salin (41,3 mS/cm) contenant 250 mg/L de N-NH₃ et un effluent réel salin (57,4 mS/cm) contenant 280 mg/L de N-NH₃, ainsi que la récupération par filtration sous vide de biomasse MBBR provenant d'un effluent du traitement biologique d'une usine de traitement d'eau minière, a permis de produire les matières résiduelles riches en azote pour des essais de végétalisation.

Ces essais ont été conduits en pot avec des plantes herbacées agronomiques, une Fabacée, et quatre Poacées. Les matières résiduelles riches en azote ont été utilisées comme amendements sur des résidus miniers non générateurs d'acide afin d'évaluer le potentiel de valorisation de ces matières dans la végétalisation des sites miniers. Ces essais ont été menés pendant 3 mois et une dose équivalente à 100 kg/ha d'azote total a été utilisée pour les différents traitements. Des résidus non amendés, des résidus amendés avec un engrais minéral NPK et un terreau commercial ont été choisis comme témoins pour comparaison avec les trois amendements de matières résiduelles riches en azote. Les critères de comparaison retenus étaient la production de biomasse aérienne et souterraine, la surface foliaire, la longueur et le diamètre des racines, et la concentration en macroéléments NPK des feuilles. Le transfert potentiel de contaminants vers les feuilles et l'eau de ruissellement a aussi été évalué.

Les résultats de ces essais ont montré de faibles biomasses pour les amendements avec les zéolites riches en azote. Cette biomasse tant aérienne que souterraine était comparable au témoin sans amendement (résidus non amendés). Tandis que les plantes qui avaient poussé sur les résidus amendés avec la biomasse MBBR avaient des biomasses similaires à celles des résidus amendés avec l'engrais minéral NPK et le terreau commercial. Malgré cette différence de biomasse, les concentrations en azote foliaire dans tous les traitements amendés étaient plus élevées comparativement au témoin sans amendement. Une concentration 6 à 9 fois plus élevée en sodium a été observée au niveau des feuilles pour les plantes dans les traitements avec les zéolites par rapport aux autres traitements. Un transfert du chrome vers les feuilles des plantes a été constaté pour tous les traitements sur résidus, ces derniers présentant des concentrations totales élevées de ce métal, alors qu'une concentration importante en sélénium a été mesurée au niveau foliaire sur les traitements avec la biomasse MBBR.

L'analyse des eaux de ruissellement à 14, 28 et 90 jours ne montre pas de problème de contamination en lien avec les métaux. À noter que des concentrations élevées en N-NO_3 ont été retrouvées dans les eaux issues des amendements avec les zéolites où la forme initiale était le N-NH_3 (NH_4^+). Cette observation suggère que le N-NH_3 s'est oxydé au cours de la période précédant les mesures.

Les résultats de ces essais ont permis de développer des connaissances sur le traitement des effluents salins riches en N-NH_3 et la valorisation de biomasse MBBR. Ils ont aussi permis l'évaluation du potentiel de ces matières résiduelles riches en azote comme amendements de résidus miniers non générateurs d'acide. Cette évaluation a permis de confirmer le potentiel de valorisation de la biomasse MBBR en végétalisation minière, matériau qui jusqu'à présent n'avait pas été valorisé comme amendement, sur le modèle des biosolides municipaux, ce qui constitue l'un des éléments originaux de ce projet. Des recommandations sont faites en vue de l'évaluation à plus long terme des concentrations foliaires en Cr et en Se. Enfin, du point de vue développement durable et dans la perspective d'une économie circulaire, ce projet a exploré l'utilisation potentielle de deux matières résiduelles contaminées par l'azote comme matériaux d'intérêt pour la végétalisation des sites miniers.

ABSTRACT

Ammoniacal nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) is one of the contaminants found in the final effluent after the use of nitrogen-based explosives, but also from cyanidation processes used in the extraction of precious metals such as gold and silver. Due to the aquatic toxicity of the un-ionized form of this contaminant, it is regulated in Canada. In this sense, several treatment options, including geochemical such as the use of zeolite, or biological such as the use of a moving bed biofilm reactor (MBBR) are used in the treatment of $\text{NH}_3\text{-N}$. Although effective, these treatment approaches generate N-rich residual materials such as MBBR biomass or saturated/spent zeolite that must be stored safely. At the same time, Quebec regulations require that mine sites be returned to a satisfactory state, which includes revegetation. One of the limiting factors when revegetating mine sites is the low amount of nitrogen present in the mine waste to be revegetated. Thus, adding nitrogen in the form of fertilizer is often necessary to allow the success of the vegetation.

In this context, a substitution of commercial fertilizers by N-rich residual materials already present on the mining sites could be integrated within a circular economy approach. Zeolites are mostly known for metal stabilization in mine tailings due to their ability to fix cations, or used in agriculture when they are rich in nitrogen. Municipal biosolids have already been used at mine sites. The objective of the present study was to evaluate the efficiency of a zeolite in the treatment of $\text{NH}_3\text{-N}$ from mine effluents by sorption on a zeolite and then to valorize nitrogen rich residual solids in the vegetation of mine tailings. For this purpose, an approach combining both the batch treatment of $\text{NH}_3\text{-N}$ from two mine effluents (synthetic and real) and the recovery of MBBR biomass from a biological treatment was conducted in the laboratory.

To optimize the sorption of $\text{NH}_3\text{-N}$ on zeolite, several preliminary tests with concentrations of 50 to 280 mg/L of $\text{NH}_3\text{-N}$ were performed on non-saline and then saline synthetic effluents. These tests showed that an increase in $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration from 50 to 280 mg/L in contaminated water favored an increase in its sorption on the zeolite (1.5 mg N/g to 6.7 mg N/g zeolite) but also in the treatment time from 30 min to 48 h. The addition of 3% NaCl to reproduce the salinity of the real effluent resulted in an increase in treatment time (from 2 days to 7 days) and a 50 % decrease in the sorption capacity of the zeolite (6.2 to 3.2 mg/g).

The treatment of two effluents, a synthetic saline effluent (41,3 mS/cm) containing 250 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ and a real saline effluent (57,4 mS/cm) containing 280 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$, and the recovery of

MBBR biomass by vacuum filtration from effluent resulting from the biological treatment of a mining water treatment plant, produced the N-rich residual materials for revegetation trials.

These trials were conducted in pots with agronomic herbaceous plants including one Fabaceae and four Poaceae. The N-rich residual materials were used as amendments on non-acid generating mine tailings to evaluate the potential of these materials to be used for vegetation on mine sites. These trials were conducted for 3 months and a dose equivalent to 100 kg/ha of total N was used for the different treatments. Unamended tailings, tailings amended with a mineral NPK fertilizer, and a commercial topsoil were chosen as controls for comparison with the three N-rich amended tailings. The comparison criteria used were above-ground and below-ground biomass production, leaf area, root length and diameter, and leaf NPK macroelement concentration. The potential transfer of contaminants to leaves and runoff was also assessed.

The results showed low biomass with the N-rich zeolite amendments. Both above-ground and below-ground biomass were comparable to the unamended control (unamended tailings). While the plants that grew on the tailings amended with the MBBR biomass had similar biomass to the tailings amended with the NPK mineral fertilizer and commercial topsoil. Despite this difference in biomass, leaf nitrogen concentrations in all amended treatments were higher compared to the unamended control. A concentration 6 to 9 times higher in sodium was observed in the leaves of plants in the zeolite treatments compared to the other treatments. The transfer of Cr from the already high-concentration tailings to the plants was observed as well as a high concentration of selenium at the plant level in the MBBR biomass treatments.

The analysis of surface runoff at 14, 28, and 90 days did not show any metal contamination problems. Surprisingly, high concentrations of $\text{NO}_3\text{-N}$ were found in the water from the zeolite amendments where the primary form was $\text{NH}_3\text{-N}$ (NH_4^+). This observation suggests that $\text{NH}_3\text{-N}$ was oxidized during the period preceding the measurements.

The results of these trials have allowed the development of knowledge on the treatment of saline effluents rich in N- NH_3 and the valorization of MBBR biomass. They also allowed the evaluation of the potential of these nitrogen-rich residual materials as amendments to non-acid-generating mine tailings. This evaluation confirmed the potential of MBBR biomass valorization in mine revegetation, a material that until now had not been valorized as an amendment, to the model of municipal biosolids, which is one of the original elements of this project. Recommendations are

made for evaluation for a more long-term assessment of foliar Cr and Se concentrations. Finally, from sustainability and circular economy perspective, this project explored the potential use of two residual materials contaminated by nitrogen as materials of interest for the vegetation of mine sites.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
LISTE DES ANNEXES.....	XX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte de l'étude.....	1
1.2 Problématique du projet.....	2
1.3 Objectifs.....	3
1.4 Contenu du mémoire et retombées du projet.....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	6
2.1 Cycle de l'azote	6
2.1.1 Source et spéciation de N-NH ₃	7
2.1.2 Nécessité du traitement de N-NH ₃	9
2.1.3 Méthodes de traitement de N-NH ₃	10
2.2 Traitement géochimique par sorption sur les zéolites naturelles.....	14
2.2.1 Zéolites naturelles et leurs propriétés.....	14
2.2.2 Conditionnement des zéolites.....	14
2.2.3 Facteurs d'influence de l'efficacité des zéolites	15
2.3 Biomasse issue du traitement biologique de N-NH ₃	19

2.4	Nutrition azotée des plantes.....	19
2.5	Végétalisation en contexte minier	20
2.5.1	Caractéristiques des résidus miniers	20
2.5.2	Techniques standards de végétalisation minière	22
2.5.3	Les amendements et les engrais	23
2.5.4	Toxicité et risques environnementaux.....	29
2.6	Résumé des principaux constats et besoins en recherche	31
CHAPITRE 3	MATÉRIELS ET MÉTHODES	33
3.1	Traitement de N-NH ₃	34
3.1.1	Essais préliminaires	34
3.2	Production de matières résiduelles riche en N.....	35
3.2.1	Traitement biologique	35
3.2.2	Traitement géochimique.....	37
3.2.3	Végétalisation.....	37
3.2.4	Évaluation de la toxicité.....	38
CHAPITRE 4	ARTICLE 1: VALORIZATION POTENTIAL OF N-RICH ZEOLITE AND MOVING BED BIOFILM REACTOR (MBBR) BIOMASS IN THE REVEGETATION OF NON-ACID-GENERATING GOLD MINE TAILINGS	40
4.1	Introduction	41
4.2	Materials and methods.....	44
4.2.1	Substrates and amendments/fertilizers	44
4.2.2	Treatments.....	48
4.2.3	Plant material and growing conditions.....	52
4.2.4	Experimental setting.....	52
4.2.5	Measurements, sampling, and analysis	52

4.2.6	Statistical analysis	54
4.3	Results	54
4.3.1	Treatment of synthetic and real effluent with zeolite.....	54
4.3.2	Plants	55
4.3.3	Foliar analysis	56
4.3.4	Trace and other metal concentrations in tailings and leaves	59
4.3.5	Surface runoff	60
4.4	Discussion.....	61
4.4.1	Influence of salinity on $\text{NH}_3\text{-N}$ sorption capacity of zeolites	61
4.4.2	Influence of N-rich amendments on plant development	64
4.4.3	N and other elements' concentration in plants	65
4.5	Conclusion	66
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	68
5.1	Traitement de N- NH_3 et production de matières résiduelles riches en N	68
5.1.1	Influence de la salinité sur l'efficacité du traitement de N- NH_3	68
5.1.2	Potentiel de production de zéolite riche en azote	68
5.1.3	Potentiel de production de biomasse MBBR	69
5.2	Influence des formes de N et de leur disponibilité pour les plantes	70
5.3	Interconnexion entre les méthodes de traitement de N- NH_3 et la végétalisation	70
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	72
RÉFÉRENCES		75
ANNEXES		87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Recommandations de concentrations en N-NH ₃ (mg/L) pour la qualité des eaux en vue de la protection de la vie aquatique (tiré de CCME, 2010).....	10
Tableau 2.2 Résumé de différentes méthodes ayant prouvée leur l'efficacité dans le traitement des composés azotés en climat froid.....	11
Tableau 2.3 Propriétés physico-chimiques de quelques zéolites naturelles.....	15
Tableau 2.4 Capacité d'adsorption de N-NH ₃ de quelques zéolites naturelles en système batch .	16
Tableau 2.5 Doses de zéolites utilisées en agriculture	27
Tableau 2.6 Doses d'engrais à utiliser en restauration minière (adapté de Burger et Zipper, 2002)	28
Tableau 2.7 Comparaison des concentrations en éléments métalliques de biosolides municipaux de 35 stations mécanisées situées au Québec et limites admissibles selon la norme nationale du Canada (adapté de CCME, 2012).....	30
Tableau 3.1 Caractéristiques des essais de traitabilité géochimiques réalisés, y compris la durée du traitement, et les paramètres analysés pour les effluents synthétiques et réels	36
Table 4.1 Physical and chemical properties of the zeolite (before mine water treatment) and MBBR biomass (expressed per dry weight).	45
Table 4.2 Physicochemical parameters of untreated and treated saline synthetic and real effluents.	47
Table 4.3 Nitrogen concentrations of N-rich zeolite, MBBR biomass, and fertilizer, and the rates applied in the corresponding treatments.....	50
Table 4.4 Physicochemical characteristics of tailings alone and after mixing with amendments.	50
Table 4.5 Summary of Kruskal-Wallis test results for the influence of the different treatments on plant leaf area, above-ground biomass, and root biomass parameters	55
Table 4.6 Average ratios per treatment of the amount of N accumulated in the aerial parts of the plants to the amount of total N applied to each pot.....	59
Table 4.7 Foliar nutrient other than NPK and trace element concentrations.	63

Tableau 5.1 Production annuelle potentielle de biomasse MBBR par une UTFE	70
Table B.1 Résultats des tests de germination	119

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Organigramme de la structure du projet	5
Figure 2.1 Cycle de l'azote (adapté de Freney et al., 1983).....	7
Figure 2.2 Proportion d'ammoniac (NH_3) en solution aqueuse en fonction du pH (adapté de Emerson et al., 1975).....	8
Figure 3.1 Approche méthodologique suivie pour ce projet	33
Figure 3.2 Essais en batch: Effluents synthétiques	34
Figure 3.3 Dispositif RCBD utilisée pour les essais de revégétalisation	39
Figure 4.1 Detailed experimental approach combining NH_3 -N-treatment and revegetation.	46
Figure 4.2 Leaf area, biomass, and root traits by pot for <i>A. sativa</i> , <i>M. albus</i> , and Poaceae mixtures after 90 days in each treatment: untreated gold mine tailings (MT), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with synthetic effluent (MZS), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with real effluent (MZR), untreated gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (MB), untreated gold mine tailings mixed with commercial fertilizer (MF), and topsoil (TV). Mean (n = 5). Bars denote standard deviation. Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05	57
Figure 4.3 Foliar concentration for total N, total P, and K by species after 70 days for <i>A. sativa</i> and Poaceae mixtures and after 90 days for <i>M. albus</i> for each treatment: untreated gold mine tailings (MT), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with synthetic effluent (MZS), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with real effluent (MZR), untreated gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (MB), untreated gold mine tailings mixed with commercial fertilizer (MF), and topsoil (TV). Mean (n = 3). Bars denote standard deviation. Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05.....	58
Figure 4.4 Electrical conductivity (EC) and NH_3 -N and NO_3 -N concentrations in surface runoff by date at 14, 28, and 90 days and the cumulative amount of NH_3 -N and NO_3 -N exported per pot for each treatment: untreated gold mine tailings (MT), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with synthetic effluent (MZS), untreated gold mine tailings mixed with	

N-rich zeolite treated with real effluent (MZR), untreated gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (MB), untreated gold mine tailings mixed with commercial fertilizer (MF), and topsoil (TV). Mean ($n = 3$). Bars denote standard deviation. Treatments with different letters differ significantly at $p\text{-value} = 0.05$ 62

Figure C.1 Production de zéolite riche en N 120

Figure C.2 Production de biomasse MBBR 120

Figure C.3 Photo du dispositif en blocs complets aléatoires (RCBD) 121

Figure C.4 Croissance du mélange de Poaceae et légumineuse à 45 jours 121

Figure C.5 Évaluation de la qualité de l'eau de ruissellement au 14^e jour 122

Figure C.6 Échantillons de sol et racines 122

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ADP	Adénosine diphosphate
ATP	Adénosine triphosphate
BATEA	Best Available Technologies Economically Achievable
CAG	Charbon actif granulaire
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i> / Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement
CE	Conductivité électrique
CEC	Cation Exchange Capacity / Capacité d'échange cationique
DM	Dry matter
DMA	Drainage minier acide`
EC	Electrical conductivity
IC	Ion chromatography
LAI	Leaf area index
MF	Gold mine tailings mixed with mineral NPK fertilizer
MB	Gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor
Mg/ha	Méga gramme par hectare (tonne/ha)
ML	Fraction fine
MRF	Matières résiduelles fertilisantes
MT	Gold mine tailings
MZR	Gold mine tailings mixed with N-rich zeolite after real effluent treatment
MZS	Gold mine tailings mixed with N-rich zeolite after synthetic effluent treatment

N-NH ₃	Azote ammoniacal
NH ₃ -N	Ammoniacal Nitrogen
NO ₃ -N	Nitrate Nitrogen
N-NO ₃	Azote Nitrique
RCBD	Randomized Complete Block Design
REMMMD	Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants
RLD	Root length density
SAR	Sodium adsorption ratios
SD	Standard deviation
SM	Fraction grossière
TV	Topsoil (commercial)
UTFE	Usine de traitement final des eaux

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	Protocoles de recherche	87
ANNEXE B	Viabilité des semences	118
ANNEXE C	Illustrations et photos prises durant les essais.....	120
ANNEXE D	Concentrations foliaires en nutriments et éléments traces	123

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

L'industrie minière utilise, au cours de ses différentes opérations, d'une part des explosifs à base d'azote (ANFO- Ammonium Nitrate Fuel Oil) pour le dynamitage afin de favoriser l'extraction du minerai de son gisement, et d'autre part, des cyanures (CN^-) dans le processus de cyanuration qui permet d'extraire l'or et l'argent dans les minerais avec un rendement allant jusqu'à 90 %, même pour des minerais à faible teneur (Mudder et al., 2001). Ces processus génèrent de l'azote ammoniacal (N-NH_3) résultant des résidus d'explosifs ou de la destruction incomplète des cyanures (Jermakka et al., 2015). Le N-NH_3 existe sous la forme de deux espèces (NH_3 - forme gazeuse, non-ionisée, et le NH_4^+ , la forme soluble dans l'eau et ionisée), qui sont en équilibre, en fonction du pH et de la température de l'eau. La forme non-ionisée de N-NH_3 , qui est dominante à un pH supérieur à 9,25 est plus nocive et constitue une source de toxicité pour les organismes aquatiques, notamment pour les poissons. Elle peut pénétrer dans leur organisme et influencer certains facteurs comme la proportion de globules rouges présents dans leur sang, leur croissance, le poids de leurs organes et l'état de leurs branchies (US EPA, 2013). Pour limiter ses effets indésirables, au Canada, le Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants établit la limite moyenne admissible à 0,50 mg/L par mois ou 1,0 mg/L pour un échantillon instantané pour la forme non-ionisée de N-NH_3 (Ministère de la Justice, 2023). De plus, l'excès de N-NH_3 , en présence de phosphore, peut entraîner l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau à faible débit en raison de l'augmentation de la croissance des algues bleues/vertes. Ainsi, un contrôle à la fois de N-NH_3 et du phosphore devrait être pris en compte dans la gestion de l'eutrophisation des cours d'eau (Dodds et Smith, 2016). Afin de pallier ce problème, plusieurs procédés physico-chimiques et biologiques ont été développés pour traiter le N-NH_3 dans les effluents miniers. Parmi ces procédés physico-chimiques se trouve la sorption sur des zéolites. Ces dernières sont des aluminosilicates cristallins où les pores sont occupés par des molécules d'eau et des ions alcalins et alcalino-terreux (Mumpton, 1999). Plusieurs études ont démontré que les zéolites peuvent être utilisées dans le traitement de N-NH_3 dans les eaux usées municipales (Cheng et al., 2017; Sarioglu, 2005; Wang et al., 2006) aussi bien que dans les eaux minières (Kwakye-Awuah et al., 2014; Schoeman, 1986; Zolfaghari et al., 2020). D'autres travaux ont montré également que le conditionnement chimique des zéolites par le NaCl favoriserait un meilleur enlèvement de N-NH_3 .

dans les eaux minières (Huo et al., 2012; Vassileva et Voikova, 2009). Parmi les procédés biologiques se retrouvent les réacteurs à biofilm à lit mobile (MBBR), fonctionnant même en climat froid jusqu'à une température de 1°C (Hoang et al., 2014), et dont l'efficacité reste satisfaisante entre 3 et 4 °C, ce qui permet une dégradation finale des contaminants sans formation de sous-produits toxiques (Dale et al., 2015; Kwofie et al., 2021).

1.2 Problématique du projet

Les procédés physico-chimiques sont efficaces dans le traitement de N-NH₃, néanmoins ils présentent des limitations en termes d'applicabilité. En 2002, parmi six méthodes physico-chimiques testées, un traitement combinant du charbon actif granulaire (CAG) et des zéolites avait prouvé son efficacité à traiter l'effluent de la division Laronde des Mines Agnico-Eagle Limitée en produisant un effluent final non-toxique pour la *Daphnia magna* et la truite arc-en-ciel (Wagner et al., 2002). Ce procédé, qui comprenait le traitement du N-NH₃ parmi d'autres substances potentiellement toxiques dans l'effluent avec des zéolites, n'a pas été retenu à cause des coûts d'investissement et d'exploitation élevés, et parce qu'il transférait le contaminant de l'eau vers un solide qui devenait un déchet dont la mine devait assurer la gestion sécuritaire et responsable (Wagner et al., 2002). D'autres options, dont les procédés de traitement biologique de N-NH₃, avaient été privilégiées. Le traitement biologique est pourtant sensible aux substances potentiellement toxiques et aux variations de débit, et nécessite une source de carbone organique, si la dénitrification est prévue (Wahlström et al., 2017). De plus, dans les régions nordiques, le traitement biologique comme les MBBR nécessite que les effluents miniers soient chauffés afin de permettre une activité optimale des bactéries (Jermakka et al., 2015). Ces méthodes de traitement sont considérées parmi les meilleures technologies disponibles économiquement applicables (BATEA) par rapport au traitement physico-chimique au moyen de la sorption sur des zéolites (MEND, 2014).

Au Québec, la mise en végétation est obligatoire à l'étape de la restauration des sites miniers et doit atteindre un état satisfaisant (Gouvernement du Québec 2012). L'état satisfaisant implique que la végétation implantée soit robuste et qu'on ne soit pas engagé dans un programme d'amendement ou d'entretien à long terme pour maintenir la végétation (MERN, 2022). La végétation prend place sur des rejets miniers pauvres en N et P, qui sont des nutriments essentiels à la croissance des plantes (Tordoff et al., 2000). Des engrais inorganiques NPK standard ou de la matière organique

sont souvent utilisés en végétalisation minière pour fournir les nutriments nécessaires à l'établissement et à la croissance de la végétation (Tordoff et al., 2000).

Dans le traitement des eaux dans les climats froids, une gestion responsable des eaux minières doit permettre de : i) développer des technologies qui sont à la fois performantes et consomment peu d'énergie, ii) contrôler la salinité résiduelle, et iii) gérer les boues issues du traitement de façon durable (Neculita et al., 2019). Selon une approche d'écologie industrielle, les déchets d'une filière peuvent être utilisés comme ressource pour cette même filière, réduisant ainsi l'impact sur l'environnement (Frosch et Gallopoulos, 1989).

Parmi les nouvelles opportunités de recherche dans le domaine du traitement des eaux minières dans les climats froids, l'optimisation de l'utilisation des boues de traitement a été évoquée (Neculita et al., 2019). Dans le cas des zéolites chargées en N-NH_3 et de la biomasse issue du traitement biologique de N-NH_3 dans les eaux minières, une telle approche d'écologie industrielle serait envisageable. Ainsi, ce projet de recherche s'intéresse à la valorisation des zéolites saturées en N-NH_3 et de la biomasse issue du traitement biologique de N-NH_3 des eaux minières pour la végétalisation des résidus miniers afin de donner une valeur ajoutée aux zéolites et à cette biomasse. Comme les zéolites sont peu sélectives vis-à-vis de différents cations sorbés (Margeta et al., 2013), cette étude s'intéresse également au potentiel de contamination qui pourrait être lié à l'utilisation des zéolites saturées en ammonium et en cations métalliques après traitement d'effluents miniers. La biomasse issue du traitement biologique de N-NH_3 pourrait également contenir des éléments trace métalliques (Giroux et al., 2008; Stehouwer et al., 2006). Ainsi, l'exportation potentielle de contaminants vers les eaux et les plantes liée à l'utilisation de ces matériaux dans la végétalisation des sites miniers mérite d'être investiguée.

1.3 Objectifs

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer le potentiel de valorisation de solides résiduels issus du traitement de l'azote ammoniacal d'effluents miniers, à savoir la clinoptilolite (zéolite) et la biomasse MBBR, comme source d'azote dans la végétalisation des sites miniers.

Pour accomplir cet objectif principal, les objectifs spécifiques suivants sont définis :

1. Évaluer l'efficacité d'une zéolite (clinoptilolite) dans le traitement de l'azote ammoniacal présent dans des effluents miniers salins, synthétiques et réels;

2. Comparer l'efficacité de la zéolite riche en ammonium et la biomasse MBBR issue du traitement biologique de l'azote ammoniacal des effluents miniers comme amendement pour la végétalisation des résidus miniers;

3. Étudier le potentiel de contamination résiduelle des plantes et de l'eau de ruissellement des résidus amendés par la zéolite riche en ammonium et la biomasse MBBR issue du traitement des effluents miniers.

Pour atteindre les objectifs de cette étude, des essais de traitement des effluents miniers salins et des essais de végétalisation ont été réalisés au laboratoire. Il était envisagé que cette approche multidisciplinaire permettrait de juger la pertinence de valoriser le N-NH_3 , considéré comme un problème environnemental, dans la végétalisation des sites miniers nécessitant des apports en engrais commercial pour faciliter le succès de végétalisation.

1.4 Contenu du mémoire et retombées du projet

Ce mémoire est divisé en 6 sections principales qui sont indiquées dans l'organigramme de la structure du projet (Figure 1.1). Chacun des objectifs spécifiques concorde avec l'un des trois thèmes développés dans ce projet et chacun des paliers de l'organigramme correspondent à un chapitre de ce mémoire. Le Chapitre 2 présente les principales avancées et les besoins en recherche en lien avec le présent projet. Le Chapitre 3 présente un résumé de la démarche méthodologique et d'essais préliminaires. Le Chapitre 4 est le manuscrit de l'article soumis à *Science of the Total Environment* pour évaluation. Le Chapitre 5 présente la discussion générale des résultats présentés au Chapitre 4. Le Chapitre 6 présente le résumé des principaux résultats du projet et les pistes de recherches futures.

Ce projet a apporté de nouvelles connaissances et une meilleure compréhension des mécanismes d'enlèvement de N-NH_3 par la clinoptilolite (zéolite) dans les effluents miniers salins. Il a permis aussi d'explorer le potentiel de récupération et d'utilisation de matières résiduelles considérées comme un problème environnemental, incluant la clinoptilolite riche en ammonium et la biomasse MBBR issue du traitement biologique de l'azote ammoniacal des effluents miniers, tout en identifiant les limites en lien avec le potentiel transfert de contaminants. La valorisation de ces matières résiduelles riches en N-NH_3 pourrait être une alternative aux apports d'engrais commercial pour faciliter la végétalisation des sites miniers.

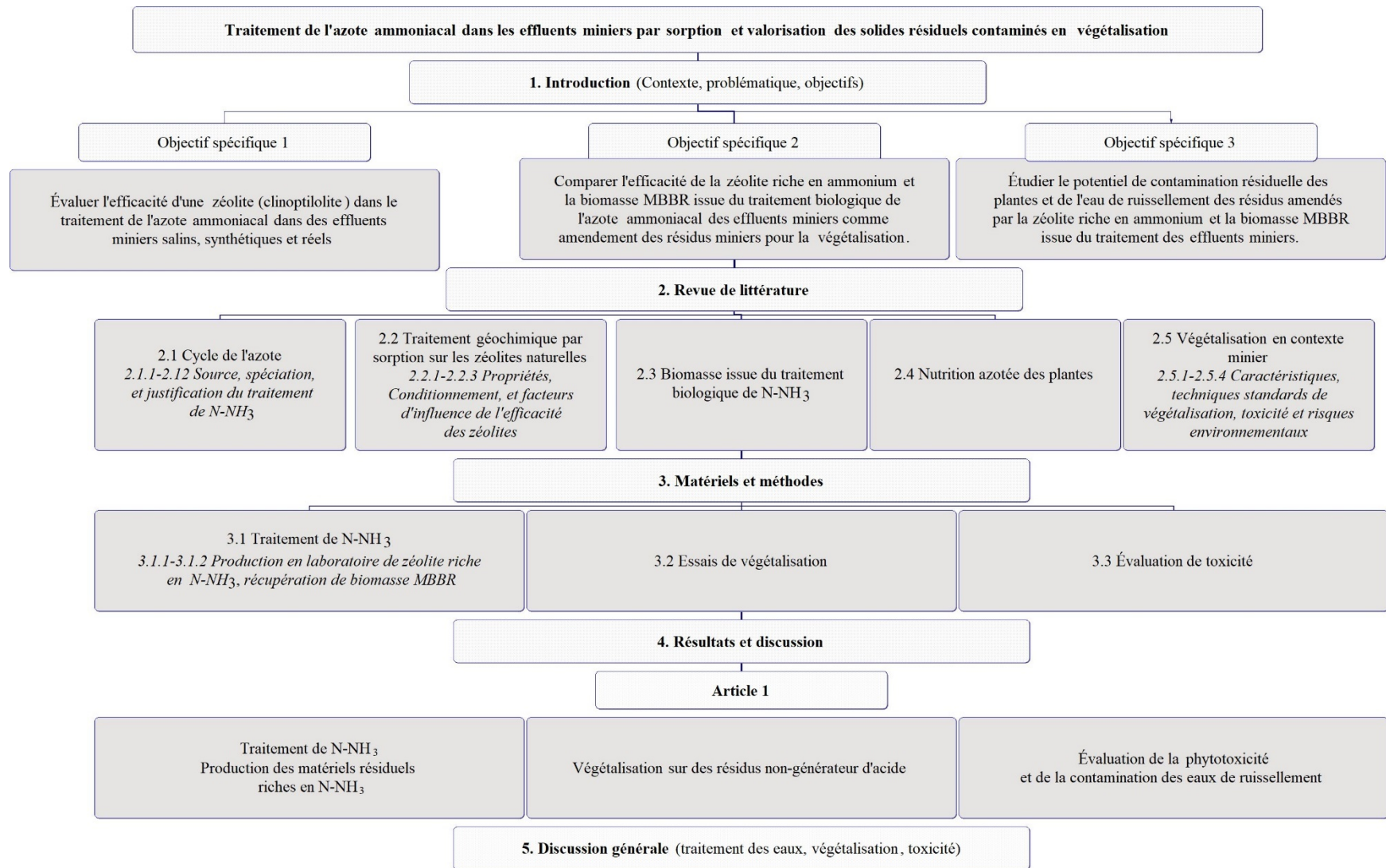


Figure 1.1 Organigramme de la structure du projet

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente un résumé des concepts de base sur l'azote ammoniacal, des problèmes liés à sa présence dans l'environnement et des méthodes de traitement utilisées dans l'industrie minière. En outre, le potentiel de valorisation des solides issus du traitement de N-NH_3 dans la végétalisation des sites miniers et les risques environnementaux associés sont également abordés.

2.1 Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote décrit la localisation et les relations entre les différentes formes que peut prendre l'azote dans l'environnement. Dans les écosystèmes terrestres, l'azote est présent à $>90\%$ sous forme organique. Les formes minérales d'azote sont : N_2 , NH_3 , N_2O , NO , NO_2 . Ces dernières sont présentes dans la solution du sol, dans l'air du sol et dans l'atmosphère au-dessus du sol plus globalement. L'interaction entre les différentes formes d'azote, et leur transfert d'un compartiment à l'autre (terrestre et atmosphérique), montre que l'azote ammoniacal se retrouve au cœur de ces échanges (Figure 2.1). Selon une approche conventionnelle, le cycle de l'azote peut être divisé en cinq flux de transformation de l'azote, à savoir l'ammonification, la nitrification, la dénitrification, l'anammox et l'interconversion nitrite-nitrate (Stein et Klotz, 2016).

L'azote présent sous forme organique doit passer par le processus de la minéralisation avant d'atteindre sa forme minérale. L'azote minéral, apporté par exemple, sous forme d'engrais peut être utilisé directement par les plantes. Dans les écosystèmes, la fraction de l'azote minéral qui n'est pas prélevée par les plantes peut être perdue par lixiviation, ruissellement ou sous forme de pertes gazeuses. Les quantités d'azote minéral perdues dans l'environnement représentent une source potentielle de contamination et posent un risque d'eutrophisation des eaux de surface. Ces conséquences environnementales pourraient diminuer avec une optimisation du cycle de l'azote à travers une amélioration de la productivité des écosystèmes (Dessureault-Rompré, 2022).

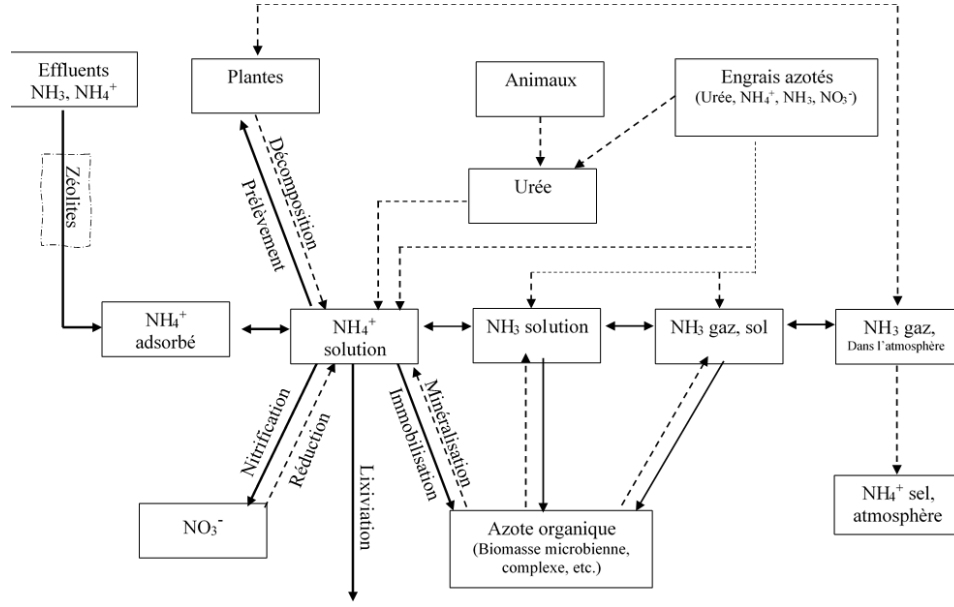
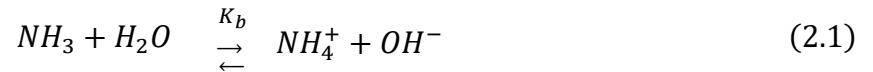


Figure 2.1 Cycle de l'azote (adapté de Freney et al., 1983)

2.1.1 Source et spéciation de N-NH₃

2.1.1.1 Source de N-NH₃ dans l'eau

Le N-NH₃ représente une portion des différentes formes d'azote participant au cycle de l'azote qui se produit dans l'écosystème. Dans les effluents miniers, le N-NH₃ provient principalement : i) des résidus d'explosifs à base d'ammonium et de nitrate (ANFO – Ammonium Nitrate Fuel Oil), qui ont été dissous dans l'eau de ruissellement ou dans les eaux des processus de broyage et d'extraction, et ii) des sous-produits de destruction incomplète des cyanures utilisés pour extraire l'or et l'argent du minerai (Kuyucak et Akcil, 2013). Les deux espèces de N-NH₃ retrouvées en solution sont l'ammonium (NH₄⁺) et l'ammoniac (NH₃) dont l'une ou l'autre forme peut être majoritaire. Néanmoins, ces deux formes sont à l'équilibre à un pH de 9,25 et une température du milieu de 25 °C (Jermakka et al., 2015). Une équation d'équilibre entre l'ammonium et l'ammoniac (Freney et al., 1983) peut s'écrire comme suit :



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (2.2)$$

$$(pK_w - pK_b) - \text{pH} = \log_{10} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad (2.3)$$

Les paramètres K_w et K_b étant les constantes de l'eau et de NH_3 en solution, respectivement.

Il a été démontré qu'une variation du pH et/ou de la température pouvait avoir une incidence sur la proportion de N-NH_3 en solution (Emerson et al., 1975). Une augmentation de la température ou du pH, ou des deux en même temps, favorise la formation de NH_3 . La Figure 2.2 présente les variations des proportions en NH_3 pour des températures allant de 0 à 25 °C et des pH de 6 à 10.

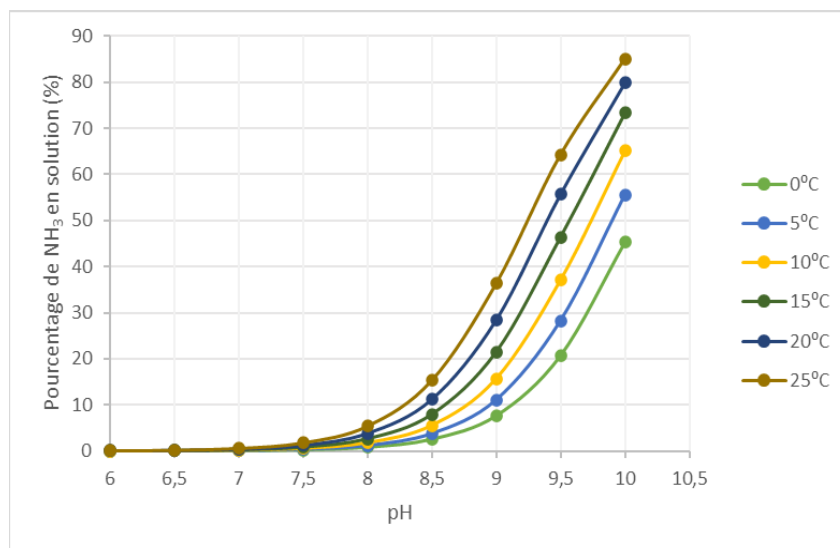


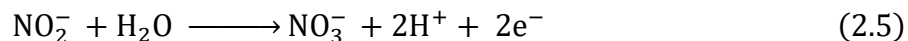
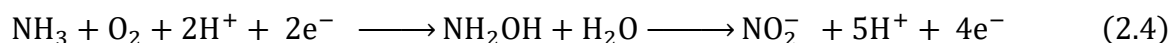
Figure 2.2 Proportion d'ammoniac (NH_3) en solution aqueuse en fonction du pH (adapté de Emerson et al., 1975)

2.1.1.2 Source de N-NH_3 dans le sol

Dans le sol, la concentration en N-NH_3 peut provenir de la litière végétale, des déjections animales, des engrais ou du N-NH_3 des effluents qui a été adsorbé sur des matériaux comme les zéolites. En solution dans le sol, le N-NH_3 peut être absorbé par des plantes sous forme de NH_4^+ , nitrifié par des bactéries, lixivié ou immobilisé par des micro-organismes (Freney et al., 1983). La vitesse à laquelle ces transformations se produisent dépend de la concentration de NH_4^+ et son activité, donc de son adsorption-désorption dans le sol (Chen, 1997).

Les phénomènes d'adsorption-désorption de N-NH_3 dans le sol influencent directement ou indirectement les processus de transformation de l'azote inorganique, le pouvoir tampon du sol pour NH_4^+ et l'absorption de NH_4^+ par les racines des plantes (Chen, 1997). En condition aérobie, la nitrification de N-NH_3 se fait par oxydation biologique en présence des bactéries nitrifiantes, en nitrite (nitritation) par *Nitrosomonas*, puis en nitrate (nitratisation) par *Nitrobacter* (Russo, 1985).

De plus, il a été également montré que la nitrification (Eq. 2.4) se fait en deux étapes tandis que la nitratisation (Eq. 2.5) se fait en une seule étape (Norton et Stark, 2011).



Lorsque le ratio C/N de la matière organique apportée est supérieur à 25, les micro-organismes décomposeurs assimilent le N-NH₃ (Burgess et al., 2002), le rendant indisponible pour les plantes (Mills, 2019). Le NO₃⁻ est susceptible d'être lixivié et dénitrifié, car il est peu adsorbé par le sol et se retrouve dans la solution du sol en tant que soluté (Liu, 1997). Cependant, la lixiviation du N-NH₃ dans le sol n'est possible que selon certaines conditions comme le cas d'une application d'urée suivie par de fortes pluies ou lorsque de grandes quantités de N-NH₃ contenues dans les eaux usées sont ajoutées à un sol à texture légère, par exemple un sol sablonneux à faible capacité d'échange cationique (Khanna, 1981). Les risques environnementaux liés à la lixiviation et au ruissellement de l'azote sont l'eutrophisation, la pollution de la nappe souterraine par les nitrates et les nitrites et les impacts de N-NH₃ sur la vie aquatique (Ma, 1997).

2.1.2 Nécessité du traitement de N-NH₃

Le N-NH₃ présent dans les effluents miniers doit être traité non seulement afin de respecter la réglementation canadienne en matière de rejet d'effluents dans l'environnement, mais aussi pour atténuer les risques et les problèmes environnementaux potentiels liés à la qualité de l'eau pour la vie aquatique. En raison de sa forte toxicité et son omniprésence dans les eaux de surface, le N-NH₃ est considéré comme l'un des contaminants majeurs de l'environnement (Russo, 1985; US EPA, 2013) et est toxique pour tous les vertébrés (Randall et Tsui, 2002). Dans les eaux douces, une valeur maximale de 0,019 mg/L est recommandée pour la forme non ionisée de N-NH₃ (CCME, 2010). Pour le rejet des effluents miniers, la Directive 019 exige un suivi annuel de N-NH₃ pour tout effluent final. Cependant, le Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMMD) classe maintenant le N-NH₃, au même rang que les cyanures, parmi les substances nocives réglementées. La concentration moyenne mensuelle de la forme non ionisée (NH₃), exprimée comme N, dans un échantillon, est fixée à 0,5 mg/L ou 1,0 mg/L dans un échantillon ponctuel (Ministère de la Justice, 2023). La forme non ionisée de N-NH₃ peut avoir un effet létal ou subléthal sur les poissons. Il a été trouvé que le NH₃ réduisait la croissance des truites arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*) et que 30 jours d'exposition à une concentration de 0,32 mg/L de NH₃ ou un

mélange de 0,028 et 0,19 mg/L de cyanure et de NH_3 , respectivement, causaient la mort de 70 % des truites arc-en-ciel (Broderius et Smith Jr, 1979). De plus, une étude sur la toxicité létale aiguë des cyanures et de NH_3 sur les saumoneaux (*Salmo salar L.*) a démontré qu'un mélange de cyanure et de NH_3 était 0,6 à 1,25 fois plus toxique que des concentrations individuelles de ces substances (Alabaster et al., 1983). Il a été également montré qu'une concentration élevée en NH_3 dans des effluents pouvait être corrélée à la vacuolisation des cellules de branchies (RTgill-W1) de la truite arc-en-ciel engendrée par cette toxicité (Dayeh et al., 2009). Le Tableau 2.1 présente les concentrations de N- NH_3 recommandée dans les eaux douces.

Tableau 2.1 Recommandations de concentrations en N- NH_3 (mg/L) pour la qualité des eaux en vue de la protection de la vie aquatique (tiré de CCME, 2010)

Température °C	pH							
	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	10
0	231	73	23,1	7,32	2,33	0,749	0,25	0,042
5	153	48,3	15,3	4,84	1,54	0,502	0,172	0,034
10	102	32,4	10,3	3,26	1,04	0,343	0,121	0,029
15	69,7	22	6,98	2,22	0,715	0,239	0,089	0,026
20	48	15,2	4,82	1,54	0,499	0,171	0,067	0,024
25	33,5	10,1	3,37	1,08	0,354	0,125	0,053	0,022
30	23,7	7,50	2,39	0,767	0,256	0,094	0,043	0,021

2.1.3 Méthodes de traitement de N- NH_3

Pour se conformer aux exigences en matière de rejets miniers, les mines construisent et exploitent des usines de traitement où les effluents sont traités avant qu'un effluent final puisse être rejeté dans le milieu naturel. Plusieurs méthodes sont utilisées pour traiter le N- NH_3 . Ces méthodes de traitement peuvent être divisées en trois catégories : i) physiques, ii) biologiques, et iii) (géo)/électro-chimiques. Le Tableau 2.2 résume les méthodes, leurs avantages et leurs inconvénients dans le traitement des effluents miniers pour les régions nordiques.

Tableau 2.2 Résumé de différentes méthodes ayant prouvée leur l'efficacité dans le traitement des composés azotés en climat froid

Type	Méthode	Avantages	Inconvénients	Références
Physique	Stripping	– Simple, faible coût d'investissement – Facilité de combinaison avec d'autres technologies de traitement	– pH élevé nécessaire pour un enlèvement optimal – Dépendant de la température	(Jermakka et al., 2015)
	Filtration membranaire	– Enlèvement de plusieurs contaminants à la fois, en plus des composés azotés – Génération d'une eau de haute qualité – Compact, systèmes modulaires conçus pour opérer en continu	– Colmatage des membranes – Nécessite une pression élevée – Maintenance fréquente – Nécessite un prétraitement	
Biologique	Marais épurateur	– Coûts d'opération faibles à modérés – Adapté pour le traitement d'eaux usées à faible concentration de N – Convient à des volumes élevés	– Nécessite un contrôle du pH et de la température – Peut demander un traitement subséquent – Toxicité des sels/métaux dans les eaux usées	
	Anammox	– Ne nécessite pas de source de carbone – Grande affinité des bactéries Anammox pour NH_4^+	– Faible activité métabolique et faibles taux de croissance des bactéries Anammox – Inhibition de la réaction lorsque $[\text{NO}_3^-] > 20 \text{ mM}$ ou $[\text{O}_2] > 2 \text{ }\mu\text{M}$ et par plusieurs composés organiques – Limité aux effluents contaminés détenant une forte concentration en NH_4^+ – Les métaux/sels dans les eaux usées sont potentiellement toxiques	
	Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)/ Réacteur de biofilm à lit mobile	– Ne nécessite pas de recirculation des boues (développement de la biomasse adhérent aux médias)	– Coûts énergétiques associés à l'aération élevés (apport d'O_2 aux micro-organismes ; mouvement des media à l'intérieur du réacteur)	(Bassin et Dezotti, 2018)

Type	Méthode	Avantages	Inconvénients	Références
		– Applicable à des installations de traitement existantes, permettant d'améliorer leurs performances – Réduction du coût de l'installation, absence de certaines des étapes requises par les procédés conventionnels – Faible empreinte au sol, la station d'épuration peut être construite de manière compacte – Ne nécessite pas de nettoyage périodique, aucun colmatage du lit de boue – Grande résistance du biofilm adhérent aux variations de la concentration de l'influent et aux changements brusques des charges organiques et hydrauliques, du pH, de la température et de la toxicité	– Une mauvaise conception entraîne des problèmes hydrodynamiques et la formation de zones stagnantes – L'investissement initial peut être une contrainte pour la mise en place du système : construction du réacteur et acquisition des supports brevetés (médias)	
	Dénitrification autotrophe avec soufre élémentaire (S^0)	– Le S^0 est soluble dans l'eau et très disponible – Ne nécessite pas de source de carbone	Nécessite un contrôle du pH et de la température	
Chimique / électrochimique	Métaux zérovalents	– Frais d'exploitation modérés	– Passivation de surface – Effets du pH critiques – Pas pour la réduction des espèces de N	(Jermakka et al., 2015)
	Enlèvement électrochimique de l'azote par l'électro-oxydation	– Opération simple – Nécessite ni de carbone ni de température spécifique	– Requiert beaucoup de N et de Cl^- – Nécessite un contrôle du pH et de la conductivité – Problématiques avec Mg^{2+}/Ca^{2+} et SO_4^{2-} – Sous-produits du chlorure (ex. chlorates/perchlorates) – Consommation d'énergie élevée	

Type	Méthode	Avantages	Inconvénients	Références
	Systèmes bio-électrochimiques	– Production d'énergie	– Stade expérimental – Nécessite un contrôle de la température et du pH	
	Électrocoagulation	– Faible production de boues	– Similaire à la précipitation chimique – Consommation de métaux	
	Stripping assisté électrochimiquement	– Plus faible demande énergétique que l'électro-oxydation – Récupération de l'ammoniac	– Enlèvement des nitrates – Stade expérimental	
Géochimique	Sorption par zéolite	– Faible coût – Capacité d'échange cationique (CEC) élevée et grande capacité de sorption – Facilement régénérables – Possibilité de le combiner avec d'autres technologies – Zéolites commercialement disponibles	– Prétraitement physique ou chimique peut-être requis – Capacité de sorption dépendante de la minéralogie de la zéolite, la taille de particule, la porosité relative, la densité et le pH ainsi que la composition ionique de la solution	
	Sorption sur des matériaux à base de carbone	– Coût pouvant aller de faible à modéré – Potentiel de précipitation des minéraux de novo (à nouveau) – Possibilité de le combiner avec d'autres technologies – Charbon activé commercialement disponible	Un prétraitement minéral peut être nécessaire	
	Sorption sur sous-produit minéral	– Faible coût – Usage productif des sous-produits – Potentiel de précipitation des minéraux de novo (à nouveau) – Possibilité de combiner avec d'autres technologies	– Possibilité de relarguer les métaux traces /métalloïdes – Utilisation soumise aux réglementations environnementales locales – Composition et caractéristiques des sous-produits hautement variables	

2.2 Traitement géochimique par sorption sur les zéolites naturelles

Le principe du traitement géochimique de N-NH_3 par sorption sur des zéolites naturelles se base sur le transfert et la concentration de masse du contaminant de l'eau dans un solide et utilise les mécanismes d'adsorption et d'échange ionique qui sont des phénomènes de surface (Genty, 2009) pour faciliter le transfert de N-NH_3 de la solution aqueuse aux zéolites.

2.2.1 Zéolites naturelles et leurs propriétés

Les zéolites sont des matières inorganiques ayant une structure cristalline dont un cation est entouré par quatre atomes d'oxygène formant un réseau tétraédrique relié. Cette structure cristalline possède des cations échangeables extrastructuraux et des espaces ouverts qui peuvent être remplis de molécules d'eau (Colella et Wise, 2014). La formule générale des zéolites est la suivante : $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ où M désigne un élément alcalin ou alcalino-terreux de valence n, x est un nombre de 2 à 10 et y de 2 à 7. Le ratio Si/Al influence la stabilité thermique et la sélectivité de surface des zéolites. Un ratio plus élevé favorise une plus grande stabilité thermiquement de la zéolite, mais aussi diminue sa concentration en cations et, ainsi, sa capacité d'échange cationique (CEC) (Broach et al., 2012).

Parmi les zéolites naturelles les plus abondantes et utilisées figure la clinoptilolite, qui est un aluminosilicate (Wang et Peng, 2010). En fonction des teneurs en K, Na ou Ca, il est possible de distinguer trois espèces dans la série des clinoptilolites : Clinoptilolite-K, Clinoptilolite-Na, Clinoptilolite-Ca (Coombs et al., 1997). Le Tableau 2.3 résume plusieurs caractéristiques physico-chimiques de quelques zéolites naturelles.

2.2.2 Conditionnement des zéolites

Suivant l'utilisation visée, le conditionnement de la zéolite peut se faire soit à l'aide de procédés physiques ou de composés chimiques. Dans le cas de l'utilisation des zéolites dans le traitement du N-NH_3 figure le conditionnement par des sels inorganiques comme le chlorure de manganèse (Guaya et al., 2017) et le chlorure de sodium (Schoeman, 1986). Le prétraitement des zéolites par NaCl permet une amélioration de l'enlèvement de NH_3 , car les ions Na^+ sont faiblement liés à la structure de la zéolite (Sprynsky et al., 2005). Ce type de traitement permet d'augmenter la présence d'un cation en particulier pour avoir une zéolite à un état homoionique ou presque proche de l'état homoionique. Ce conditionnement se fait en batch (sans écoulement) ou en continu, et

visent l'amélioration de l'efficacité des zéolites comme échangeurs ioniques via l'augmentation des capacités d'échange effective (Inglezakis et Zorpas, 2012).

Tableau 2.3 Propriétés physico-chimiques de quelques zéolites naturelles

Propriétés	Zéolites						Références
	Chabazite	Clinoptilolite	Érionite	Heulandite	Mordénite	Phillipsite	
Porosité (%)	47	34	35	39	28	31	(Mumpton, 1999)
Dimensions des canaux (Å)	3,7 x 4,2	3,9 x 5,4	-	4,0 x 5,5	2,9 x 5,7	4,2 x 4,4	
Stabilité thermique	Haute	Haute	Haute	Faible	Haute	Modérée	
CEC (meq/g)	3,85	2,17	3,12	2,90	2,29	3,32	
Gravité spécifique (g/cm ³)	2,05-2,10	2,15-2,25	2,02-2,08	2,18-2,20	2,12-2,15	2,15-2,20	(Doğan, 2003 cité par Polat et al., 2004)
Densité apparente (g/cm ³)	1,45	1,15	1,51	1,69	1,70	1,58	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	3,4-7,6	8-10,2	6-7	5,8-8	8,6-10,6	2,6-6,8	(Inglezakis et Zorpas, 2012)

2.2.3 Facteurs d'influence de l'efficacité des zéolites

Le Tableau 2.4 présente la capacité de sorption de plusieurs zéolites en système batch. Il a été montré que plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité des zéolites dans l'enlèvement de N-NH₃. Parmi ces facteurs figurent : la granulométrie des zéolites, la présence d'autres ions (cations, anions), la dose de zéolite, la concentration initiale en N-NH₃, la température, le pH, le temps de contact et la présence des acides organiques à masse moléculaire faible.

Tableau 2.4 Capacité d'adsorption de N-NH₃ de quelques zéolites naturelles en système batch

Concentration initiale (mg/L)	Type de zéolites	Taille de particules (mm)	Capacité de sorption (mg/g)	Référence
10-200	Zéolite néerlandaise (Conditionné avec Na)	0,5-0,71	6,59	(Weatherley et Miladinovic, 2004)
100	Clinoptilolite iranienne	0,42-0,84	6,65-16	(Rahmani et al., 2004)
1000	Clinoptilolite Transcarpatique	0,16 – 0,315	11,6	(Lebedynets et al., 2004)
100	Clinoptilolite chilienne	0,15	12,33	(Englert et Rubio, 2005)
90-3610	Clinoptilolite iranienne	0,2-0,8	11,31	(Malekian et al., 2011)
80	Clinoptilolite chinoise	0,07–0,30	5,05–9,41	(Huang et al., 2010)
40	Clinoptilolite iranienne	0,25-2	8,51-10,39	(Mazloomi et Jalali, 2016)

1. Taille des particules (granulométrie)

La taille des particules est un élément important dans l'adsorption de N-NH_3 sur les zéolites. En principe, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande, ce qui favorise un plus grand échange entre le N-NH_3 et les cations échangeables de la zéolite (Huang et al., 2010). Il a ainsi été montré que pour une efficacité optimum la taille des particules doit être comprise entre 0,25 et 0,7 mm (Schoeman, 1986) ou entre 0,5 et 0,71 mm (Sprynskyy et al., 2005)

2. Présence des ions compétiteurs

Il a été démontré que la présence des anions (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-}) réduirait l'efficacité d'enlèvement de N-NH_3 sur la zéolite dans l'ordre suivant : $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ (ou suivant la préférence $\text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$) (Mazloomi et Jalali, 2016). La sélectivité d'une zéolite comme la clinoptilolite pour les différents ions est classée dans l'ordre suivant: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ (Ames Jr, 1960). La présence d'autres ions joue donc un rôle important dans l'efficacité des zéolites dans l'enlèvement de N-NH_3 . Utilisant les zéolites clinoptilolite et mordenite, il a été montré que l'adsorption des ions NH_4^+ était plus grande comparée aux ions compétiteurs comme K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} en milieu aqueux (Weatherley et Miladinovic, 2004). Cette même observation a été faite par une autre étude, pour les ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} (Lin et al., 2013). De plus, il a également été trouvé qu'au cours du processus de sorption sur la zéolite, les ions Na^+ , Ca^{2+} et K^+ sont échangés pour le NH_4^+ (Sprynskyy et al., 2005).

L'ordre de compétition des cations pour la clinoptilolite et la mordenite, à l'état naturel et presque homoionique, va comme suit : Ag^+ , Ba^{2+} , $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Co}^{2+}$ et $\text{Ag}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Cs}^+$ pour la clinoptilolite naturelle et conditionnée par le NaCl , respectivement, mais à peu près identique entre les deux formes de mordenite : $\text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cs}^+$, $\text{Ba}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ (Chmielewska et Lesný, 2012). L'adsorption de N-NH_3 sur la zéolite est limitée par la présence des ions qui sont présents dans la solution en suivant cet ordre : $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (Mazloomi et Jalali, 2016). Dans le cas des eaux minières contenant à la fois des cations et des anions, la présence de K^+ et Ca^{2+} influençait l'enlèvement de N-NH_3 par la zéolite en raison de son affinité pour K^+ par rapport à NH_4^+ (Chartrand et al., 2020). De plus, pour une même concentration de 0,55 meq de $\text{N-NH}_3/\text{L}$, une colonne de zéolite peut traiter cinq fois plus de volume pour des eaux contenant seulement N-NH_3 par rapport à des eaux usées minières contenant des cations de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

3. Dose de zéolite utilisée

Il a été trouvé qu'une dose de 32 g/L permet un enlèvement optimal de N-NH₃ par la zéolite (Mazloomi et Jalali, 2016). Cette étude a également avancé que cette dose optimale dépend de la concentration en N-NH₃ dans la solution, car au-delà de cette valeur (32g/L), une augmentation de la dose de zéolite a peu d'effet sur le pourcentage d'enlèvement des ions NH₄⁺ dans la solution. De plus, il a été trouvé qu'une augmentation de la dose de zéolite utilisée favorise une agrégation des particules, donc une diminution de la surface totale disponible pour la sorption de N-NH₃ de la zéolite (Huang et al., 2010). Il convient toutefois de noter que la dose optimale peut varier considérablement en fonction de l'efficacité, de la présence de cations et d'anions compétiteurs et de la concentration en N-NH₃ de la solution (Casadella et al., 2016; Jha et Hayashi, 2009; Sarioglu, 2005).

4. Température

La température optimum de sorption de N-NH₃ sur des zéolites est 25 °C (Mazloomi et Jalali, 2016). La réaction de sorption des zéolites étant exothermique, une fois qu'elle a atteint son équilibre, une augmentation de température entraîne la désorption de l'ion NH₄⁺ de la zéolite (Alshameri et al., 2014; Mazloomi et Jalali, 2016).

5. pH

Le pH du milieu conditionne l'équilibre entre les deux formes de N-NH₃ (NH₃/NH₄⁺) dans la solution. Un pH entre 5 et 8 favorise un enlèvement optimum de N-NH₃ sous forme de NH₄⁺ (Huang et al., 2010). Une valeur de pH 7, proche de la neutralité, est nécessaire pour un enlèvement maximum de N-NH₃ par sorption. À faible pH, l'enlèvement de N-NH₃ (NH₄⁺) diminue en raison de la compétition avec les ions H⁺ pour les sites disponibles.

6. Temps de contact et débit

L'adsorption de N-NH₃ sur la zéolite est un processus très rapide. Un enlèvement de 85 % de N-NH₃ dans les 30 premières minutes et de 91,2 % après 48 h pour un système batch a déjà été rapporté (Mazloomi et Jalali, 2016). D'autres études ont montré que le temps de contact optimum se situe entre 10 et 90 min (Huang et al., 2010). Ceci s'explique par le fait qu'au début de la réaction, la concentration en N-NH₃ est élevée et il y a beaucoup de sites d'adsorption au niveau de la zéolite, mais au fur et à mesure que ces sites se saturent le temps de contact augmente.

Le débit est également un paramètre important dans le cas des systèmes continus. Plus le débit est faible, plus le temps de résidence sera élevé. En effet, le taux d'enlèvement de N-NH_3 augmentait avec le temps de résidence, ce qui favorise une meilleure capacité d'échange. De plus, en diminuant le débit de 4 à 0,5 mL/min, la capacité d'adsorption de N-NH_3 avait augmenté de 248 % (Sarioglu, 2005). Par ailleurs, un temps de résidence de 5 à 10 min a été recommandé afin de favoriser l'enlèvement optimal de N-NH_3 (Luo et al., 2011).

2.3 Biomasse issue du traitement biologique de N-NH_3

Le traitement de N-NH_3 par voie biologique via les réacteurs de biofilm à lit mobile (MBBR) est efficace dans des conditions nordiques pour la nitrification-dénitrification de N-NH_3 (Dale et al., 2015). Cette méthode a permis un rendement d'enlèvement de 87 % de l'azote au niveau de la station de traitement des eaux usées de la mine Boliden Garpenberg en Suède (Wahlström et al., 2017). De plus, des concentrations inférieures à 10 mg/L d'azote total ont été observées, respectivement, avec le traitement de 1920 m³/j d'influent contenant des concentrations d'environ 20 mg/L de N-NH_3 et 30 mg de N-NO_3 provenant de la mine Boliden Garpenberg, et 1500 m³/j d'influent contenant 40,2 mg/L de N-NH_3 et 46,2 mg de N-NO_3 provenant d'une mine canadienne (Wahlström et al., 2017). Ce procédé produit des boues de traitement qui doivent être entreposées. Selon le Code de pratiques écologiques pour les mines de métaux, ces dernières sont responsables de caractériser ces boues de traitement afin d'assurer leur stabilité physique et chimique pour éviter tout risque de lixiviation (MELCC, 2009). À long terme, elles doivent s'assurer que les boues sont chimiquement stables et ne lixivient pas de métaux dans l'environnement. Les mines doivent également assurer la surveillance et le traitement des eaux usées provenant des installations d'entreposage des boues (MELCC, 2009).

2.4 Nutrition azotée des plantes

L'azote fait partie des quatre éléments majeurs C, H, O, et N qui constituent les végétaux, et dont un apport en quantité est essentiel pour leur survie. Les plantes peuvent stocker entre 0,25 et 7,5% de N en termes de pourcentage de matière sèche (Guittonny, 2021). À l'exception de la famille des fabacées (légumineuses) et d'un petit groupe qui peuvent absorber l'azote gazeux (N_2) directement grâce à des micro-organismes symbiotiques, la plupart des plantes absorbent l'azote sous la forme de NO_3^- ou de NH_4^+ dissoute dans la solution du sol au niveau de leurs racines (Hopkins, 2015).

L'absorption du NO_3^- au niveau des racines se fait de manière active grâce à des symporteurs qui sont des protéines transporteuses transmembranaires impliquées dans le transport de NO_3^-/H^+ à travers la membrane cellulaire dans la même direction. Selon le stade de développement de la plante, plusieurs de ces protéines transporteuses favorisent le déplacement de NO_3^- de la membrane plasmique, le tonoplaste des racines et sa répartition entre les différents organes de la plante (Hopkins, 2015). Pour être assimilé par la plante, après son absorption, NO_3^- est réduit en NO_2^- puis en NH_4^+ . L'absorption de NH_4^+ , quant à elle, se fait par les protéines de la famille des transporteurs d'ammonium qui sont des transporteurs spécifiques à NH_4^+ et presque la totalité des NH_4^+ absorbés par les racines sont également assimilés à ce niveau et très peu au niveau des pousses (Hopkins, 2015). L'absorption de NH_4^+ par les plantes dépend du stade de développement des plantes et de la période de l'application de l'engrais, mais des systèmes racinaires bien développés facilitent l'absorption de NH_4^+ par les plantes et permettent une croissance optimale de ces dernières (Freney et al., 1983). Peu importe la forme d'absorption de N par la plante, il va être converti en acides aminés qui vont s'accumuler dans les racines, les feuilles et les autres zones de croissance de la plante pour synthétiser les protéines. Une grande portion de cet azote se retrouve dans les protéines des feuilles qui vont former les enzymes impliquées dans la photosynthèse (Hopkins, 2015). Une bonne compréhension de la nutrition azotée et de son influence sur la croissance des plantes permettra une meilleure chance de succès de la végétalisation en contexte minier où les sols sont pauvres en cet élément essentiel.

2.5 Végétalisation en contexte minier

2.5.1 Caractéristiques des résidus miniers

Au cours de l'exploitation des mines de métaux des roches dures, plusieurs types de rejets miniers solides sont générés. Ces rejets comprennent : les rejets d'exploitation tels que les morts-terrains, les particules plus grossières telles que les stériles, mais aussi les rejets de traitement plus fins tels que les boues de traitement des eaux et les rejets de concentrateur ou résidus miniers (ou rejets de l'usine) (Lottermoser, 2010). Ces résidus miniers sont des technosols appelés aussi sols de mine ou sols urbains dont la formation et les propriétés sont liées à des processus technologiques (IUSS Working Group WRB, 2015). Ces sols proviennent des processus de broyage et de traitement chimique du minerai en vue de l'extraction des minéraux ou métaux à valeur économique (Edraki et al., 2014; Matinde et al., 2018). Dans le cas des résidus miniers de roche dure, il s'agit de

matériaux généralement limoneux dont la taille des particules est comprise entre 2 et 80 μm qui peut être classée, selon le système de classification USCS, en tant que limon non plastique (ML) pour la fraction plus fine ou de sable silteux (SM) pour la fraction plus grossière (Bussière, 2007). La k_{sat} mesurée au laboratoire varie entre 1×10^{-4} et 1×10^{-6} cm/s pour la fraction plus fine (ML) et 1×10^{-2} et 1×10^{-4} cm/s pour celle plus grossière (SM) (Bussière, 2007). Dans le cas des résidus de mine d'or comme les résidus Goldex, les analyses ont montré qu'ils contenaient une teneur en soufre total de 0,3 % et 7,2 % de calcite, et ont été considérés comme non générateurs de drainage minier acide (DMA) (Ethier et al., 2018). La granulométrie de ces résidus est constituée de 27 % de particules de taille silteuse et plus fine ($< 8 \times 10^{-2}$ mm) et de 73 % de particules de taille sableuse (8×10^{-2} à 2 mm), ainsi qu'un k_{sat} de $9,6 \times 10^{-4}$ cm/s (Rey et al., 2020).

2.5.1.1 Contraintes liées à l'utilisation des résidus miniers

Les contraintes liées à la végétalisation sur des résidus miniers, dans le cas où les rejets n'ont pas de problèmes d'acidité ou d'alcalinité majeure, sont à la fois physiques, chimiques et biologiques. Du point de vue physique, les résidus miniers peuvent avoir une densité apparente élevée due au compactage des résidus. Des valeurs de densité apparente entre 1,66 et 2,06 g/cm³ pour des résidus miniers en Suède ont été rapportées (Bhanbhro et al., 2013). La conductivité hydraulique est généralement faible, entre 1×10^{-4} et 1×10^{-7} cm/s pour les grains fins non perturbés (Bussière, 2007), ou des problèmes d'instabilité liés à l'érosion éolienne ou hydrique (Guittonny, 2021). Du point de vue chimique, les résidus miniers sont des sols généralement pauvres en éléments nutritifs tels que le N et le P qui sont essentiels au développement des plantes, mais également en matière organique et en minéraux argileux essentiels pour les échanges cationiques, le stockage et la disponibilité des éléments minéraux (Tordoff et al., 2000). Ces résidus fins ont une grande capacité de rétention en eau, mais leur faible capacité de drainage peut limiter l'oxygène disponible pour la respiration racinaire, alors qu'une concentration de 1-2 % est nécessaire au niveau de la zone racinaire (Guittonny, 2021). Du point de vue biologique, la pauvreté des résidus en matière organique entraîne l'absence d'animaux comme des vers de terre, termites, et autres invertébrés broyeurs capables de modifier les propriétés du sol, mais également des micro-organismes bénéfiques au sol (Chapin et al., 2012). À défaut de cette microflore dans les résidus miniers, le cycle du carbone et des nutriments est très lent (Tordoff et al., 2000). Ces sols, contrairement aux autres sols, n'ont pas de réserve de graines et les sources de propagules peuvent se trouver très loin du site. Ainsi, ces

conditions ne favorisent pas la recolonisation par les plantes de ces sols aux ressources limitées (Guitttonny, 2021).

2.5.2 Techniques standards de végétalisation minière

La restauration d'écosystème perturbé par les activités humaines se fait soit par un processus de végétalisation passive où une succession végétale primaire plus lente prend place, soit par le biais d'une végétalisation active au moyen d'intervention humaine afin d'accélérer et d'influencer ce processus (Bradshaw, 1983; Holl et Aide, 2011). La végétalisation passive est peu compatible avec la lutte contre l'érosion exigée dans la réglementation québécoise et l'aspect visuel acceptable en lien avec le milieu environnant, car les plantes mettent du temps à s'installer (MERN, 2022).

Les approches généralement utilisées pour la revégétalisation des résidus sont l'approche adaptative et l'approche améliorative. Pour l'approche adaptative, des plantes adaptées aux différentes contraintes sont utilisées directement sur les résidus. Pour l'approche améliorative, des plantes plus exigeantes, comme les arbres par exemple, sont utilisées sur les résidus après diminution de leurs contraintes à l'établissement des plantes avec l'ajout de matière organique ou d'un recouvrement par un matériau approprié (Guitttonny, 2021). Dans le cas de sites miniers où les résidus ne présentent pas de problèmes d'acidité ou d'alcalinité majeure et où les concentrations en métaux disponibles sont assez faibles et n'entraînent pas de phytotoxicité, un ensemencement direct avec des plantes herbacées agronomiques associé à de la fertilisation azotée est une option technique de revégétalisation très économique (Guitttonny, 2021; Tordoff et al., 2000). Un mélange contenant des graminées et des légumineuses pérennes, et une plante abri, généralement une céréale annuelle, ayant pour rôle de protéger les autres plantes du mélange est privilégié pour cet ensemencement de plantes herbacées agronomiques (Guitttonny, 2021). L'ensemencement des résidus peut se faire à une densité de 50 kg/ha avec un mélange contenant des graminées telles que le Pâture des prés (*Poa pratensis*) ou l'Agrostide scabre (*Agrostis scabra*) et des légumineuses, telles que le lotier corniculé (*Lotus corniculatus*) et le trèfle blanc (*Trifolium repens*) (Gagnon, 2018; Tordoff et al., 2000). Les légumineuses permettront de fournir de l'azote aux graminées par fixation de N atmosphérique (Tordoff et al., 2000). Les légumineuses mettent, cependant, plus de temps à s'installer sur les résidus que les graminées. La persistance de ces légumineuses favorisera le succès de la végétalisation sur les résidus miniers (Skousen et Zipper, 2010). La réserve d'azote total visée dans le sol est de 1000 kg/ha, mais le faible taux de décomposition engendre une

consommation annuelle d'azote/fertilisation de 50-100 kg/ha pour les écosystèmes tempérés, et celle-ci est plus élevée en climats plus froids (Guitttonny, 2021). Il est donc souvent nécessaire d'apporter de l'azote par fertilisation ou par amendement pour faciliter l'installation des graminées.

2.5.3 Les amendements et les engrais

Une amélioration des propriétés physico-chimiques des sols par l'ajout d'amendements peut faciliter la croissance des plantes (Aksakal et al., 2012). Deux types d'amendement sont généralement utilisés : organiques et minéraux. Des applications de fertilisants sont également recommandées pour apporter les éléments nutritifs déficients dans le cadre de la restauration des sites miniers (Burger et Zipper, 2002).

2.5.3.1 Utilisation des biosolides comme amendements

Les amendements organiques comme les biosolides améliorent la fertilité des sols, et leur utilisation à long terme contribue à l'évolution de la structure du sol en augmentant le carbone organique dans le sol (Diacono et Montemurro, 2010). Les biosolides sont des biomasses issues du traitement biologique des eaux usées qui ont été traitées afin de permettre leurs gestion et utilisation de façon sécuritaire à diverses fins comme les amendements (Wijesekara et al., 2016). En végétalisation minière, plusieurs types de biosolides ont été utilisés incluant ceux papetiers, municipaux, etc. En restauration minière, l'utilisation de biosolides comme amendements sur les résidus miniers a généralement trois fonctions principales : l'amélioration des propriétés physico-chimiques, la libération lente de nutriments essentiels aux végétaux et la réduction de la phytotoxicité par la complexation des métaux (Tordoff et al., 2000). Une étude en serre a montré qu'un amendement de 56 Mg/ha de biosolides papetiers avait diminué la densité apparente de 1,34 g/cm³ à 1,1 g/cm³ et la conductivité électrique de 379 mS/m à 345 mS/m et augmenté le carbone organique de 0,32 % à 1,12 %, en plus de l'augmentation de la biomasse aérienne et souterraine des plants de *Medicago sativa*, *Festuca rubra*, et *Agropyron trachycaulum* (Green et Renault, 2008). Des études in situ sur des résidus amendés avec 100 t/ha en masse sèche de biosolides papetiers ont montré une augmentation de la CEC et de la concentration des éléments comme K, Mg, Al, Mn, Fe et N. Le mélange de plantes herbacées a eu aussi des effets bénéfiques sur la fertilité générale des sols en général après la première saison de croissance de trois espèces ligneuses et de deux mélanges de plantes herbacées (Gagnon, 2018). Un apport massique de 1,7 % et de 5 % de biosolides municipaux à des résidus miniers a permis, respectivement, une

augmentation de la CEC de moins de 5 cmol(+)/kg à une moyenne de 5,3 et 7,6 cmol(+)/kg, de k_{sat} de $0,67 \times 10^{-4}$ cm/s à $1,71 \times 10^{-4}$ cm/s et $2,23 \times 10^{-4}$ cm/s, et aussi une augmentation de la biomasse du saule (*Salix pentandra*), du peuplier (*Populus deltoids* – *Populus* × *nigra*, DN34) et du miscanthus (*Miscanthus* × *giganteus*) de 2,9, 3,8 et 8,4 fois comparées aux témoins sans amendement (Al-Lami et al., 2019). Les essais sur des résidus d’une mine de fer amendés avec des doses de 0-100 t/ha de biosolides et de biosolides mélangés avec de la terre végétale ont relevé une amélioration significative de la fertilité des résidus. En effet, ces biosolides ont amélioré les propriétés physico-chimiques du sol en augmentant des paramètres comme la quantité de matière organique dans le sol, la concentration des ions NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , et PO_4^{3-} et la CEC (Cele et Maboeta, 2016). Les analyses comparatives de plusieurs parcelles de résidus miniers 16 ans après des amendements organiques, entre autres avec des doses de 22 à 122 Mg/ha de biosolides, a montré : i) une baisse de densité relative de 1,24 à 1,09 g/cm³ pour la fraction fine et de 1,51 à 1,27 g/cm³ pour l’ensemble du sol, ii) une porosité totale entre 57 et 59 %, iii) une augmentation de la CEC de 7 à 15,7 cmol(+)/kg à travers les traitements, et du P pouvant être extrait passant de 56 Mg/ha à 112 Mg/ha (Bendfeldt et al., 2001).

2.5.3.2 Utilisation des zéolites comme amendements

Les amendements minéraux tels que la chaux, les cendres de bois, les zéolites peuvent améliorer les propriétés physico-chimiques des sols et faciliter la création de conditions de vie plus propices pour le développement des organismes, incluant les racines des plantes. À l’inverse de ces autres amendements inorganiques, les effets des zéolites semblent être plus durables, ce qui permet de maintenir des éléments nutritifs nécessaires au niveau de la zone racinaire de la plante (Polat et al., 2004). Les zéolites sont utilisées pour améliorer les propriétés physico-chimiques des sols et influencent l’utilisation des engrais.

2.5.3.2.1 Amélioration des propriétés physico-chimiques du sol

Les propriétés du sol qui peuvent être changées par l’apport de zéolite sont par exemple le pH, la porosité, la k_{sat} , et la densité. L’impact que peuvent avoir les zéolites quand elles sont utilisées comme amendements pour améliorer les propriétés physico-chimiques des sols est variable et dépend de divers facteurs incluant le type de sol, la taille et la densité des particules de zéolites utilisées, et la dose (Nakhli et al., 2017). Quelques gammes de doses de zéolites utilisées en l’agriculture sont présentées dans le tableau 2.5. Il a été montré que le caractère légèrement alcalin

des zéolites fait que lorsqu'elles sont mélangées avec des fertilisants, elles peuvent contribuer à tamponner le pH du sol (Polat et al., 2004). L'effet des zéolites sur la capacité de rétention d'eau, de drainage et d'aération du sol amendé est cependant influencé par la texture du sol (Huang et Petrovic, 1994). L'amendement d'un sol sableux avec de la clinoptilolite a permis de diminuer la densité apparente qui est passée de $1,48 \text{ g/cm}^3$ pour du sable non amendé à des valeurs entre $1,37$ et $1,42 \text{ g/cm}^3$ pour le sable amendé (Huang et Petrovic, 1994). De plus, dans cette dernière étude, il a été observé que la k_{sat} de ce sol avait diminué de $1,08 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ à $8,33 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ avec un ajout de 10 % massique pour des particules de zéolites de taille inférieure à 0,047 mm, mais que des valeurs de k_{sat} de $1,33 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ étaient obtenues pour des particules de tailles supérieures à 0,25 mm. L'utilisation de clinoptilolite saturée en ammonium de tailles inférieures à 0,25 mm et supérieures 2 mm à des doses de 112, 224 ou 336 kg N/ha pouvait réduire la lixiviation de N à moins de 5 %, tout en favorisant la croissance d'une culture de maïs doux de variété « *Incredible* » sur du sable limoneux. De plus, des taux d'assimilation de 83,8 kg N/ha et de 20,9 kg N/ha ont été observé pour les tiges et les racines, respectivement, pour des tailles des zéolites inférieures à 0,25 mm comparé à 69,9 et 17,5 kg N/ha pour des tailles comprises 0,25 et 2 mm (Perrin et al., 1998).

Grâce à leur structure poreuse, les zéolites peuvent maintenir le sol aéré et humide de manière prolongée (Polat et al., 2004). En région humide, l'utilisation de particules de taille supérieure à 0,25 mm doit être envisagée pour un bon drainage et une bonne aération des sols afin d'avoir une zone racinaire fonctionnelle (Huang et Petrovic, 1994). L'ajout de 10 % par volume de clinoptilolite à un sol sableux a permis de diminuer la densité apparente de $1,66$ à $1,60 \text{ g/cm}^3$, mais d'augmenter la porosité de 0,413 à 0,437 et la CEC de 0,8 meq/100 g à 1,6 meq/100 g (Bigelow et al., 2001). L'ajout de 6,7 ; 13,4 et 20,2 Mg/ha de clinoptilolite (de taille 0,85 à 1,2 mm) à un sol limoneux favoriserait une augmentation de la CEC de 13,3 meq/100 g, 13,7 meq/100 g et 14,2 meq/100 g comparée à 12,8 meq/100 g comme valeur initiale de ce sol (Ippolito et al., 2011).

2.5.3.2.2 Amélioration de l'utilisation des engrais

Les zéolites peuvent retenir les éléments nutritifs importants dans la zone racinaire pour être libérés progressivement dans la solution du sol. Ces éléments nutritifs comme le N, le K, le Ca, le Mg et les microéléments peuvent alors être absorbés par la plante (Polat et al., 2004). Ainsi, les zéolites faciliteraient une meilleure valorisation des engrais appliqués, et permettraient une augmentation du

rendement de 20 % et une amélioration de la qualité des produits avec une augmentation de 5 % du rendement en matière sèche du maïs (Bernardi et al., 2013). Des amendements de zéolites ont réduit la biodisponibilité du Cu et du Zn dans un champ de riz, mais également la disponibilité d'éléments nutritifs comme le N par sorption sur la zéolite (Lee et al., 2019).

Les zéolites servent également comme sources d'éléments nutritifs à libération lente lorsqu'elles sont enrichies préalablement en nutriments (N, P, K) nécessaires à une bonne croissance des plantes (Bernardi et al., 2013). Lorsque les zéolites sont riches en éléments nutritifs, leurs performances peuvent être similaires aux engrais commerciaux en termes de croissance des plantes. L'utilisation de zéolites comme fertilisants à libération lente dans une culture d'épinards a permis une augmentation du rendement comparativement à un engrais commercial (Li et al. (2013). La croissance du maïs dans une culture en serre était similaire avec l'utilisation d'engrais commercial N et K et de la clinoptilolite saturée en NH_4^+ (2 % N), K^+ (5 % de K) ou co-saturée en NH_4^+ et K^+ , (1 % respectivement de N et de K) (Eslami et al., 2019). L'amendement de deux sols, l'un argileux et l'autre sableux, avec de la clinoptilolite enrichie en PO_4^{3-} au phosphate et en NH_4^+ a favorisé une augmentation de plus de 50 % de la biomasse et une augmentation en NH_4^+ et en P dans les tissus du tournesol (*Helianthus annuus*) durant les premiers stades de croissance (Guaya et al., 2020). De plus, les analyses post-tests de ces sols ont révélé que ces derniers contenaient assez de nitrate, d'ammonium et de phosphore inorganique pour un deuxième cycle de culture. Les zéolites servent particulièrement au captage, au stockage et à la libération lente de l'azote en agriculture (Ramesh et Reddy, 2011). De plus, elles sont capables de réduire les pertes d'azote dans l'environnement par leur capacité de sorber le NH_4^+ provenant des composts, des déjections animales ou des engrais contenant du NH_4^+ (Ramesh et Reddy, 2011). L'amendement d'un sol sableux avec la clinoptilolite a empêché la nitrification de NH_4^+ dans ce sol (Ippolito et al., 2011). L'ajout de zéolite permettrait de réduire de 8 % les pertes d'azote par volatilisation de NH_3 (Bernardi et al., 2013). Ainsi, un amendement de zéolites de granulométrie supérieure à 0,25 mm à une dose de 20,2 Mg/ha pourrait améliorer les propriétés physico-chimiques des résidus miniers silteux, la survie et la biomasse de la végétation.

Tableau 2.5 Doses de zéolites utilisées en agriculture

Zéolite				Type de sol	Références
Type	Granulométrie (mm)	Doses (%)	Doses (Mg/ha)		
Clinoptilolite	<0,047 0,047-0,105 0,105-0,25 0,25-0,5 0,5-1 ; >1	5 et 10 (massique)	-	Sable	(Huang et Petrovic, 1994)
Clinoptilolite	-	10 (volumique)	-	Sable	(Bigelow et al., 2001)
Clinoptilolite	0,85-1,2	-	6,7 ; 13,4 20,2 ; 44,8	Silt grossier	(Ippolito et al., 2011)
Clinoptilolite et écolite	-	15 (volumique)	-	-	(Githinji et al., 2011)
Stilbite	0,37- 0,295	3,33 ; 6,67 10 (massique)	-	Sable	(Bernardi et al., 2013)

2.5.3.3 Utilisation des engrais en végétalisation minière

En végétalisation minière, l'utilisation des amendements et des engrais est une pratique courante. Dans le cadre du suivi agronomique de la végétalisation, le guide de restauration des sites miniers au Québec demande aux minières de préciser par exemple la surface qui sera fertilisée, quel type de fertilisant sera utilisé et la fréquence d'utilisation du fertilisant (MERN, 2022). Des doses d'engrais sont généralement appliquées seules ou elles accompagnent des amendements afin de fournir des éléments indispensables qui sont déficients dans le sol. Dans l'établissement de *Calluna vulgaris* et *Erica cinera* avec et sans *Agrostis tenuis*, sur des rejets miniers chinois et sableux, un taux d'application de 300 kg/ha d'un engrais complet avec 17 % de N, 17 % de P₂O₅ et 17 % de K₂O a été utilisé (Gilham et Putwain, 1982 tel que rapporté par Bradshaw, 1983). Le P est un élément essentiel pour chacune des phases de croissance de la cellule vivante dans le cycle

de vie des plantes et participe dans les réactions de respiration (Hopkins, 2015). De plus, il est le principal composant de l'adénosine diphosphate et triphosphate (ADP et ATP) qui sont essentiels dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique (Hopkins, 2015). Les plantes ont la capacité d'adapter leurs structures racinaires aux conditions environnementales. Quand le P est limitant dans un milieu, les plantes favorisent la croissance des racines latérales, le développement des poils racinaires et la formation de racines en grappe pour faciliter l'absorption du P (Niu et al., 2013). Une application initiale d'engrais riche en P peut être utilisée pour favoriser la croissance des légumineuses sur une couverture inerte semée avec un mélange d'herbacées afin d'assurer le succès de la végétation (Tordoff et al., 2000). Des taux d'application de 168, 147 et 137 kg/ha de N, P et K ont été utilisés sur des parcelles témoins et de sol natif afin de comparer leur apport à celui de la matière organique provenant de biosolides municipaux (Bendfeldt et al., 2001). Une étude en serres sur des résidus miniers aurifères à pH neutre a montré qu'un amendement de biosolides papetiers et d'engrais complet (20-20-20/N-P-K) appliqué à un taux de 141 kg/ha a favorisé une augmentation de la biomasse des tiges et des racines de *M. sativa* de 20 à 30 fois (Green et Renault, 2008). Dans des expériences en serre sur des résidus non générateurs d'acide avec un mélange d'herbacées agronomiques, l'utilisation de 1 g d'engrais granulaire de démarrage contenant 9 %, 28 % et 9 % de N, P et K dans une expérience en pots contenant chacun 2,6 kg de résidus miniers silteux a été rapporté (Guillon-Larchevêque et al., 2016). Ensuite, dans la même étude, un taux d'application d'engrais à 8 % de N, 32 % de P et 16 % de K (mono et diphosphates d'ammonium et chlorure de potassium) a été appliqué en plein champ à une dose de 750 kg/ha. Le Tableau 2.6 présente les doses d'application d'engrais recommandées dans le cadre de la végétalisation des sites avec des plantes herbacées agricoles.

Tableau 2.6 Doses d'engrais à utiliser en restauration minière (adapté de Burger et Zipper, 2002)

Engrais	Dose (kg/ha)
Azote (N)	56-84
Phosphore sous forme de P	90-112
Phosphore sous forme de P ₂ O ₅	202-258

2.5.4 Toxicité et risques environnementaux

2.5.4.1 Risques liés à l'utilisation des biosolides

L'utilisation des amendements organiques tels que les biosolides peut améliorer les propriétés physico-chimiques des sols miniers, principalement grâce à la grande quantité de matière organique apportée aux résidus miniers qui en sont initialement dépourvus (Wijesekara et al., 2016). Cependant, l'utilisation de biosolides comme amendements pour la végétalisation des sites miniers présente certains risques environnementaux tels que la lixiviation de N, de P, de métaux, d'agents pathogènes et de contaminants émergents (Wijesekara et al., 2016). Les amendements organiques tels que les composts frais et les biosolides sur les résidus miniers peuvent favoriser la mobilité des métaux et leur transfert dans l'eau interstitielle, où ils sont susceptibles d'être absorbés par les racines et transférés aux parties aériennes des plantes (Rakotonimaro et al., 2018). Les amendements de 0-100 t/ha de biosolides municipaux sur des résidus miniers ont favorisé une augmentation de la concentration des métaux lourds tels que le Cu, Zn, Cd, Hg, et Pb dans le mélange (Cele et Maboeta, 2016). Cependant, ces concentrations n'avaient pas dépassé le seuil pour ces métaux dans des sols non contaminés situés à proximité du site. Considérant qu'une seule application de biosolides a augmenté les concentrations dans les résidus de Zn et Cu de 7,6 à 84 mg/kg et de 17 à 50 mg/kg respectivement, cela pourrait compromettre les objectifs globaux de restauration minière. Des apports répétés de biosolides pourraient avoir des effets indésirables tels que la détérioration de la qualité de l'eau en aval ou engendrer une accumulation des métaux et leurs transferts des plantes à la chaîne alimentaire (Chang et Page, 2000). Les réglementations existantes aux États-Unis, en Australie et en Europe sur l'utilisation des biosolides mettent davantage l'accent sur l'accumulation des métaux dans les sols que sur des aspects comme les pathogènes, les contaminants émergents et les nanomatériaux réactifs (Wijesekara et al., 2016). Le Tableau 2.7 montre les concentrations moyennes et les normes canadiennes pour l'utilisation de biosolides contenant de faibles concentrations en métaux comme amendements dans la végétalisation des sites miniers (CCME, 2012). Il a été montré que 17 ans après l'utilisation d'une seule dose de biosolides entre 150-200 Mg/ha sur des résidus miniers, les effets améliorants ont perduré sans que les concentrations en métal ne dépassent les recommandations du CCME (Harris et al., 2021).

Tableau 2.7 Comparaison des concentrations en éléments métalliques de biosolides municipaux de 35 stations mécanisées situées au Québec et limites admissibles selon la norme nationale du Canada (adapté de CCME, 2012)

Type de Biosolides	Concentration moyenne en éléments métalliques en mg/kg										
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
Boues municipales déshydratées	3,8	1,3	6,5	33	402	0,7	5,4	25	28	1,8	398
Norme canadienne	41	15	150	1000	500	4	20	180	300	25	1850

Le Guide sur l'utilisation de matières résiduelles fertilisantes (MRF) pour la restauration de la couverture végétale de lieux dégradés du Québec limite l'application de leurs applications à une dose de 22 Mg/ha répartie sur 5 ans ou 4,4 Mg/ha par an (MELCC, 2005). L'utilisation de biosolides issus du traitement biologique des eaux minières pourrait améliorer les propriétés physico-chimiques et faciliter la végétalisation de résidus miniers non générateurs de DMA comme les résidus Goldex. Il faut mentionner que nous n'avons pas retrouvé d'études présentant les caractéristiques agronomiques et de contamination pour les biosolides issus du traitement biologique des eaux minières tels que les procédés MBBR lorsqu'elles sont appliquées comme amendements.

2.5.4.2 Risques liés à l'utilisation des zéolites

Les amendements zéolitiques peuvent améliorer directement ou indirectement les propriétés physico-chimiques et biologiques et modifier la répartition des éléments nutritifs dans les sols (Nakhli et al., 2017). Plusieurs études ont montré que l'ajout de zéolites seules ou de zéolites riches en NH_4^+ permet de réduire la lixiviation de N et de favoriser l'absorption de N par les plantes (Eslami et al., 2018; Guaya et al., 2017; Perrin, 1997). Grâce à leurs grandes capacités d'échange cationique, les zéolites sont également utilisées comme amendements afin d'immobiliser les éléments métalliques dans les sols contaminés. Une augmentation de la proportion de clinoptilolite de 25 à 75 % massique dans du sable limoneux avait permis la diminution des concentrations en soufre, en cyanure et en fer de 10,41 mg/L à des valeurs

inférieures à 0,07 mg/L et avait aussi facilité le traitement d'un pour avoir un eau traitée avec un pH autour de 7 (Rey et al., 2021). L'utilisation d'un mélange de compost et de zéolite comme amendement a également permis d'augmenter le pH des résidus miniers de 3 jusqu'à 8,1 et a favorisé l'immobilisation in situ d'éléments métalliques tels que le Zn, le Mn, le Fe, le Cd et l'Al dans des résidus contaminés (Hwang et Neculita, 2013). En dépit des divers avantages qu'offre leur utilisation comme amendement, les risques environnementaux liés à leur utilisation ne doivent pas être négligés. Des réserves ont été exprimées quant à la stabilité et l'efficacité à long terme de l'ajout de zéolites à des sols (Belviso, 2020). De plus, cette dernière étude souligne le manque d'études quant à l'effet négatif que pourrait avoir l'utilisation à long terme de zéolites naturelles sur le pH du sol ou la possibilité de libération de grandes concentrations d'ions comme le Na^+ via l'échange cationique. L'ajout de zéolites naturelles à des sols contaminés au Cd, Ni, Pb et Zn a réduit leur mobilité, biodisponibilité et bioaccessibilité vis-à-vis d'une culture de ray-grass (*Lolium multiflorum L.*) (Contin et al., 2019). Les mécanismes principaux de fixation des métaux ont d'abord été l'immobilisation favorisée par l'augmentation du pH, l'adsorption sur des oxydes de fer ou manganèse, suivi de l'augmentation de la rétention des cations, et enfin de la complexation organique du Cu. Cependant, les auteurs estiment que d'autres études sont nécessaires afin de tester des paramètres comme le type de zéolites, la taille des particules, le pH et les conditions environnementales, qui pourraient influencer l'immobilisation à long terme des métaux toxiques.

2.6 Résumé des principaux constats et besoins en recherche

L'industrie minière canadienne a besoin de technologies lui permettant de minimiser les coûts de ses opérations de traitement des eaux, qui sont à la fois efficaces dans l'enlèvement de N-NH_3 et adaptées aux contraintes climatiques. Cette revue de littérature a permis de faire une synthèse des différentes technologies biologiques, physiques, chimiques et géochimiques disponibles pour enlever le N-NH_3 en milieu aqueux. Parmi les différentes technologies géochimiques, la sorption de N-NH_3 par des zéolites a été détaillée. De plus, l'utilisation des zéolites en agriculture comme alternative permettant de contourner les problèmes liés au traitement de N-NH_3 après qu'il soit sorbé sur les zéolites a été discutée. Certains aspects ne sont pas encore compris, car les effluents miniers, outre le N-NH_3 , contiennent des métaux comme le cuivre, le nickel, le zinc, etc. Beaucoup de travaux ont montré le potentiel d'utilisation des zéolites en agriculture. Des études ont montré

que l'utilisation des zéolites peut améliorer les propriétés physico-chimiques des sols agricoles, mais à ce jour, selon nos meilleures connaissances, il n'y a pas encore d'études quant à l'amélioration des propriétés physico-chimiques des résidus miniers par des zéolites. D'autres études ont montré que l'ajout de zéolites à un sol peut augmenter le pH du sol, ce qui favorise la sorption des métaux sur la zéolite. Cet ajout de zéolite peut aussi améliorer également la CEC du sol conduisant à l'immobilisation des contaminants. Cependant, dans le cas de cette étude, les métaux peuvent avoir déjà été sorbés sur les zéolites en raison de leur présence dans l'effluent minier lors de l'enlèvement de N-NH_3 . Il est difficile de savoir si les conditions du sol sont susceptibles de favoriser leur libération dans l'environnement ou s'ils seront assimilés par la plante.

Ainsi, des essais en laboratoire sont nécessaires pour conclure quant à l'efficacité de la clinoptilolite conditionnée dans l'enlèvement de N-NH_3 . Des travaux de recherche sont également nécessaires pour évaluer l'efficacité de la clinoptilolite saturée en ammonium et la biomasse issue du traitement biologique de l'azote ammoniacal dans la végétalisation minière et leur impact potentiel sur l'environnement.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente la méthodologie suivie pour le traitement de N-NH_3 à partir d'un effluent minier en mode batch, la valorisation des matières résiduelles issues de ce traitement en végétalisation et l'évaluation de la toxicité liée à leur utilisation. Le dispositif expérimental de récupération des matières résiduelles issues du traitement biologique de N-NH_3 en usine, ainsi que le traitement géochimique de N-NH_3 en laboratoire sont présentés, alors que le potentiel de valorisation des solides issus du traitement de N-NH_3 dans la végétalisation des sites miniers et les risques environnementaux associés sont également abordés. Afin d'éviter des redondances, certaines parties de la méthodologie traitées au Chapitre 4 ne sont pas détaillées dans ce chapitre, cependant la méthodologie simplifiée suivie dans le cadre de ce projet est illustrée par la Figure 3.1.

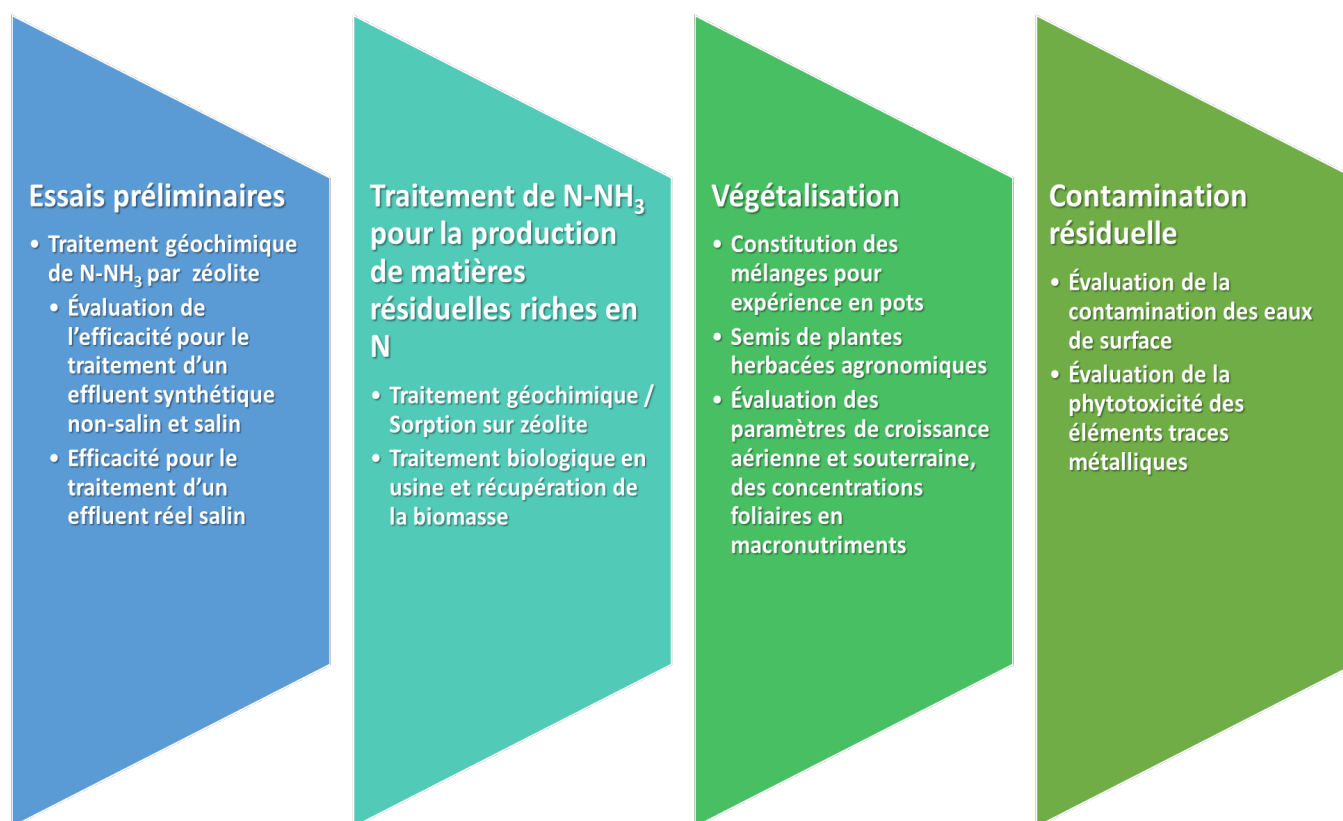


Figure 3.1 Approche méthodologique suivie pour ce projet

3.1 Traitement de N-NH₃

3.1.1 Essais préliminaires

Des essais préliminaires de traitement géochimique ont été réalisés en laboratoire afin de traiter le N-NH₃ présent dans des effluents miniers (Figure 3.2). L'objectif de ces essais en mode de batch ou « lot » était d'évaluer l'efficacité d'une zéolite (la clinoptilolite) à enlever différentes concentrations de N-NH₃ dans des effluents synthétiques ainsi que l'influence de la salinité sur le traitement de N-NH₃ présent dans des effluents miniers (synthétiques et réels).



Figure 3.2 Essais en batch: Effluents synthétiques

3.1.1.1 Traitement des effluents synthétiques salins et non salins

La préparation des effluents synthétiques a été réalisée en diluant du NH₄Cl dans de l'eau distillée désionisée en suivant le protocole de traitement de N-NH₃ préétabli, ensuite le pH a été ajusté à 7 en utilisant une solution de NaOH à 0,1 M. Les essais avec ces effluents synthétiques étaient divisés en deux séries. Les premiers essais consistaient à évaluer l'efficacité et la capacité de sorption de la zéolite non conditionnée et conditionnée avec le chlorure de sodium (Gutiérrez-Segura et al., 2009; Inglezakis et al., 2001), avec agitation de 150 rpm (Gao et al., 2019) et sans agitation pour des concentrations allant de 60 à 300 mg/L de N-NH₃. Cette approche a été choisie, car plusieurs études avaient montré que le conditionnement de la zéolite avec le Na permettait une meilleure efficacité et des sorptions plus élevées par rapport à la zéolite non conditionnée (Inglezakis et al., 2001; Sprynskyy et al., 2005). De plus, la sorption augmenterait avec la quantité de N-NH₃ disponible dans le milieu. Les premiers essais avaient permis de contrôler certains paramètres comme le temps de traitement et une efficacité optimum de la zéolite. Par la suite, la seconde série d'essais visait à évaluer l'impact de la salinité sur l'efficacité et la capacité de sorption de la zéolite. Pour ce faire, des effluents synthétiques salins ont été préparés pour avoir une conductivité

électrique et une concentration en N-NH_3 similaire à l'effluent réel salin dont la concentration en N-NH_3 et la conductivité étaient connues. Pour augmenter la conductivité électrique et la salinité de l'effluent synthétique, nous avons choisi d'augmenter la concentration de Na en ajoutant du NaCl.

3.1.1.2 Traitement des effluents synthétiques et réels salins

Des essais d'une semaine ont été réalisés en tenant compte de la présence ou de l'absence des paramètres de conditionnement de la zéolite et d'agitation du système afin de trouver le meilleur scénario de traitement de N-NH_3 . Des concentrations de 250 et 290 mg/L de N-NH_3 et des conductivités électriques de 41,3 et 47,0 mS/cm ont été, respectivement, testées pour des effluents synthétiques et réels salins. Un échantillon a été analysé toutes les 24 h afin d'évaluer l'efficacité et la capacité de sorption de la zéolite. Les différents traitements géochimiques des effluents synthétiques et réels sont présentés dans le Tableau 3.1.

3.2 Production de matières résiduelles riche en N

Cette section présente le traitement géochimique de N-NH_3 en laboratoire par sorption sur une zéolite et la récupération de la biomasse issue du traitement biologique de N-NH_3 dans une usine de traitement des effluents miniers par la méthode MBBR. Deux figures illustrent les détails de traitement de N-NH_3 pour la production des matières résiduelles riche en N sont présentées en Annexe C.

3.2.1 Traitement biologique

L'effluent final du traitement de N-NH_3 provenait du clarificateur de l'UTFE d'une mine au nord du Canada utilisant le traitement biologique par MBBR a été reçu en mars 2022. Cette usine traite $250 \text{ m}^3/\text{h}$ (Mulligan, 2019) et le débit de purge moyen est de $5 \text{ m}^3/\text{h}$ avec environ 1 % de biomasse. Cet échantillon a été filtré sous vide afin de récupérer de la biomasse MBBR. Cette biomasse a été ensuite séchée à température ambiante jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de variation de masse. Les caractéristiques physico-chimiques de la biomasse MBBR sont présentées au Table 4.1, le protocole et une illustration du processus de récupération sont présentés en Annexe A.3 et Figure C.2.

Tableau 3.1 Caractéristiques des essais de traitabilité géochimiques réalisés, y compris la durée du traitement, et les paramètres analysés pour les effluents synthétiques et réels

Type d'eau	Salinité	Concentration en N-NH ₃ (mg/L)	Forme de la zéolite	Essais batch	Durée de traitement	Paramètres analysés
Essais préliminaires						
Effluent synthétique	Non-salin	50, 180, 260	Préconditionnée, (NaCl, 2 M)	Avec agitation 150 rpm	30 min, 1 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 30 h	Avant et après : pH, CE, N-NH ₃
				Sans agitation		
			Non conditionnée	Avec agitation 150 rpm		
				Sans agitation		
	Salin	260	Préconditionnée, (NaCl, 2 M)	Avec agitation 150 rpm	7 jours	
				Sans agitation		
			Non conditionnée	Avec agitation 150 rpm		
				Sans agitation		
Effluent réel		280	Préconditionnée, (NaCl, 2 M)	Avec agitation 150 rpm		
				Sans agitation		
			Non conditionnée	Avec agitation 150 rpm		
				Sans agitation		
Production de zéolite riche en N-NH ₃						
Effluent synthétique	Salin	250	Non conditionnée	Sans agitation	7 jours	Avant : pH, CE, N-NH ₃ Après: pH, CE, N-NH ₃ , anions, cations
Effluent réel		290				Avant et après : pH, CE, N-NH ₃ , anions, cations

3.2.2 Traitement géochimique

L'effluent synthétique salin a été préparé en suivant les étapes décrites en Annexe A.2 pour avoir une CE et des concentrations en N-NH_3 similaires à l'effluent réel comme dans les essais préliminaires. En se basant sur les essais préliminaires, le traitement par sorption sur la zéolite pour la production de zéolite riche en N-NH_3 a été réalisé avec des zéolites non conditionnées et sans agitation. Un volume de 34 L d'effluent synthétique était reparti dans 2 chaudières de 17 L chacune auxquelles 544 g de zéolite ont été ajoutées pour respecter le ratio de 32 g de zéolite par litre d'effluent (Mazloomi et Jalali, 2016). Le même protocole a été suivi avec l'effluent réel. Tous les jours, les chaudières ont été remuées avec une tige en plastique et les paramètres physico-chimiques incluant le pH, la CE et la concentration en N-NH_3 étaient mesurés. Les paramètres physico-chimiques des effluents ont été analysés avant et après le traitement géochimique avec la zéolite. Les résultats des différents paramètres sont présentés dans le Table 4.2 et discutés dans le Chapitre 4. Après les 7 jours, les zéolites ont été récupérées et séchées à température ambiante, puis stockées pour utilisation subséquente en végétalisation.

3.2.2.4 Caractérisation initiale des matières résiduelles riche en N

Lorsque le traitement et la collecte des matières résiduelles issues du traitement de N-NH_3 étaient terminés. Nous avons procédé au calcul de matières résiduelles riches en N et à la caractérisation de ces matériaux. La quantité de N-NH_3 sorbée sur la zéolite riche N-NH_3 provenant d'une part d'un effluent synthétique, d'autre part d'un effluent réel a été calculée par la formule de la quantité de matière sorbée sur la zéolite qui est mentionnée dans le Chapitre 4. Cependant, pour la biomasse MBBR, un échantillon composite a été envoyé aux laboratoires de Lakehead University pour une caractérisation complète des minéraux (NPK et métaux). Les quantités de ces matériaux utilisés en fonction de leur teneur en azote qu'ils contiennent pour les différents amendements des résidus sont présentées au Table 4.2 et discutées au Chapitre 4.

3.2.3 Végétalisation

Pour pouvoir comparer l'effet des matières résiduelles riches en N comme amendements dans la végétalisation sur des résidus miniers non générateurs d'acide, des résidus non amendés ont été choisis comme témoin négatif, un engrais commercial (NPK) et une terre végétale commerciale (seule) ont été choisis comme témoins positifs. Les différents amendements ont été mélangés pour

atteindre une dose cible de 100 kg/ha d'amendements par an (Bradshaw, 1983), à l'exception des résidus (non amendés) et de la terre végétale. Des échantillons des différents amendements ont été prélevés pour être caractérisés avant le semis. Les résultats des caractérisations sont présentés et discutés au Chapitre 4. La Figure 4.1 présente un résumé de la démarche suivie. De plus, le protocole pour les essais de végétalisation est présenté en Annexe A.4.

3.3.1.1 Viabilité des semences

Avant le semis des graines dans les pots, des tests de germination ont été effectués pendant 1 à 2 semaines. Les graines ont été testées pour évaluer la viabilité des semences pour chaque espèce généralement utilisée pour constituer un mélange B ou de type agronomique comprenant des graines d'avoine (*Avena sativa*), de mélilot (*Melilotus albus M.*) et un mélange de Poacées utilisées pour les gazons incluant Fétuque (*Festuca rubra*), Pâturin des prés (*Poa pratensis L.*), ray-grass (*Lolium perenne*). Le protocole détaillé du test de germination et un tableau des résultats avec les taux de germination de chacun des trois groupes de semences sont présentés en Annexe B.

3.3.1.3 Essai de végétalisation

Le dispositif expérimental utilisé pour ce projet est un bloc aléatoire complet (RCBD) pour les six traitements et l'utilisation de dix (10) répliquas, donc un total de 60 pots (Figure 3.3). Les détails sur les doses utilisées par pot pour les différents amendements, les conditions de cultures, les mesures des paramètres de croissance des plantes sont présentés et discutés au Chapitre 4. La moitié des pots (30) a été sacrifiée à 70 jours et l'autre à 90 jours afin d'évaluer l'effet des traitements sur les plantes et de ne pas perdre des informations sur la croissance comme la surface foliaire. Les résultats et comparaisons des plantes collectées à 70 jours et 90 jours (fin du cycle) sont discutés au Chapitre 5.

3.2.4 Évaluation de la toxicité

L'évaluation de la toxicité visait à la fois les eaux de ruissellement à 14, 28 et 90 jours qui pouvaient ruisseler des différents amendements riches en N (zéolites, biomasse), mais aussi la phytotoxicité de la biomasse foliaire. Une méthodologie détaillée de ces deux aspects est présentée au Chapitre 4 incluant les résultats et leurs discussions. Les résultats des analyses foliaires et des eaux de ruissellement incluant la concentration de tous les éléments sont présentés en Annexe C.



Figure 3.3 Dispositif RCBD utilisée pour les essais de revégétalisation

MT : Résidus miniers non amendés

MF : Résidus miniers amendés avec un fertilisant minéral NPK

MB : Résidus miniers amendés avec de la biomasse MBBR

TV : Terre végétale commerciale

MZS : Résidus miniers amendés avec zéolite riche en azote provenant du traitement d'un effluent synthétique

MZR : Résidus miniers amendés avec zéolite riche en azote provenant du traitement d'un effluent réel

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: VALORIZATION POTENTIAL OF N-RICH ZEOLITE AND MOVING BED BIOFILM REACTOR (MBBR) BIOMASS IN THE REVEGETATION OF NON-ACID-GENERATING GOLD MINE TAILINGS

Ricot Saint-Aimé, Marie Guittonny, and Carmen Mihaela Neculita

Ce chapitre présente l'article qui a été soumis pour publication le 2 avril 2023 à la revue scientifique *Science of the Total Environment*. Il aborde les trois objectifs spécifiques de ce projet qui sont présentés dans l'introduction, à savoir : 1. Évaluer l'efficacité d'une zéolite (la clinoptilolite) dans le traitement de l'azote ammoniacal dans des effluents miniers salins, synthétiques et réels. 2. Comparer les performances de la zéolite riche en ammonium et la biomasse MBBR issue du traitement biologique de l'azote ammoniacal présent dans des effluents miniers comme amendement pour la végétalisation des résidus miniers. 3. Étudier le potentiel de contamination résiduelle de l'eau de ruissellement des résidus amendés, et des plantes, par la zéolite riche en ammonium et la biomasse MBBR issue du traitement des effluents miniers.

Abstract

Treatment of ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) in mine effluents generates N-rich residual materials, such as moving bed biofilm reactor (MBBR) biomass and spent zeolite. Using them as substitutes for mineral fertilizers in revegetation of mine tailings avoids disposal and contributes to a circular economy. The study evaluated the effect of MBBR biomass and N-rich zeolite amendments on above- and below-ground growth and foliar nutrient and trace element concentrations of a legume and several graminoid species grown on non-acid generating gold mine tailings. N-rich zeolite (clinoptilolite) was produced by treating saline (up to 60 mS/cm) synthetic and real mine effluents (250 vs 280 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$). A three-month pot experiment was conducted with a dose of tested amendments equivalent to 100 kg/ha N and compared to unamended tailings (as negative control), tailings with a mineral NPK fertilizer, and a topsoil (as positive controls). Higher foliar N concentrations were found in amended and fertilized tailings vs negative control, but N was less available in the zeolite treatments than in other tailings treatments. For all plant species, the mean leaf area and above-ground, root, and total biomasses were similar in the zeolite-amended tailings to the unamended tailings, while the MBBR biomass amendment resulted in similar above- and

below-ground growth to the NPK fertilized tailings and the commercial topsoil. Trace metal concentrations in water leaching from the amended tailings remained low, but tailings amended with zeolite exported $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations up to 10 times greater ($>200 \text{ mg/L}$) after 28 days compared to all other treatments. Foliar Na concentrations in zeolite mixtures were six to nine times higher than in other treatments. The MBBR biomass is a promising potential amendment for revegetation of mine tailings. However, Se concentrations in plants after MBBR biomass amendment should not be underestimated, while Cr transfer from tailings to plants was observed.

Keywords: ammonia nitrogen, mine water treatment, clinoptilolite, agronomic grasses and legumes, slow-release N fertilization

4.1 Introduction

Ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$), which is introduced to mine water from sources such as explosives and cyanides, is an environmental issue because of its toxicity to aquatic organisms, including fish (Dayeh et al., 2009; US EPA, 2013). Average flow of effluent discharged annually from mining operations varied from 3.7×10^5 to $23 \times 10^6 \text{ m}^3$ with total nitrogen (total N), including $\text{NH}_3\text{-N}$ and nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$), ranging from 4 to 130 mg/L (Jermakka et al., 2015). It can be estimated that each mine removes around 1.85 to 220 Mg of total nitrogen per year, which may be extracted from mine water through treatment before being released into the environment. In the presence of phosphorus, excess $\text{NH}_3\text{-N}$ can also lead to eutrophication of lakes and low-flow natural streams (Dodds et Smith, 2016). Therefore, $\text{NH}_3\text{-N}$ treatment in mine water is required before the treated water is released to the environment. Biological treatment of $\text{NH}_3\text{-N}$ is a convenient option because it does not generate toxic by-products, is effective, economical, and energy efficient, and allows for the final degradation of other contaminants (Hoang et al., 2014). One biological process often used for $\text{NH}_3\text{-N}$ treatment, including in cold climates, is the moving bed biofilm reactor (MBBR) (Dale et al., 2015; Hoang et al., 2014). Several other geochemical treatment processes for $\text{NH}_3\text{-N}$ in mine water are also available, including the use of zeolite (Wagner et al., 2002). However, both biological and geochemical treatment processes generate N-rich residual materials (MBBR biomass and N-rich zeolite) that require subsequent treatment (for ammonia desorption) or responsible management, such as proper storage on the mine site or off-site in a landfill. Nitrogen is an essential nutrient for plant growth and it is the most limiting nutrient for plant growth in mineral substrates supporting primary plant succession like mine tailings soil organic matter

(SOM) (Chapin et al., 2012). Tailings are soils poor in nutrients such as N and P that are essential for plant development, but also in organic matter and clay minerals that are essential for cation exchange, storage, and availability of mineral elements (Tordoff et al., 2000). Direct seeding of agronomic herbaceous plants (as mixtures of Poaceae and Fabaceae) associated with nitrogen fertilization is generally considered a viable and economical revegetation option for non-contaminated mine tailings with low concentrations in metals that would not cause phytotoxicity (Guittonny, 2021; Tordoff et al., 2000). This fertilization often implies fast-release commercial mineral fertilizers providing N as nitrate (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), or urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Most plants absorb N in the form NH_4^+ or NO_3^- through their root systems, apart from a small group of plants, including legumes (i.e., Fabaceae), that can absorb nitrogen gas (N_2) through symbiotic microorganisms (Hopkins, 2015). The roots of Poaceae and Fabaceae are primarily used to colonize and reduce tailings erosion and stabilize the land (Burger (Burger et Zipper, 2002) while Fabaceae increase soil nitrogen for plant succession (Bradshaw, 1983).

Nutrient-enriched zeolite have been used in agriculture as soil fertilizer to provide an eco-friendly slow-release source of nutrients (Bernardi et al., 2013; Guaya et al., 2020) because it reduces leaching relative to commercial fertilizers (Eslami et al., 2018; Guaya et al., 2017; Perrin et al., 1998). Natural zeolite has also been used as an efficient amendment for the immobilization of metals in severely weathered acid-generating mine tailings (Hwang et Neculita, 2013) and metal treatment in acid-generating mine tailings from an abandoned gold mine (Rey et al., 2021).

Organic amendments (compost, biosolids, manures, biochar, slurries, peat) have been used to improve the physicochemical characteristics of mine tailings prior to revegetation, but the use of MBBR biomass was sparingly explored. Among the tested amendments, sewage sludge biosolids, food wastes, sanitary wastes, and anaerobic digestate were reported to contain a more balanced source of nutrients to provide N, P, K, and organic-C than the other organic amendments (Harris et al., 2021; Rakotonimaro et al., 2018). While organic amendments may favor the establishment of plants in mine tailings, the risk of trace metals leaching due to runoff and erosion should not be underestimated (Schwab et al., 2007). Moreover, possible transfer of trace metals to plants and associated food webs needs to be verified (Evanylo et al., 2005). Because metal mobility is pH dependent, some elements (Fe, Cu, Zn, and Ni) have greater mobility at low soil pH, while others (As, Sb, Se, and Mo) are more mobile at near-neutral soil pH (Lindsay et al., 2015).

A recently proposed approach would be to use the N-rich residual materials as an alternative to mineral fertilizers for mine site revegetation. This could be integrated into one of the circular economy approaches by favoring the repurposing of mining areas at low cost (Kinnunen et al., 2022) or in a strategy to valorize residual materials from mine water treatment (Tayebi-Khorami et al., 2019). In this sense, N-rich residual biochar pellets, after the treatment of synthetic mine water, were proposed as an alternative to mineral fertilizers for mine site revegetation (Robert et Braghiroli, 2022).

Previously, the use of amendments could improve the physicochemical properties of soils and favor plant growth (Aksakal et al., 2012; Burger et Zipper, 2002). However, to the best of the authors' knowledge, to date no attempts have been documented for the potential valorization of N-rich zeolite and MBBR biomass in the revegetation of non-acid generating gold mine tailings. In the case of the present study, metals may have been sorbed onto the zeolite and the MBBR biomass due to their presence in the mine effluent during N-NH₃ removal. These metals could potentially be released into the environment or taken up by plants after amendment in soils.

In this context, the aim of the present study was to conduct a laboratory pot experiment to comparatively evaluate the effect of a mineral NPK fertilizer, MBBR biomass, and N-rich zeolite on above- and below-ground growth and foliar nutrient concentrations of a legume and several graminoid (i.e., Poaceae) species grown on non-acid generating gold mine tailings that comply with the regulatory thresholds for trace metal elements. N-rich zeolite and MBBR biomass obtained from gold mine effluent treatment could contain salinity and trace metals. An environmental assessment was thus also conducted to evaluate potential contamination resulting from surface runoff and phytoaccumulation of trace elements from the N-rich zeolite and MBBR biomass, even if it is expected that the total concentrations in the amended tailings will remain low.

The hypotheses of the study were as follows: 1) the use of N-rich amendments will increase the above- and below-ground biomass of Poaceae; 2) foliar N concentrations will be high in Fabaceae regardless of amendments; and 3) due to the slow release of N, N leaching will be reduced in the N-rich zeolite amendment compared to the commercial fertilizer or MBBR biomass amendments.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Substrates and amendments/fertilizers

The study was conducted with the following solid materials: zeolite (clinoptilolite), MBBR biomass, gold mine tailings (Goldex tailings), commercial topsoil, and a commercial NPK fertilizer. Samples of tailings were collected (November 2021) from experimental cells at a gold mine tailings facility using a mechanical shovel and transported in buckets to the laboratory for the pot experiments. The measured bulk density of the tailings was 1.65 g/cm^3 . In the cells, the tailings had a relatively homogeneous granulometric fraction composed mostly of silt-sized particles (2 to $80 \text{ }\mu\text{m}$), with D_{10} varying between $3.2\text{--}4.9 \text{ }\mu\text{m}$ and D_{60} between $39\text{--}74 \text{ }\mu\text{m}$ being the sizes corresponding respectively to 10% and 60% of grain particles passing through sieves. The uniformity coefficient of the tailings ($C_U = D_{60}/D_{10}$) varied between 12–15, indicating a spread of the particle size (Arabyarmohammadi et al., 2023). The total sulfur content was low (around 0.1%), consistent with previously reported results (Rey et al., 2020) and characteristic of desulfurized tailings. Chemical and mineralogical characterization of the same material showed 4.2% Ca with 7.2% in the form of calcite, which would have the potential to neutralize acidity (Ethier et al., 2018). The pH of the tailings was slightly alkaline (8.1–8.3). The topsoil used in the present study was an all-purpose commercial three-way mix soil, which included black soil, compost, and peat moss, sold in bags ideal for gardens, lawn, and planting from Expert Gardener (Canada). The topsoil had a pH between 5.7 and 5.9. The commercial fertilizer was a sod and seed fertilizer (12-24-6) from Botanix (Canada) with 12% total N in the form of a slow-release N from polymer-coated and sulfur-coated urea, 24% available phosphates (P_2O_5), 6% soluble potash (K_2O), 2% Mg, and 1% S. The MBBR biomass came from the daily purge of a sludge clarifier in a final stage of a mine water treatment plant with solid concentrations of about 1% (10 g of dry matter/L). The biomass was filtered by vacuum filtration with a $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ filter (Whatman; GE Healthcare, Buckinghamshire, UK) and then the solids-laden filter was air dried at a temperature of $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ for two weeks until it reached a constant mass. The MBBR biomass had a pH between 7.3 and 7.6. The zeolite used in the present study was from Bear River Zeolite with 85% pure natural clinoptilolite obtained from LeBlanc Environment (Canada). The zeolite was sieved to obtain particles with a size larger than 0.25 mm to be used as a soil amendment for humid regions to increase the saturated hydraulic conductivity and permeability (Huang et Petrovic, 1994). Other characteristics of the zeolite (provided by Leblanc Environment) and MBBR biomass (composite

dry sample analyzed with methods described below) are provided in Table 4.1. The detailed experimental approach for the present study, combining both N-NH₃ treatment and revegetation, is presented in Figure 4.1.

Table 4.1 Physical and chemical properties of the zeolite (before mine water treatment) and MBBR biomass (expressed per dry weight).

Parameter	Unit	Clinoptilolite [§]	MBBR biomass
pH		8.4	7.5
CEC [*]	meq/g	1.4–1.7	NA
Hg	µg/kg	NA	32.3
As	mg/kg	NA	11.9
Cd		NA	<0.20
Co		<2	7.3
Cr		7.9	27.3
Mn		314	22.0
Mo		<2	0.10
Ni		NA	18.5
NO ₃ ⁻		NA	29.4
NH ₃ -N		NA	46.8
Pb		<30	9.5
Zn		35.0	70.4
Al	g/kg	NA ^{**}	0.40
Ba		1.2	0.03
Cu		0.03	2.7
Mg		3.5	1.3
P		0.23	13.8
S		0.30	19.2
Se		<1	0.60
Sr		0.60	0.10
Ca	%	1.6	3.4
Fe		1.3	8.8

Parameter	Unit	Clinoptilolite [§]	MBBR biomass
K		3.5	0.30
Na		<5	1.4
Total N		NA	6.7

[§] Technical data from supplier; ^{*} CEC = Cation Exchange Capacity; ^{**} NA = Not Analyzed; [‡] Al₂O₃ (10.6 %)

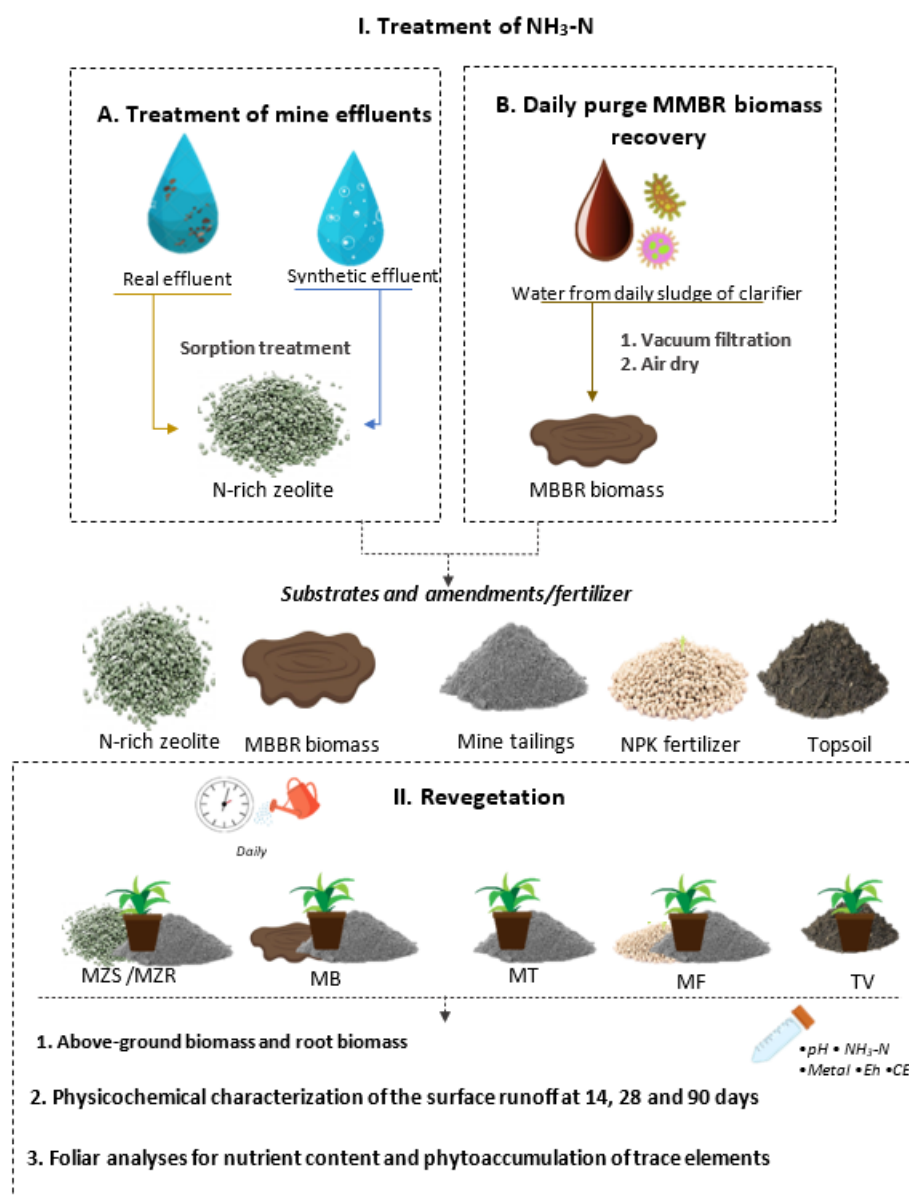


Figure 4.1 Detailed experimental approach combining NH₃-N-treatment and revegetation.

The zeolite particles were loaded with NH_4^+ by soaking them for a week in a saline synthetic effluent with 250 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$, 3% NaCl, and a pH of 5.9 adjusted to pH 7 by the addition of 0.1 M NaOH. The amount of $\text{NH}_3\text{-N}$ sorbed from the saline synthetic effluent was calculated using the formula $q_e = ((C_0 - C_e)V)/m$, where q_e is the amount of $\text{NH}_3\text{-N}$ sorbed (mg/g), C_0 is the initial concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ in the effluent (mg/L), C_e is the concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ at equilibrium (mg/L), V is the volume of the effluent (L), and m is the weight of zeolite used (g). The maximum sorption capacity of the zeolite obtained with the synthetic effluent was 2.3 g/kg of $\text{NH}_3\text{-N}$. The same process was then repeated with a real saline effluent collected from an operating mine site in northern Quebec (Canada) containing about 280 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$. The maximum sorption capacity obtained with the real effluent was 2.2 g/kg $\text{NH}_3\text{-N}$. Physicochemical parameters of the untreated and treated synthetic and real effluents are presented in Table 4.2.

Table 4.2 Physicochemical parameters of untreated and treated saline synthetic and real effluents.

Parameter	Synthetic effluent		Real effluent	
	Untreated	Treated	Untreated	Treated
pH	7.0	6.9	7.2	7.3
Eh (mV)	679	660	715	651
EC (mS/cm)	41.3	40.4	57.4	56.7
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	250	175	282	212
Cl^- (g/L)	18.2	17.5	30.5	30.4
Br^- (mg/L)	n/a	<0.7	135.1	139.1
NO_3^- (g/L)	n/a	0.04	1.72	1.63
SO_4^{2-} (mg/L)	n/a	23.0	717.0	675.0
PO_4^{3-} (mg/L)	n/a	< 0.9	<0.9	<0.9
Al (mg/L)	n/a	<0.03	<0.03	0.40
As (mg/L)	n/a	<0.03	<0.03	0.10
Ba (mg/L)	n/a	3.8	1,487.0	3.8
Ca (g/L)	n/a	0.13	3.63	3.61
K (mg/L)	n/a	7.1	589.0	716.1
Li (mg/L)	n/a	<0.16	4.0	5.1
Mg (mg/L)	n/a	18.7	1384.0	1370.2

Parameter	Synthetic effluent		Real effluent	
	Untreated	Treated	Untreated	Treated
Mn (mg/L)	n/a	<0.004	<0.004	0.20
Na (g/L)	11.80	0.13	10.60	10.30
Si (mg/L)	n/a	1.8	2.0	2.8
Sr (mg/L)	n/a	0.5	105.0	111.8

n/a = not applicable

Note: Concentrations of Cd, Co, Cr, Li, Ni, and Pb (not presented) were below detection limit (DL).

4.2.2 Treatments

A dose of 100 kg/ha of total N was targeted for the amendment/fertilizer across the treatments, given the N-fertilizer consumption rate of 50–100 kg/ha for temperate ecosystems (Bradshaw, 1983). The following treatments were tested in pots:

- 1) MZS: gold mine tailings mixed with N-rich zeolite after synthetic effluent treatment (60.6 g dry matter [DM]/pot)) corresponding to 56 megagrams (Mg)/ha of N-rich zeolite
- 2) MZR: gold mine tailings mixed with N-rich zeolite after real effluent treatment (60.6 g DM/pot) corresponding to 56 Mg/ha of N-rich zeolite
- 3) MB: gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (1.84 g DM/pot) corresponding to 1.7 Mg/ha of MBBR biomass
- 4) MT: gold mine tailings (i.e., unamended tailings as negative control)
- 5) MF: gold mine tailings mixed with (12-24-6) commercial fertilizer (0.92 g DM/pot) corresponding to 0.83 Mg/ha of commercial fertilizer (i.e., amended tailings as positive control)
- 6) TV: topsoil (i.e., commercial topsoil as positive control)

To facilitate the presentation and discussion of the findings, the above proposed abbreviations of the six treatments tested will be used throughout the manuscript. Nitrogen concentrations in the N-rich residual materials and fertilizer, as well as the application rate, are presented in Table 4.3.

The amendments and tailings were mixed thoroughly and placed in 20 L buckets before being distributed in 1 L plastic growing pots. A weight of 1.4 kg of amended and unamended tailings was used to fill the pots, except for the topsoil which was 700 g. Four samples were taken from each treatment, oven-dried, ground, and sieved (2 mm mesh) for characterization prior to placing the materials in the pots. The physicochemical characterization of the MBBR biomass, tailings, topsoil, and amended tailings consisted of determining the paste pH, electrical conductivity (EC), nitrogen forms (NO_3^- , $\text{NH}_3\text{-N}$, total N), total P, and cations. Paste pH and EC in deionized water were measured using a solid-to-liquid ratio of 1:2 (Method D4972-95a) and an Orion GD9156BNWP double junction Ag/AgCl electrode (Thermo Fisher Scientific, Canada) connected to a VWR Symphony® multi-meter (Canada) and a VWR Traceable® Expanded Range Conductivity Meter (VWR, Canada) equipped with an epoxy probe. The quality control for measurements was ensured using a pH 8 standard buffer solution (Thermo Fisher Scientific) and a 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ EC standard (VWR, Canada). Nitrate was analyzed by KCl extraction and colorimetry, and $\text{NH}_3\text{-N}$ by KCl extraction followed by measurement on the autoanalyzer (Skalar). Total N was measured by combustion method, while total cations, total phosphorus, and metals were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). An aliquot of sample (0.2 g) was digested in a mixture of 3:1 HNO_3 : HCl . The digestion was done using a MARS XPRESS CEM microwave. After digestion, the digestate was diluted with distilled deionized water to 40 mL, then mixed and filtered prior to introducing in ICP (Lakehead University Centre for Analytical Services). Quality controls consisted of a reagent blank, a sample duplicate and a reference material, which were included in each batch of samples processed. Reference materials used were certified soil/sediment purchased. The basic physicochemical characteristics were compared to the Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health for industrial use (CCME, 2007) (Table 4.4). Given the non-cohesive nature of tailings, pieces of non-woven geotextile were glued at the bottom of each pot to prevent materials from escaping and to facilitate water filtration.

Table 4.3 Nitrogen concentrations of N-rich zeolite, MBBR biomass, and fertilizer, and the rates applied in the corresponding treatments.

Amendment/ fertilizer	Amendment/fertilizer application rate in pots			Total N in amendment/fertilizer	Anticipated total N application rate in pots		
	g/pot	g/kg [§]	Mg/ha [*]		g/pot	mg/kg [§]	kg/ha [*]
N-rich ZS [‡]	60.6	43.3	56	1.90	0.11	82	106
N-rich ZR [□]	60.6	43.3	56	1.81	0.11	78	102
MBBR biomass	1.84	1.31	1.7	67	0.12	88	113
Fertilizer (NPK)	0.92	0.70	0.85	120 ^{**}	0.11	79	102

[§] 1 pot = 1.4 kg of tailings

^{*} 1 pot = 108.16 cm² = 108.16 × 10⁻⁸ ha; ^{**} 12% total N in the commercial fertilizer

[‡] N-rich ZS = N-rich zeolite after synthetic effluent treatment

[□] N-rich ZR = N-rich zeolite after real effluent treatment

Table 4.4 Physicochemical characteristics of tailings alone and after mixing with amendments.

Parameters	MT	MZS	MZR	MB	MF	TV	Threshold limit for land industrial use [§]
pH	8.3 (0.1)	8.2 (0.2)	8.2 (0.1)	8.1 (0.1)	8 (0.1)	5.8 (0.1)	6–8
SAR [*]	0.6	13.4	10.2	3.0	2.9	8.1	12
(mS/cm)							
EC	1.5 (0.1)	1.7 (0.1)	1.8 (0.05)	1.6 (0.1)	1.7 (0.1)	1.1 (0.02)	4
(µg/kg)							
Total Hg	2.9 (1.2)	2.8 (1.7)	2.6 (1)	1.1 (0.8)	1.8 (0.6)	52.2 (2.7)	6,600 ^{**}
(‰)							
Total N	<0.10 [‡]	0.15 (0.06)	0.15 (0.06)	0.10	0.13 (0.05)	16.5 (0.50)	n/a

Parameters	MT	MZS	MZR	MB	MF	TV	Threshold limit for land industrial use [§]
(mg/kg)							
NH ₃ -N	0.3 (0.10)	61.5 (0.80)	57.3 (0.90)	4.6 (0.70)	16.1 (6.11)	54.4 (4.90)	n/a
NO ₃ -N	<0.05	0.9 (0.12)	4.0 (0.07)	2.3 (1.40)	12.8 (4.32)	177.3 (1.34)	n/a
As	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	2.2 (0.3)	12 ^{**}
Ca	29.3 (0.3)	28.3 (0.4)	28.3 (0.3)	29.6 (0.3)	29.7 (0.3)	28.5 (1)	n/a
Cd	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2 (0.2)	22
Co	6.7 (0.4)	6.6 (0.4)	6.6 (0.3)	6.8 (0.6)	7.6 (0.8)	1.7 (0.2)	300
Cr	90.1 (36)	89.6 (39.5)	89.8 (38.5)	94.3 (46.2)	103.6 (44.6)	13 (10)	87
Cu	3.5 (0.6)	3.3 (0.8)	3.9 (0.7)	8.1 (1.5)	3.2 (0.9)	11.3 (0.3)	91
Ni	37.4 (18.9)	37.5 (20.7)	37.5 (20.6)	39.5 (23.8)	42.7 (23)	9.2 (5.7)	50
Total P	566(13.0)	545 (6.2)	536 (7.7)	584 (10.4)	667 (74.9)	654 (24.4)	n/a
Pb	<1.5	2.3 (0.4)	2 (0.3)	<1.5	<1.5	6.2 (0.3)	600
Zn	26.5 (2.1)	26.9 (1.9)	26 (0.9)	24.8 (1.7)	29.1 (2.9)	31.9 (1.6)	360
(g/kg)							
K	0.5 (0.01)	1.6 (0.05)	1.6 (0.05)	0.5 (0.02)	0.6 (0.06)	1.4 (0.08)	n/a
Mg	96.9 (0.4)	9.4 (0.5)	9.5(0.3)	9.7 (0.7)	11 (1)	2.4 (0.2)	n/a
Mn	0.4 (0.003)	0.4 (0.01)	0.4 (0.006)	0.4 (0.01)	0.4 (0.01)	0.3 (0.006)	n/a
Al	9.4 (0.5)	10.7 (0.6)	10.5 (0.3)	9.4 (0.7)	10.8 (1)	2.1 (0.3)	n/a
Fe	14.2 (0.5)	14.1 (0.6)	14.1 (0.3)	14.5 (1)	16.0 (1.2)	6.6 (0.3)	n/a
Na	0.2 (0.03)	1.3 (0.04)	1 (0.02)	0.3 (0.03)	0.3 (0.01)	0.4 (0.01)	n/a
S	1.0 (0.05)	0.8 (0.03)	0.8 (0.03)	1.1 (0.12)	1.0 (0.06)	4.1 (0.10)	n/a

n/a = not applicable; Results expressed as mean with standard deviation, in parentheses (n = 4)

§ CCME (2007); * Calculated SAR (sodium adsorption ratio); ** As and Hg (inorganic)

‡ The detection limit is high for total N, but the initial concentration of N in the tailings is expected to be very low; however, NH₃-N may be present in the tailings from explosives and/or incomplete degradation of cyanides.

4.2.3 Plant material and growing conditions

The selected plant material was a mix of agronomic herbaceous seeds with one Fabaceae and several Poaceae species. The mix (by mass) included the following: 20% white sweet clover (*Melilotus albus* Medikus), 50% oat (*Avena sativa* L.), and 30% Fescue (*Festuca rubra* L.), Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.), and ryegrass (*Lolium perenne* L.). The mix of Fabaceae and Poaceae was applied at a seeding rate of 216 mg/pot, which is equivalent to 200 kg/ha (Guittonny, 2021). All 1L pots were watered to reach 80% water-holding capacity for a week before the seeding. Pots were initially water sprayed after the seeding for two weeks and then watered daily with 10 mL of tap water from Week 3 to Week 6. This volume of water corresponded to the daily water lost by evaporation from the unamended tailings. From Week 7 until the last week of growth (70th and 90th day), all pots were watered with 15 mL of tap water to counterbalance the water lost by evapotranspiration. Plants were grown for three months, from July 24 to October 23, 2022. The photoperiod used in this experiment was 24 h (Wiggans et Frey, 1955) with an average room temperature of 21 °C and uncontrolled ambient humidity.

4.2.4 Experimental setting

The experimental setting was a randomized complete block design with the six treatments: untreated tailings (MT), N-rich zeolite (MZS, MZR), MBBR (MB), fertilizer (MF), and topsoil (TV). Ten replicates were made per treatment (60 pots in total) with five replicates used for each harvesting period (after the 70th and 90th day).

4.2.5 Measurements, sampling, and analysis

4.2.5.1 Plants

Above-ground biomass and root biomass

Plants were sacrificed after 70 and 90 days to collect foliar samples for the four Poaceae species and the Fabaceae. In each pot, plants were cut at the soil level and separated by species; the total leaf area was measured with a LI-300C leaf area meter (LiCor). Leaves from each species were placed in paper bags to dry for 48 h at 50 °C to a constant weight. In each pot, roots from the different species were water-washed, scanned, then analyzed with WinRhizo software (Regent Instruments, Quebec, Canada) for the analysis of the root traits including total length of roots per

unit of soil volume or root length density (RLD) and root mean diameter, then placed in paper bags to dry at room temperature to a constant weight.

Foliar analysis

Five blocks (30 pots) were sacrificed after 70 days to collect samples for leaf analysis, because the oat plants began to dry out in many of the pots after flowering and seed set. However, because the weight of *M. albus* collected was low for three of the six treatments, leaf samples from this species were collected at the end of the experiment, after 90 days. Dried samples from each species were finely ground for analysis. Leaf samples were analyzed by combustion method for total nitrogen. Total cations, total phosphorus, and metals were analyzed by ICP-AES. An aliquot of plant tissue (0.5 g or less, grinded) was digested in $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ using the microwave mentioned above. After digestion the digestate was diluted to 25 mL. The solution was analyzed by ICP (Lakehead University Centre for Analytical Services). Quality controls consisted of a reagent blank, a sample duplicate and a reference material, which were included in each batch of samples processed. Reference materials used were certified plant tissues purchased.

4.2.5.2 Surface runoff

A surface runoff test was designed to assess the concentration of trace elements that could become mobile, especially from the N-rich zeolite and MBBR biomass treatments on three blocks (18 pots). Each pot was filled with around 300–350 mL of tap water until complete saturation. The water flow at the bottom of the pots was limited due to the low saturated hydraulic conductivity of the gold mine tailings (around 10^{-5} to 10^{-6} cm/s). To simulate surface runoff, 60 mL of tap water was added to each pot every five minutes. This facilitated the overflow of water from the pots into the collecting pans until a total volume of 1 L was used. Then, a 2 h contact time was used before pouring out the remaining surface water from the pots into the collecting pans. These surface runoffs were collected at 14, 28, and 90 days from all the pots on the same three blocks for analyses. Physicochemical characterization of the surface runoff was performed in a timely manner. The pH, redox potential (Eh), and EC were measured within a day, whereas concentrations of $\text{NH}_3\text{-N}$, acidity, alkalinity, anions, and cations were determined within the recommended period for the conservation of water samples as based on standard methods. The EC and pH were measured with the conductivity meter (VWR, Canada) and pH meter (Thermo Fisher Scientific, Canada) listed above. The redox potential (ORP) was measured with a VWR double junction Ag/AgCl electrode

equipped with a platinum sensor (VWR, Canada) then corrected to the standard hydrogen electrode (Eh) by adding 204 mV to the reading. The quality control was a 220 mV ORP Standard (Thermo Fisher Scientific, Canada). $\text{NH}_3\text{-N}$ was measured with an Orion 9512HPBNWP ion-selective electrode (Thermo Fisher Scientific, Canada). The quality control consisted of 15 and 40 mg/L ammonia nitrogen solution prepared, in laboratory, using a 1000 mg/L standard solution (Thermo Fisher Scientific). Acidity and alkalinity were measured by titration using an 848 Titrino Plus titrator (Metrohm, Canada). All samples were stored at 4 °C prior to characterization. Samples were filtered (0.45 μm) for anionic species by ion chromatography (IC) using a 940 Professional IC Vario (Metrohm, Canada), and 2% (v/v) HNO_3 was added to samples for total cations and metal analyses by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a 5800 ICP-OES (Agilent, USA).

4.2.6 Statistical analysis

The influence of the different treatments was analyzed separately by plant species (*A. sativa*, *M. albus*, and Poaceae mixture). Treatment effect was tested on plant biomasses, root parameters, total leaf area, leaf nutrient concentrations, and runoff element concentrations using a two-way (factor block as random and treatment as fixed factor) analysis of variance (ANOVA) and a non-parametric test (Kruskal-Wallis test) for data that were not normally distributed. Post-hoc comparison of the means within treatments was investigated with the Tukey test. Difference of means were considered significant at $\alpha = 0.05$ level. All the data were analyzed by the SPSS statistical software version 28 (2021).

4.3 Results

4.3.1 Treatment of synthetic and real effluent with zeolite

Preliminary results showed that the zeolite was highly efficient (76–89%) in $\text{NH}_3\text{-N}$ removal from non-saline synthetic effluents. The zeolite removed $\text{NH}_3\text{-N}$ from an initial concentration of 50 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ to a final concentration of 6 mg/L in 3 h and from initial concentrations of 115 to 17 mg/L and 280 to 68 mg/L, respectively, in 48 h. The maximum sorption capacity of the zeolite increased from 1.5 to 3.1 and then to 6.7 mg/g of $\text{NH}_3\text{-N}$, consistent with the increase of the initial $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration in the synthetic effluents. However, the sorption capacity decreased by half (from 6.7 to 3.2 mg/g of $\text{NH}_3\text{-N}$) with a salinity increase from 2.2 mS/cm to 41.3 mS/cm, using 3% NaCl

in the synthetic effluent with 260 mg/L of $\text{NH}_3\text{-N}$. In addition, preliminary treatability testing of the real mine effluent, which was saline (47.0 mS/cm) and contained 290 mg/L of $\text{NH}_3\text{-N}$, showed only 32% efficiency and a sorption capacity of 2.9 mg/g of $\text{NH}_3\text{-N}$ (**results not shown**). Therefore, sorption efficiency and capacity were lower in the treatability testing of the real effluent compared to the synthetic effluent. Finally, the removal efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ by zeolite to produce N-rich zeolite was 30% (2.3 mg/g $\text{NH}_3\text{-N}$) for the saline synthetic effluent (41.3 mS/cm) and 25% (2.2 mg/g $\text{NH}_3\text{-N}$) for the real effluent (57.4 mS/cm) (Table 2). To be noted, the Na concentration decreased from 11,800 to 130 mg/L after treatment in the saline synthetic effluent. Similarly, the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Na^+ decreased by 20, 100, and 300 mg/L, respectively, in the real effluent (Table 4.2).

4.3.2 Plants

For the above-ground parameters, the statistical tests were performed by species and the results are presented by species, while for the below-ground parameters, since they were measured for all species in one pot, they are presented by pot. The effect of the treatment was significant for all measured parameters except the root-to-shoot ratio (Table 4.5).

Table 4.5 Summary of Kruskal-Wallis test results for the influence of the different treatments on plant leaf area, above-ground biomass, and root biomass parameters

Plant parameter	<i>A. sativa</i>	<i>M. albus</i>	Poaceae mix
Leaf area	H (5) = 18.3, p = 0.003	H (5) = 24.5, p < 0.001	H (5) = 18.9, p = 0.002
Above-ground biomass	H (5) = 25.0 p < 0.001	H (5) = 20.5, p = 0.001	H (5) = 21.3, p < 0.001
All species by pot			
Root biomass	H (5) = 23.1, p < 0.001		
Total biomass	H (5) = 24.3, p < 0.001		
Average root diameter	H (5) = 16.4, p = 0.006		
Root length density	H (5) = 17.3, p = 0.004		
Root volume	H (5) = 18.0, p = 0.003		
Root-to-shoot ratio	H (5) = 9.9, p = 0.077		

For all plant species, the mean leaf area and above-ground, root, and total biomasses were all the lowest in the unamended tailings (MT), were similar for tailings mixed with zeolite (MZS and MZR) and increased in the MBBR biomass (MB) treatment (Figure 4.2).

4.3.3 Foliar analysis

As expected, the mean concentration of foliar N in all plant species was the lowest in the unamended tailings (MT) (Figure 4.3). In addition, for the Poaceae mix, all amended tailings (MZS, MZR, MB, MF) resulted in higher foliar N concentrations than the unamended tailings (MT). The same results were obtained for *A. sativa* except for MZS, which was intermediate between MT and MZR, and for *M. albus* except for MB, which was undifferentiated from MT. The TV had intermediate N foliar concentrations between MT and the other treatments. N foliar concentrations may have been higher in the Poaceae mixture and *M. albus* leaves thanks to lower aerial biomasses in both MZ treatments.

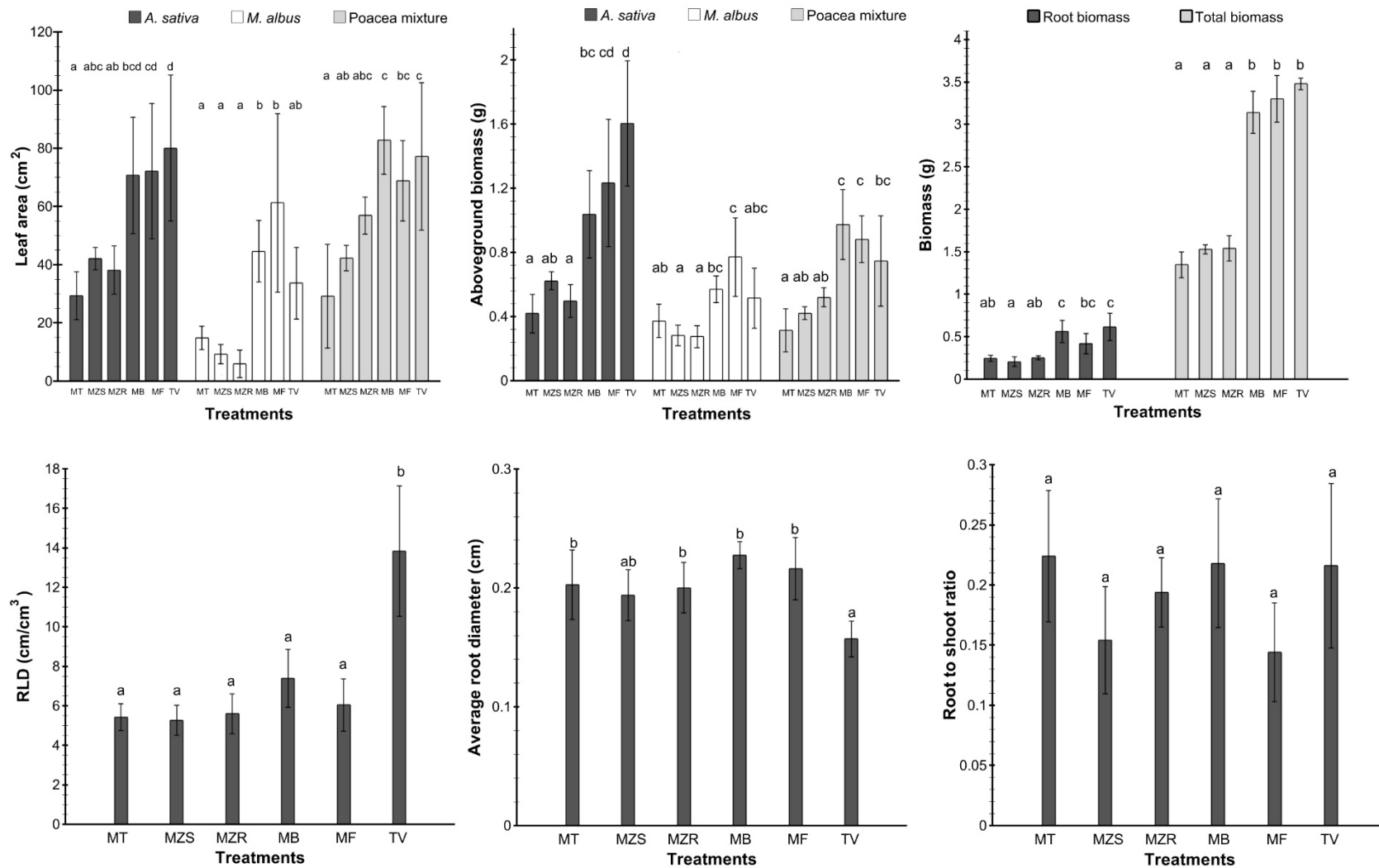


Figure 4.2 Leaf area, biomass, and root traits by pot for *A. sativa*, *M. albus*, and Poacea mixtures after 90 days in each treatment: untreated gold mine tailings (MT), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with synthetic effluent (MZS), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with real effluent (MZR), untreated gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (MB), untreated gold mine tailings mixed with commercial fertilizer (MF), and topsoil (TV). Mean (n = 5). Bars denote standard deviation. Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05

For all plant species, the topsoil treatment (TV) had a higher mean concentration of total P. For Poaceae, the mean foliar P concentration was the lowest in the zeolite amended tailings (MZS, MZR) and similar to the unamended tailings (MT) (Figure 4.3), while it increased in the MBBR biomass (MB) treatment.

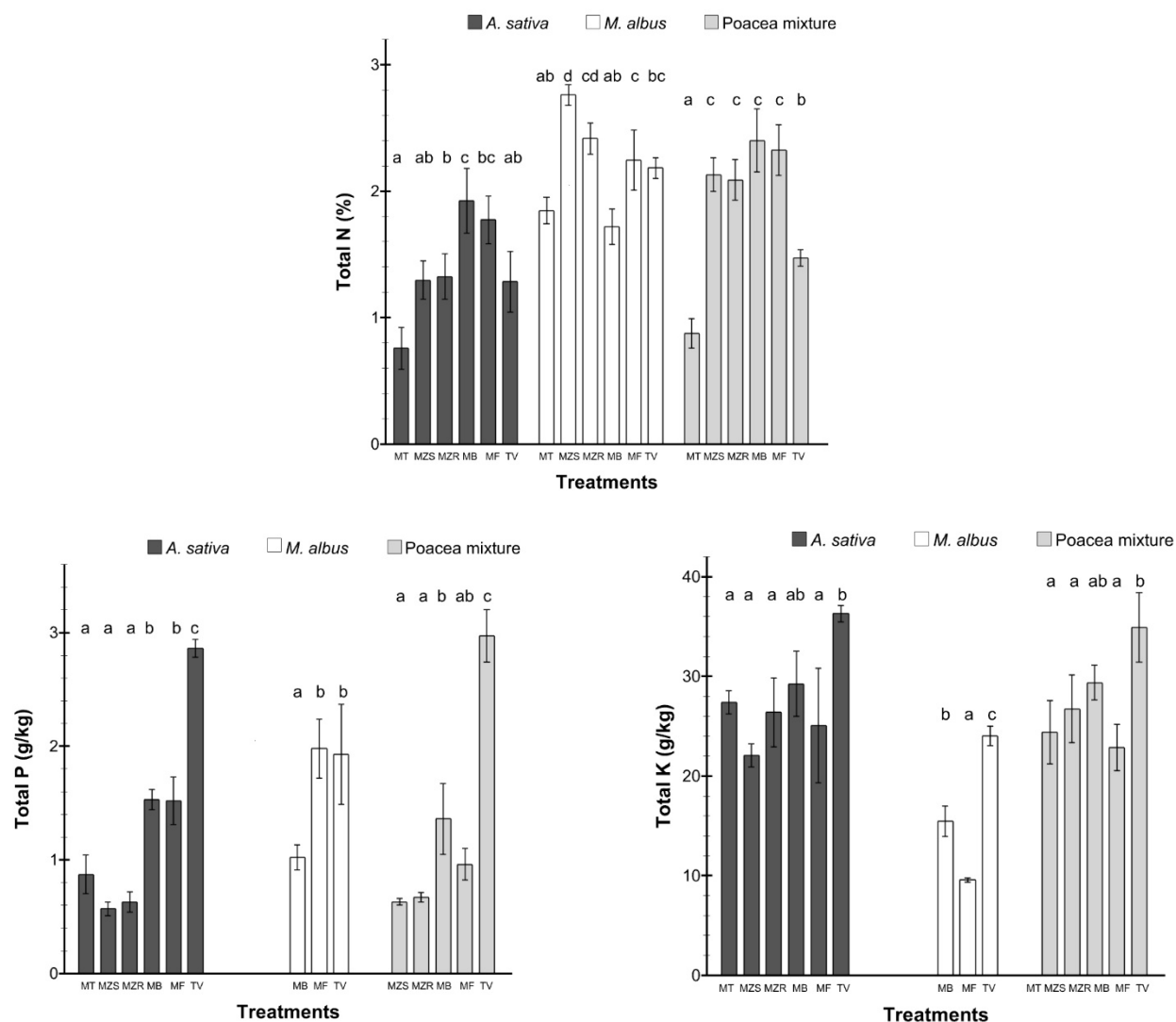


Figure 4.3 Foliar concentration for total N, total P, and K by species after 70 days for *A. sativa* and Poaceae mixtures and after 90 days for *M. albus* for each treatment: untreated gold mine tailings (MT), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with synthetic effluent (MZS), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with real effluent (MZR), untreated gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (MB), untreated gold mine tailings mixed with commercial fertilizer (MF), and topsoil (TV). Mean (n = 3). Bars denote standard deviation. Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05.

The treatment influence on total P concentration for *M. albus* was analyzed for only three of the six treatments (MB, MF, and TV) and showed lower concentrations in MB than the two positive controls (MF and TV). For all Poaceae, MT, MZS, MZR, and MF resulted in plants with lower mean K foliar concentrations compared to TV, while MB had intermediate values. For *M. albus*, MB had higher K foliar concentrations than MF but lower than TV. The ratios of N accumulated in the aerial parts of the plants to the total N supplied in each pot differed among treatments. Despite similar amounts of supplied N in the pots, the ratios associated with zeolite were two times lower than in the MB and MF treatments (Table 4.6). The mean ratios were similar in MT, MB, and MF, while N was less available in TV with a ratio 100 times lower.

Table 4.6 Average ratios per treatment of the amount of N accumulated in the aerial parts of the plants to the amount of total N applied to each pot.

Parameters	Treatment					
	MT	MZS	MZR	MB	MF	TV
$\sum_{i=3 \text{ species}} [N]$ $\times (\text{Biomass/pot})$ $[\%] [\text{g/pot}]$	1.28 (0.16)	2.48 (0.17)	2.40 (0.30)	5.31 (0.46)	5.96 (0.40)	4.28 (0.31)
Total N supplied [g/pot]	0.03 [§]	0.11	0.11	0.12	0.11	11.24 [§]
Ratio	0.43 (0.04) c	0.23 (0.02) b	0.22 (0.03) b	0.43 (0.05) c	0.54 (0.04) d	0.004 (0.0003) a

[§] Analyzed concentrations of NH₃-N found in the tailings and total N concentrations $\times$ dry weight of topsoil by pot (700 g) were used to compute total N supplied by tailings and topsoil, respectively.

^{*} Results expressed as mean with standard deviation in parentheses. Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05 as determined by Tukey's range test.

4.3.4 Trace and other metal concentrations in tailings and leaves

Physicochemical characteristics of the tailings, unamended (before mixing) and after mixing with amendments, respected the Canadian threshold limits for industrial land use except for Cr mean concentrations and sodium adsorption ratios (SAR). Other macronutrients (Ca and Mg) and

micronutrients (Fe and Mn) were within the sufficiency range (Plank, 2000; Plank et Donohue, 2000) (Table 4.7). In addition, foliar concentrations of trace elements (Cd, Co, Cu, Mo, Pb, and Zn) differed among treatments for *M. albus* and Poaceae. However, these concentrations were below the toxic thresholds for most leaf tissues of the different species (Kabata-Pendias, 2017).

For all plant species, tailings mixed with MBBR biomass had the highest mean Se foliar concentrations of all treatments: they remained below the reported toxic threshold (5–30 mg/kg) for *M. albus* and the Poaceae mixture but reached toxic concentrations for *A. sativa* (5.9 mg/kg) (Kabata-Pendias, 2017). Although not directly regulated, Na concentrations in zeolite-amended tailings were 1 and 1.3 g/kg respectively for MZS and MZR, which was 5–6 times higher than the concentrations in the unamended tailings, MB, and MF (Table 4.4). Accordingly, mean concentrations of Na in all Poaceae were significantly higher in the N-rich amended zeolite than in other treatments. More specifically, mean concentrations in *A. sativa* were 8 and 11 g/kg, respectively, for MZR and MZS, which was 6–8 times higher than the mean concentration found in the unamended tailings. In addition, mean concentrations of 4.3 and 5.7 g/kg were measured in Poaceae mixtures grown in MZR and MZS, which was about 7–9 times higher than in other amended tailings (MB and MF) (Table 4.7).

4.3.5 Surface runoff

For all treatments, concentrations of trace elements (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Zn, Cd, Hg, and Pb) in leachates collected at 14, 28, and 90 days were very low or below the detection limit (**results not shown**). The dose of amendment used would, therefore, not pose environmental concern regarding surface runoff of trace elements. However, leaching experiments at 14, 28, and 90 days (Figure 4.4) showed relatively high NO₃-N concentrations (>8 mg/L) in all fertilized treatments (including TV). Tailings amended with N-rich zeolite had NO₃-N concentrations 10 times higher (>200 mg/L) at 28 days than all other treatments, while NH₃-N concentrations remained low in all treatments (<0.5 mg/L). Thus, NH₃-N likely partially oxidized into nitrate over the testing period after 28 days for N-rich zeolite treatments. Significant differences in the amount of cumulative leached NO₃-N and NH₃-N were observed among treatments; tailings amended with MZS and MZR had higher values (five times greater, up to 250 mg exported per pot) of NO₃-N than the MBBR biomass, TV, and MF treatments, contrary to NH₃-N despite low values for all treatments (<1 mg exported per pot) (Figure 4.4). Differences in EC were only apparent at 90 days, with TV

showing a value one third of that of MZS and MF. The EC of MZR was intermediate between TV and MT, and MB was intermediate among the highest group. The N-rich zeolite amended tailings had a SAR of 13.4 and 10.2 for the tailings mixed with zeolite (MZS and MZR, respectively), characteristics for sodic soils (Schubert, 2015). Despite the high SAR and increased foliar Na, Na concentrations in the surface runoff from the N-rich zeolite amended tailings were similar to the other treatments (**results not shown**).

4.4 Discussion

4.4.1 Influence of salinity on $\text{NH}_3\text{-N}$ sorption capacity of zeolites

The increase of salinity in treated effluents limited the removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ and the total sorption capacity of the zeolite (drop from 3.2-2.9 to 2.3-2.2 mg/g, with the same zeolite to synthetic or real effluent ratio 32 g for 1 L), resulting in a N-rich zeolite lower in NH_4^+ content. The reported selectivity order of the zeolite (clinoptilolite) is as following: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ (Ames Jr, 1960). Thus, the lower sorption capacity of clinoptilolite with saline synthetic and real mine effluent was probably influenced by the presence of competitive cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), as reported previously in studies conducted with individual cations (Huang et al., 2010; Mazloomi et al., 2016; Weatherley et al., 2004) or a combination of these cations (Ashrafizadeh et al., 2008; Chartrand et al., 2020). Besides the influence of the presence of competitive cations, this could also be explained by the square-cube law, with the scaling-up of testing, as the volume increased from 100 mL to 17 L and the zeolite weight from 3.2 g to 544 g.

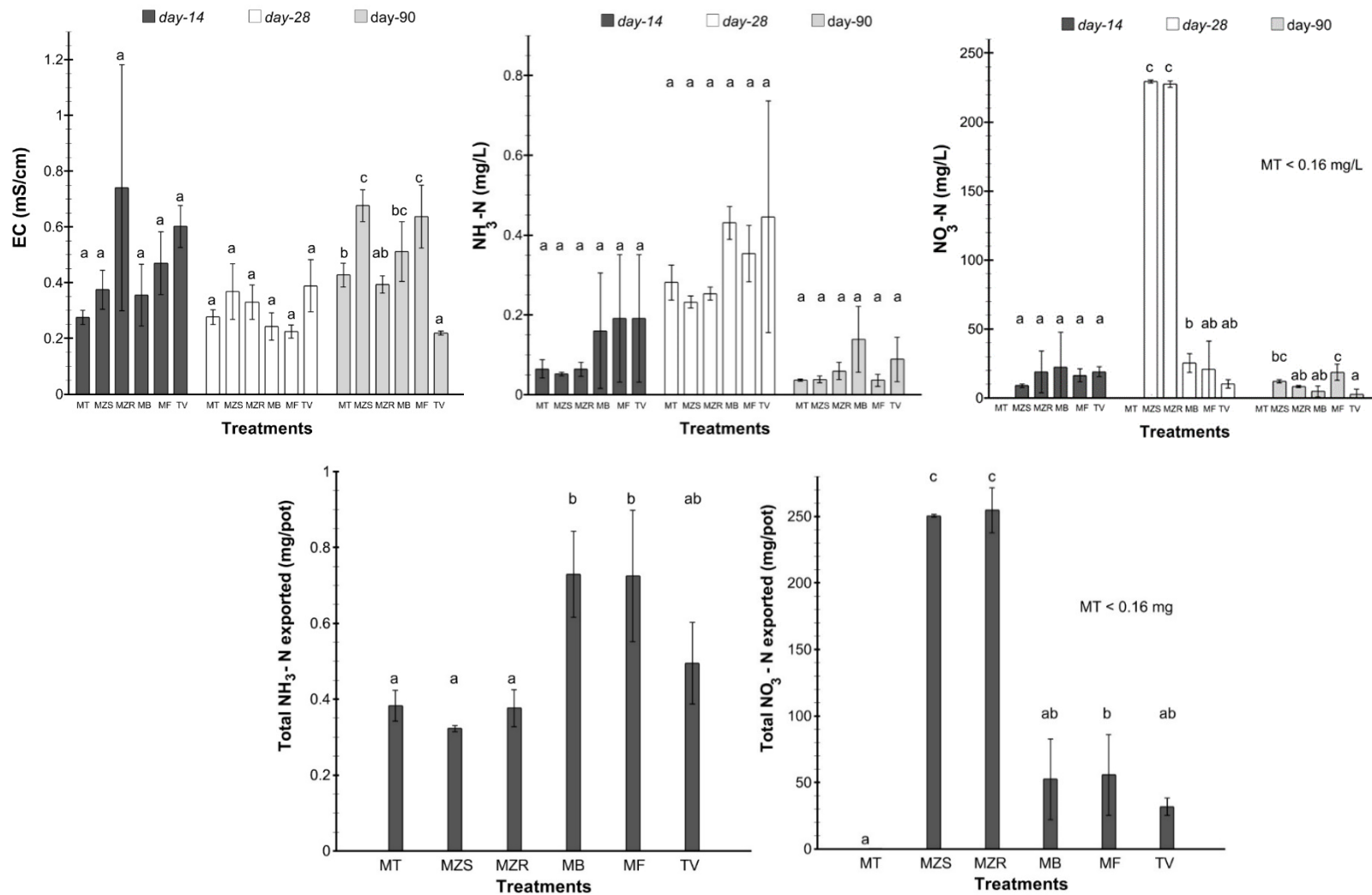


Figure 4.4 Electrical conductivity (EC) and NH₃-N and NO₃-N concentrations in surface runoff by date at 14, 28, and 90 days and the cumulative amount of NH₃-N and NO₃-N exported per pot for each treatment: untreated gold mine tailings (MT), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with synthetic effluent (MZS), untreated gold mine tailings mixed with N-rich zeolite treated with real effluent (MZR), untreated gold mine tailings mixed with N-rich MBBR biomass (MB), untreated gold mine tailings mixed with commercial fertilizer (MF), and topsoil (TV). Mean (n = 3). Bars denote standard deviation. Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05.

Table 4.7 Foliar nutrient other than NPK and trace element concentrations.

Plants	Treatments	Elements								
		Al	As	Cr	Se	Ca	Fe	Mg	Mn	Na
		mg/kg				g/kg				
<i>A. sativa</i>	MT	236 (94) c	56 (23.1) c	31.3 (27.4) a	0.8 (0.1) a	4.6 (1) a	3.6 (2.6) ab	1.7 (0.3) ab	63 (13.6) a	1.3 (0.5) a
	MZS	109 (19) ab	22 (11) abc	15.5 (19.8) a	0.9 (0.1) a	3.4 (0.8) a	1.6 (1.2) a	1.3 (0.2) a	132 (31.6) b	11 (3) c
	MZR	157 (56) bc	39 (16) bc	7.2 (5.1) a	0.8 (0.04) a	4.1 (1.5) a	3.2 (2.4) ab	1.6 (0.2) a	108.5 (16) b	8 (2) bc
	MB	92 (9) ab	13 (2) ab	68.8 (74.4) a	5.9 (0.7) b	5.2 (0.4) a	7.2 (0.8) b	2.1 (0.1) ab	135 (6.8) b	2.9 (1.2) a
	MF	104 (8) ab	25 (3) abc	0.9 (0.1) a	0.9 (0.1) a	5.4 (0.4) a	0.3 (0.01) a	2.4 (0.2) bc	63 (9) a	4.6 (1) ab
	TV	25 (6) a	2.1 (0.4) a	0.6 (0.1) a	1 (0.2) a	4.4 (0.1) a	0.1 (0.01) a	1.6 (0.2) c	29 (9.8) a	0.7 (0.5) a
<i>M. albus</i>	MB	105 (5) a	5.4 (1.4) a	0.5 (0.1) a	3.1 (2.1) a	12 (0.4) a	0.2 (0) a	3.6 (0.1) ab	32 (2) b	0.5 (0.2) a
	MF	79 (26) a	5.5 (1.5) a	0.4 (0.1) a	1.1 (0.1) a	18.5 (2.1) b	0.2 (0.05) a	4.3 (0.4) b	41.4 (6.2) b	0.9 (0.6) a
	TV	69 (47) a	5.1 (1) a	0.4 (0.4) a	1 (0.2) a	14.3 (1.7) a	0.1 (0.1) a	2.9 (0.6) a	20 (4) a	0.4 (0.5) a
Poaceae mixture	MZS	247 (100) a	3.4 (0.1) ab	128.3 (109.9) a	1.1 (0.3) a	6.2 (1.1) a	24.2 (6.5) a	1.5 (0.2) a	331 (44.6) b	5.7 (3) c
	MZR	348 (350) a	3.5 (1) ab	37.7 (8.4) a	1 (0.2) a	7.6 (2.3) a	17.6 (4.8) a	1.9 (0.5) ab	253.4 (31.4) ab	4.3 (1.3) bc
	MB	268 (164) a	5.1 (1.1) b	256.2 (228.2) a	4.9 (0.8) b	6.6 (0.2) a	23.5 (11.2) a	2.2 (0.2) ab	261.6 (79.5) ab	0.6 (0.05) ab
	MF	87 (25) a	2.3 (1) a	59.8 (36.9) a	1 (0.1) a	7.6 (0.5) a	13.4 (7.6) a	2.5 (0.3) b	140.5 (51.5) a	0.6 (0.3) ab
	TV	114 (92) a	2.6 (0.4) a	81.8 (88.9) a	1 (0.1) a	5.8 (0.4) a	10.5 (3.1) a	1.8 (0.2) ab	133 (15) a	0.4 (0.2) a

§ Cr, Se, and only those elements whose concentrations differed significantly between treatments are presented.

* *Melilotus albus* plants growing in unamended tailings and tailings with zeolite, and Poaceae mixture growing in unamended tailings had a relatively small biomass, therefore foliar nutrient and trace element concentrations could not be analyzed for these treatments.

** Results expressed as mean with standard deviation, in parentheses (n=3). Treatments with different letters differ significantly at p-value = 0.05 as determined by Tukey's range test.

4.4.2 Influence of N-rich amendments on plant development

The zeolite treatments did not increase plant biomasses compared to the negative control despite the addition of total N at a target dose of 100 kg/ha, in the same range as recommended by several studies in the mining context (50-100 kg N/ha, Bradshaw, 1983) and (56-84 kg N/ha, Burger et Zipper, 2002). For a similar total N input, the MBBR biomass increased the above-ground biomass of Poaceae and the below-ground biomass of the plants. Thus, the first hypothesis of the present study was partly accurate. It could be assumed that the N in the MBBR biomass was present in organic forms since initial analyses only showed 29.4 and 46.8 mg/kg of NO₃-N and NH₃-N, respectively, which is a fraction of the 6% of total N. The MBBR biomass can be compared to biosolids and sewage sludge, which have been shown to be a suitable source of fertilizer (Bramryd, 2001) with long-term effects on tailings (Harris et al., 2021). However, for all plant species, tailings mixed with MBBR biomass induced the highest mean Se foliar concentrations of all treatments, reaching toxic concentrations for *A. sativa* (5.9 mg/kg) (Kabata-Pendias, 2017).

The N-rich zeolite amendment did not result in an increase of plants biomass or leaf area relative to the negative control, despite higher foliar N concentrations found in some plants. Previously, it was observed that plants grown with NH₄⁺ had a smaller leaf area compared to those grown with NO₃-N (Walch-Liu et al., 2000). In the present study the ratios of N accumulated in the aerial parts of the plants to the total N supplied in each pot was lower for the zeolite treatments than the other tailings treatments. The addition of zeolite (clinoptilolite) with fertilizer to soil increased corn weight (another Poaceae) at 22 Mg/ha but at 90 Mg/ha (which corresponds to 56 Mg/ha dose, in the present study) resulted in the opposite effect (Ippolito et al., 2011). This last study used 3% Na clinoptilolite, which acted as Na-sourcing zeolite. This could explain the result because the zeolite used in the present study similarly contained less than 5% Na coming from both NH₃-H rich mining effluents (synthetic and real). Finally, high Na foliar concentrations (6–9 times higher) in Poaceae grown in tailings amended with zeolite also have limited the plant development despite a better N nutrition. Plants can return root absorbed Na to the soil, but when the concentration of Na is too high in the soil, accumulation by plants is inevitable and their internal concentrations increase (Zhao et al., 2020). High concentrations of ions (Na⁺, K⁺, and Mg²⁺) can also lead to the inhibition of NO₃-N and NH₃-N (NH₄⁺) uptake and assimilation (Ullrich, 2002). Therefore, the high concentration of Na in zeolite treatments was potentially harmful to plants' growth (Santiago-Rosario et al., 2021). However, these findings are inconsistent with previous studies where the use

of zeolite as an amendment could limit salinity stress (Al-Busaidi et al., 2008) and improve toxicity symptoms for plants (Ntanos et al., 2021).

4.4.3 N and other elements' concentration in plants

Given that the Fabaceae family can absorb nitrogen gas (N_2) directly by symbiotic microorganisms (Hopkins, 2015), it was hypothesized that its foliar N would be high and little affected by N-rich amendments. Zeolite treatments resulted in the highest N concentration for *M. albus*, but with the lowest biomass. Thus, the second hypothesis of the present study was also partly verified. The overall mean N concentration in *M. albus* was below 3%, which was lower than the critical range of 3.5% reported for Fabaceae (Lessman et Thom, 2000; Plank et Donohue, 2000). Moreover, mean P concentrations of *M. albus* were below 3 g/kg (even when grown in the commercial topsoil) compared to *Medicago sativa*, a similar Fabaceae with sufficient P concentrations reported as being between 2.5 and 7 g/kg (Plank, 2000). Mean Cr concentrations in the substrate for all treatments with tailings were higher than the toxic threshold of 87 mg/kg in soils (CCME, 2007), including for the unamended control; only the topsoil was below the threshold. Even if Cr concentrations in *M. albus* were similar in MB, MF, and TV and below the reported toxic threshold (5 mg/kg) in plants, the elevated concentrations of Cr in the tailings could have negatively affected the symbiosis with N_2 -fixing bacteria in the roots and N nutrition (Stambulska et al., 2018).

Foliar N concentrations for all Poaceae with N-rich amended tailings ranged from 1.3 to 2.4%, consistently with a previous study on gold mine tailings (Green et Renault, 2008); however, these concentrations remained below the critical values reported for *A. sativa* (3%) (Plank et Donohue, 2000) and for *Festuca arundinacea* (2.5%), another Poaceae (Lessman et Thom, 2000). Most of the N provided in this experiment was in the form of NH_3 -N (N-rich zeolite, urea), and although less energy is required to assimilate NH_3 -N (NH_4^+) (Pilbeam, 2015), plants usually prefer NO_3 -N to NH_3 -N (NH_4^+) as a nitrogen source (Tian et al., 2021). A similar preference potentially occurred in the Poaceae tested in the present study. It can be noted that foliar concentrations of Cr in *A. sativa* were above the reported toxic threshold (5 mg/kg) in all treatments except the positive controls (MF and TV) (Kabata-Pendias, 2017), while the Poaceae mixture in all treatments including the commercial topsoil had Cr concentrations above the toxic threshold. Accumulation in plants causes high toxicity in terms of reduction in growth and biomass accumulation, and Cr induces structural alterations (Singh et al., 2013).

N leaching in runoff

The $\text{NH}_3\text{-N}$ was leached primarily as nitrate, although zeolite and urea should release primarily NH_4^+ (Sigurdarson et al., 2018; Usman et al., 2022). The presence of water is the key factor that facilitates the leaching of nitrates (Wang et al., 2019), and water retention was high in the silty tailings used in the present study. The expected slow-release effect of N in zeolite was hence not confirmed; on the contrary, the zeolite treatments seemed to cause the highest leaching (>200 mg/L of $\text{NO}_3\text{-N}$ at 28 days) in surface runoff. This could partially be explained by the biological oxidation of N-NH_3 (NH_4^+) to N-NO_2 by *Nitrosomonas* bacteria, and then of N-NO_2 to N-NO_3 by *Nitrobacter* bacteria (Russo, 1985). Therefore, contrary to the third hypothesis of the present study, N leaching was not reduced in the N-rich zeolite amendment compared to the commercial fertilizer or MBBR biomass amendments, despite the reported slow-release capabilities of N-rich zeolite (Bernardi et al., 2013; Guaya et al., 2020). Since NH_4^+ is only released from N-rich zeolite for another exchangeable cation, a previous study hypothesized that more $\text{NH}_3\text{-N}$ (NH_4^+) could be released in regions with saline soil and salty irrigation water (Perrin et al., 1998). It is possible that the tailings contained exchangeable cations since the initial EC was 1.5 mS/cm. The leached $\text{NH}_3\text{-N}$ was low in all the treatments, but $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations were higher than expected. In fact, N concentrations in leachates for all treatments except the control were above the recommended concentration of 0.3 mg/L for streams and rivers or 0.1 mg/L for lakes and reservoirs to avoid eutrophication (US EPA, 2002). There was no major contamination issue of surface runoff or plants containing trace elements or salts, except for plant uptake of Cr from the tailings and possibly Se from the MBBR.

4.5 Conclusion

The potential valorization of N-rich zeolite and MBBR biomass, residual materials from ammonia nitrogen treatment in mine water, was evaluated on non-acid generating gold mine tailings in the context of revegetation with agronomic herbaceous plants. The pot experiments showed that the N-rich zeolite did not increase plant growth (above and below ground) of Poaceae and Fabaceae species despite foliar N increases, but leaf Na concentrations were significantly higher with these residuals coming from the treatment of saline waters compared to the other treatments. The ability of zeolite to slowly release $\text{NH}_3\text{-N}$ was not observed. On the contrary, the zeolite leached $\text{NO}_3\text{-N}$ when mixed with the tailings. The tailings used in the present study had high Cr concentrations

that accumulated in the leaves of the plants and could have decreased *M. albus* symbiotic N nutrition.

In contrast, the MBBR biomass-amended tailings yielded similar results for above-ground biomass as the fertilizer-amended tailings, while the results for leaf area and below-ground and total biomass were comparable to the fertilizer-amended tailings and the commercial topsoil. This amendment increased Se foliar concentrations in the plants. However, the results did not show potential trace metal contamination due to surface runoff. Based on these findings, N-rich residual MBBR biomass from mine water treatment has the potential to be used as an amendment for revegetation of mine tailings with agronomic herbaceous plants. The possible Se phytotoxicity of the MBBR biomass needs to be evaluated over the longer term. More research is needed on N-rich zeolite with other types of $\text{NH}_3\text{-N}$ effluents.

Credit authorship contribution statement

Ricot Saint-Aimé: Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Marie Guittonny:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Supervision, Writing - review & editing, Funding acquisition. **Carmen M. Neculita:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Formal analysis, Supervision, Writing - review & editing, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Acknowledgements

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program, and the industrial partners of the Research Institute on Mines and Environment (RIME) - University of Québec in Abitibi-Témiscamingue (UQAT) - Polytechnique Montréal, including Agnico Eagle, Iamgold, Canadian Malartic Mine, Newmont Éléonore, Raglan Mine - Glencore and Rio Tinto

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre a pour but premièrement de souligner les principaux résultats présentés au Chapitre 4 sur le traitement des effluents chargés en N-NH₃ et la production des matières résiduelles riches en N qui ont été utilisées dans la végétalisation. Deuxièmement, il vise à montrer les liens entre ces deux volets du projet.

5.1 Traitement de N-NH₃ et production de matières résiduelles riches en N

5.1.1 Influence de la salinité sur l'efficacité du traitement de N-NH₃

Les résultats des tests préliminaires avec les effluents synthétiques ont montré une augmentation de la capacité de sorption de 1,5 à 6,3 mg N-NH₃/g de zéolite correspondant aussi à une augmentation de la concentration de 50 à 280 mg/L de N-NH₃. Il faut mentionner que la cinétique de traitement était plus rapide avec le préconditionnement de la zéolite avec le NaCl puis l'utilisation d'un agitateur, ce qui a permis de réduire le temps de contact. Cependant, avec l'ajout de salinité pour simuler l'effluent réel (salin), les différents scénarios testés (zéolite préconditionnée ou non conditionnée, avec ou sans agitation) ont montré que pour des concentrations similaires en N-NH₃, pour une augmentation de la conductivité électrique de 2,2 à 41,3 mS/cm, la capacité de sorption a chuté de moitié et que le préconditionnement et/ou l'agitation ont peu ou pas eu d'effet sur la capacité de sorption et le temps de traitement. Ces résultats trouvés ont été attribués à l'ordre de sélectivité des cations fixés par la zéolite (Ames Jr, 1960) et la compétition de ces cations présents (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺) dans le milieu avec N-NH₃ (NH₄⁺) (Ashrafizadeh et al., 2008; Chartrand et al., 2020; Huang et al., 2010; Mazloomi et Jalali, 2016; Weatherley et Miladinovic, 2004).

5.1.2 Potentiel de production de zéolite riche en azote

Les essais de traitabilité en batch de N-NH₃ par la zéolite ont montré des capacités de sorption de 2,2 mg/g N-NH₃ pour un effluent réel salin. En fonction de cette efficacité de sorption, une dose de 56 Mg/ha ou de 43,3 g/kg de zéolite a été utilisée sur les résidus miniers pour atteindre la dose cible de 100 kg N/ha recommandée pour la végétalisation minière (Bradshaw, 1983). Une diminution de la salinité de l'effluent exercerait une influence sur la sorption de la zéolite et en même temps sur la quantité de zéolite à utiliser considérant que les essais avec des effluents non

salins ont montré que des capacités de sorption plus élevées (6,3 mg/g N-NH₃). Nous constatons que le traitement géochimique par sorption sur des zéolites a la capacité de traiter le N-NH₃ et de produire des zéolites riches en N qui pourrait être utilisée comme amendements pour la végétalisation. De plus, une étude réalisée à la division Laronde des Mines Agnico-Eagle Limitée a déjà montré l'efficacité des zéolites dans le traitement de N-NH₃ et qu'un traitement combinant du charbon actif granulaire et des zéolites a produit un effluent final non toxique pour la *Daphnia magna* et la truite arc-en-ciel (Wagner et al., 2002).

5.1.3 Potentiel de production de biomasse MBBR

L'analyse de la biomasse MBBR récupérée lors des essais pour ce projet a montré qu'elle contenait 6% d'azote total (Table 4.1). Un taux d'application de 1,30 g de biomasse MBBR par kg de résidus miniers, soit 1,7 Mg/ha de masse sèche était nécessaire pour atteindre la dose visée de 100 kg/ha de N total par an (Bradshaw, 1983). De plus, la production de biomasse tant aérienne que foliaire et les concentrations foliaires en nutriments pour les résidus traités avec cette biomasse ont été comparables à celles obtenues avec l'utilisation d'engrais azoté (12-24-6) et un terreau commercial (Figure 4.2 et Figure 4.3). Ces résultats montrent qu'il y a un potentiel pour l'utilisation de la biomasse MBBR dans la végétalisation. Ce potentiel de production de biomasse MBBR pour une mine pourrait s'intégrer dans une logique d'économie circulaire avec une stratégie de valorisation des matières résiduelles riches en N issues du traitement de N-NH₃ des eaux minières (Tayebi-Khorami et al., 2019). Considérant la division de la mine Laronde avec un système de traitement biologique par le processus MBBR où 250 m³/h d'effluent sont traités (Mulligan, 2019) avec un débit journalier de purge est de 5 m³/h. La mine pourrait récupérer 438 Mg de biomasse MBBR annuellement, avec environ 1% de solide des boues du clarificateur (Tableau 5.1). La surface de résidus correspondante qui pourrait être végétalisée avec ensemencement agronomique et un taux de fertilisation azotée de 100 kg/ha par an serait de 258 ha avec la même dose appliquée dans le cadre de ce projet (1,7 Mg/ha ; masse sèche). Cependant, l'inconvénient serait le séchage d'une telle masse dans les conditions climatiques nordiques.

Tableau 5.1 Production annuelle potentielle de biomasse MBBR par une UTFE

Paramètres	Journalier	Annuel
Pourcentage de solide	1%	
Débit de purge	120 m ³	43 800 m ³
Production de biomasse MBBR	60 Mg	438 Mg

5.2 Influence des formes de N et de leur disponibilité pour les plantes

Dans le cadre de ce projet, contrairement à nos attentes, nous avons constaté qu'il y avait très peu de différence entre les résidus seuls et les résidus amendés avec les zéolites riches en N-NH₃ pour la dose cible en N total de 100 kg/ha. Pour cette même cible, les résidus amendés avec la biomasse MBBR, l'engrais commercial et le terreau avaient des traits foliaires et racinaires supérieurs par rapport aux traitements avec les zéolites (Figure 4.2). Les ratios moyens de la quantité de N foliaire/N substrat ont aussi montré des valeurs deux fois plus faible que les traitements avec les zéolites pour que les autres amendements en N (Table 4.6). Ces différences significatives seraient probablement dues premièrement à la quantité importante du N-NH₃ qui s'est oxydé en N-NO₃ dans les traitements avec zéolites (Figure 4.4). Deuxièmement, l'affinité des plantes pour N-NO₃ par rapport à N-NH₃ (Tian et al., 2021). Troisièmement, les plantes qui sont amendées avec N-NH₃ ont tendance à être plus petites (Walch-Liu et al., 2000). De plus, les zéolites riches en N-NH₃ n'ont ni facilité une augmentation de la biomasse des plantes, ni montré la capacité de libération lente de nutriments observée dans d'autres études (Bernardi et al., 2013; Ippolito et al., 2011; Perrin et al., 1998), car la quantité de N exportée était significativement plus élevée que pour les autres traitements (Figure 4.4).

5.3 Interconnexion entre les méthodes de traitement de N-NH₃ et la végétalisation

Dans le cadre de ce projet, les matières résiduelles riches en azote utilisées dans la végétalisation des résidus miniers proviennent de deux méthodes de traitements différents de N-NH₃. La première méthode de traitement était le traitement géochimique par sorption sur une zéolite qui a produit une matière résiduelle riche en azote qui est la zéolite riche en N-NH₃ (NH₄⁺). Cette dernière a été produite à l'échelle de laboratoire à l'aide d'effluents miniers salins (synthétique et réel). Cependant, la deuxième méthode était le traitement biologique réalisé au niveau d'une usine de

traitement des eaux par des réacteurs de biofilm à lit mobile (MBBR). Cette méthode de traitement a produit un effluent final avec 1 % de solide, duquel on a récupéré une biomasse riche en azote, dont l'analyse a montré qu'une fraction seulement de l'azote était sous la forme de N-NH_3 et N-NO_3 . Il faut noter que cette biomasse contenait 60 mg/kg de Se.

L'utilisation de ces deux matières résiduelles riches en azote se trouvant sous des formes différentes a montré que bien que les concentrations en azote au niveau des feuilles étaient similaires, des résultats différents ont été obtenus en ce qui concerne la croissance des plantes testées. Il faut aussi noter que des concentrations foliaires élevées en Se ont été observées et pouvaient être liées directement à la présence de Se dans la biomasse MBBR pour les résidus amendés avec cette dernière. D'un autre côté, des concentrations foliaires élevées en Na dans les plantes dans les traitements avec les zéolites (synthétique et réel) ont été observées et pouvaient être liées au Na provenant des effluents salins. Cependant, les mesures de conductivité électrique des eaux de surface lessivant les résidus amendés ou pas n'ont pas montré de grande différence entre les différents traitements. Zhao et al. (2020) ont montré que les racines ont la capacité d'exporter vers le sol le Na qui a été accumulé par la plante, mais que quand la concentration en Na est trop importante dans le sol, l'accumulation par les plantes est inévitable et leurs concentrations internes augmentent. Cette étude a montré que la qualité des eaux minières traitées (autre que N-NH_3) a un impact potentiel sur l'accumulation d'éléments indésirables (Na, Se) dans les feuilles des plantes après amendement avec les matériaux résiduels issus du traitement des eaux.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le traitement de N-NH_3 dans les effluents miniers soit par voie géochimique ou biologique génère des matières résiduelles riches en azote qui doivent être entreposées selon certaines normes environnementales. Ceci limite en particulier l'utilisation du traitement géochimique de N-NH_3 par les zéolites. Cependant, dans le cadre d'une approche d'économie circulaire, ces matières résiduelles pourraient être valorisées dans la végétalisation des résidus miniers.

Dans le cadre de ce projet multidisciplinaire, plusieurs essais de traitement géochimique en mode batch ont été réalisés en utilisant une zéolite (clinoptilolite) comme sorbant. Des essais préliminaires ont permis de déterminer les paramètres optimums pour le traitement des effluents synthétiques et réels salins. Certains paramètres ont été mesurés au début, tout au long des essais, et à la fin des essais afin d'évaluer l'efficacité du traitement et la quantité de N-NH_3 sorbée sur la zéolite. En effet, il semble que la quantité de N-NH_3 sorbée sur la zéolite diminue avec la présence de cations compétiteurs comme Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Ensuite, l'évaluation du potentiel de valorisation comme amendement des zéolites riches en N-NH_3 et la biomasse MBBR a été réalisée par des essais en pot avec des plantes herbacées agronomiques sur des résidus non générateurs d'acide. Ces amendements ont été comparés avec des résidus amendés avec un engrais minéral de type NPK et un terreau commercial. Les résultats ont montré des concentrations en azote similaires pour les résidus amendés, mais que les biomasses des plantes qui avaient poussé sur les zéolites riches en N-NH_3 étaient similaires à celles des résidus non amendés. Cependant, les plantes sur les résidus amendés avec la biomasse MBBR avaient des biomasses similaires à celles de l'engrais et du terreau. Le manque de disponibilité de l'azote et sa forme (NH_4^+) dans les traitements avec zéolites ont été évoqués comme les causes potentielles de la différence observée.

L'évaluation de la toxicité des eaux de surface et des feuilles n'a pas révélé d'éventuelle contamination par les métaux traces, sauf pour le Se et le Cr dans les plantes. Cependant, contrairement à ce qui a été observé dans d'autres études, des concentrations en N-NO_3 très élevées ($>200 \text{ mg/L}$) dans les eaux de lessivage au 28^e jour dans les traitements avec les zéolites seraient dues à l'oxydation de N-NH_3 en N-NO_3 . Les analyses foliaires ont montré des concentrations foliaires en Na 6-9 fois plus élevées dans les traitements avec les zéolites. La concentration foliaire en Cr pour les différents traitements a montré des niveaux toxiques. Cette concentration

proviendrait d'une accumulation par les plantes du Cr qui était présent dans les résidus à des concentrations totales supérieures à limite canadienne pour l'utilisation des sols à des fins industrielles. Enfin, une concentration foliaire élevée en Se a aussi été observée pour les plantes sur les résidus amendés avec la biomasse MBBR.

Les résultats de ce projet ont montré que l'utilisation de biomasse MBBR comme matière résiduelle riche en azote pour la végétalisation de résidus miniers non générateur d'acide pourrait être une alternative à l'utilisation d'engrais minéral. En revanche, d'autres recherches seraient nécessaires afin d'approfondir les connaissances sur les deux aspects du projet, le premier en lien avec le traitement de N-NH_3 , et le deuxième en lien avec l'utilisation des matières résiduelles issues de ce traitement.

Les besoins en recherche et les recommandations suivants peuvent être formulés :

- Réaliser des études complémentaires en batch et en continu avec d'autres types d'effluent miniers avec la zéolite afin de produire des zéolites plus riches en N-NH_3 et moins salines, mais aussi moins sensible à l'oxydation afin d'éviter une augmentation de l'exportation de nitrates dans les eaux;
- Utiliser une eau avec un pH plus proche de celui de l'eau de pluie pour les essais sur le potentiel de contamination résiduelle de l'eau de ruissellement des résidus amendés;
- Mesurer le pH des résidus amendés en fin d'expérience pour prendre en compte le potentiel effet acidifiant des plantes au niveau de la rhizosphere;
- Monter des expériences où on peut évaluer les pertes d'azote dans le système (volatilisation, dénitrification par exemple) pour mieux comprendre le devenir de l'azote apporté avec les amendements;
- Considérer l'influence de la teneur en eau volumique dans les résidus sur le cycle de l'azote;
- Évaluer les concentrations en nutriments à la fin des essais afin de faire un bilan de ce qui a été prélevé par les plantes, pour évaluer ce qui resterait pour une prochaine période de croissance et la durabilité de l'effet fertilisant;

- Évaluer l'amélioration des propriétés physiques des résidus miniers en parallèle à leurs propriétés chimiques;
- Faire un suivi de la teneur en eau dans les pots pendant la durée des essais afin de garder les résidus en dessous de 80% de saturation;
- Faire un apport initial en P dans les traitements avec les zéolites riches en N-NH₃ afin de favoriser la croissance des légumineuses (comme proposé par Tordoff et al. (2000));
- Étudier des moyens autres que la filtration sous vide afin de récupérer la biomasse MBBR;
- Conduire d'autres essais de végétalisation avec la biomasse MBBR humide vu que le séchage dans les conditions climatiques nordiques n'est pas envisageable et qu'elle pourrait être utilisée comme les biosolides municipaux ou en irrigation;
- Enfin, faire un suivi à plus long terme de la phytotoxicité du Cr provenant des résidus miniers et du Se provenant de la biomasse MBBR.

RÉFÉRENCES

- Aksakal, E. L., Angin, I. et Oztas, T. (2012). Effects of diatomite on soil physical properties. *CATENA*, 88(1), 1-5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.08.004>
- Al-Busaidi, A., Yamamoto, T., Inoue, M., Eneji, A. E., Mori, Y. et Irshad, M. (2008). Effects of zeolite on soil nutrients and growth of barley following irrigation with saline water. *Journal of Plant Nutrition*, 31(7), 1159-1173. <https://doi.org/10.1080/01904160802134434>
- Al-Lami, M. K., Oustriere, N., Gonzales, E. et Burken, J. G. (2019). Amendment-assisted revegetation of mine tailings: Improvement of tailings quality and biomass production. *International Journal Phytoremediation*, 21(5), 425-434. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1537249>
- Alabaster, J. S., Shurben, D. G. et Mallett, M. J. (1983). The acute lethal toxicity of mixtures of cyanide and ammonia to smolts of salmon, *Salmo salar* L. at low concentrations of dissolved oxygen. *Journal of Fish Biology*, 22(2), 215-222. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1983.tb04741.x>
- Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H. et Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20-31. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.063>
- Ames Jr, L. L. (1960). The cation sieve properties of clinoptilolite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 45(5-6), 689-700.
- Arabyarmohammadi, H., Guittonny, M. et Demers, I. (2023). Influence of vegetation and additional surface layers on the water balance of a reclamation cover with elevated water table. *Environmental Earth Sciences (pending final acceptance)*.
- Ashrafizadeh, S. N., Khorasani, Z. et Gorjiara, M. (2008). Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite. *Separation Science and Technology*, 43(4), 960-978. <https://doi.org/10.1080/01496390701870614>
- Bassin, J. P. et Dezotti, M. (2018). Moving bed biofilm reactor (MBBR). Dans M. Dezotti, G. Lippel et J. P. Bassin (dir.), *Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment: Emerging, Consolidated Technologies and Introduction to Molecular Techniques* (p. 37-74). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58835-3_3
- Belviso, C. (2020). Zeolite for potential toxic metal uptake from contaminated soil: A brief review. *Processes*, 8(7), 16. <https://doi.org/10.3390/pr8070820>
- Bendfeldt, E. S., Burger, J. A. et Daniels, W. L. (2001). Quality of amended mine soils after sixteen years. *Soil Science Society of America Journal*, 65(6), 1736-1744. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.1736>
- Bernardi, A. C. C., Oliviera, P. P. A., Monte, M. B. M. et Souza-Barros, F. (2013). Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.051>

- Bhanbhro, R., Knutsson, R., Rodriguez, J., Edeskär, T. et Knutsson, S. (2013). Basic description of tailings from aitik focusing on mechanical behavior. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3(12), 65-69.
- Bigelow, C. A., Bowman, D. C., Cassel, D. K. et Rufty Jr, T. W. (2001). Creeping bentgrass response to inorganic soil amendments and mechanically induced subsurface drainage and aeration. *Crop Science*, 41(3), 797-805. <https://doi.org/10.2135/cropsci2001.413797x>
- Bradshaw, A. D. (1983). The reconstruction of ecosystems: Presidential address to the British Ecological Society, December 1982. *Journal of Applied Ecology*, 20(1), 1-17.
- Bramryd, T. (2001). Effects of liquid and dewatered sewage sludge applied to a scots pine stand (*Pinus sylvestris* L.) in Central Sweden. *Forest Ecology and Management*, 147(2), 197-216. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(00\)00476-X](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(00)00476-X)
- Broderius, S. J. et Smith Jr, L. L. (1979). Lethal and sublethal effects of binary mixtures of cyanide and hexavalent chromium, zinc, or ammonia to the fathead minnow (*Pimephales Promelas*) and rainbow trout (*Salmo Gairdneri*). *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 36(2), 164-172. <https://doi.org/10.1139/f79-026>
- Burger, J. A. et Zipper, C. E. (2002). How to restore forests on surface-mined land: Reclamation guidelines for surface mined land in Southwest Virginia. *Virginia Cooperative Extension*, . Publication 460-123, 1-20.
- Burgess, M., Mehuys, G. et Madramootoo, C. (2002). Nitrogen dynamics of decomposing corn residue components under three tillage systems. *Soil Science Society of America Journal*, 66(4), 1350-1358. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1350>
- Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(9), 1019-1052. <https://doi.org/10.1139/t07-040>
- Casadella, A., Kuntke, P., Schaetzle, O. et Loos, K. (2016). Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium. *Water Research*, 90, 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.017>
- CCME. (2007). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables. Updated September, 2007. Dans *Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment*.
- CCME. (2010). Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux visant la protection de la vie aquatique : ammoniac. . Dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement* (p. 1-8). <https://ccme.ca/fr/res/ammoniac-fr-recommandations-canadiennes-pour-la-qualit-des-eaux-protection-de-la-vie-aquatique.pdf>
- CCME. (2012). *Guidance document for the beneficial use of municipal biosolids. Municipal sludge and treated septage-Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada*. https://publications.gc.ca/collections/collection_2013/ccme/En108-4-56-2012-eng.pdf
- Cele, E. N. et Maboeta, M. (2016). A greenhouse trial to investigate the ameliorative properties of biosolids and plants on physicochemical conditions of iron ore tailings: Implications for an

- iron ore mine site remediation. *Journal of Environmental Management*, 165, 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.029>
- Chang, A. C. et Page, A. L. (2000). Trace elements slowly accumulating, depleting in soils. *California agriculture*, 54(2), 49-55. <https://doi.org/10.3733/ca.v054n02p49>
- Chapin, F. S., Matson, P. A. et Vitousek, P. M. (2012). *Principles of terrestrial ecology* (2^e éd.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9504-9>
- Chartrand, Z. G., Narbaitz, R. M., Sartaj, M. et Downey, J. (2020). Ammonia-Ca-K competitive ion-exchange on zeolites in mining wastewater treatment: Batch regeneration and column performance. *Journal of Sustainable Mining*, 19(2), 58-71. <https://doi.org/10.46873/2300-3960.1006>
- Chen, J.-F. (1997). Adsorption and diffusion of ammonium in soils. Dans Z.-l. Zhu, Q.-x. Wen et J. R. Freney (dir.), *Nitrogen in Soils of China* (p. 87-112). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-5636-3>
- Cheng, Q., Li, H., Xu, Y., Chen, S., Liao, Y., Deng, F. et Li, J. (2017). Study on the adsorption of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by NaCl-modified zeolite. *PLOS ONE*, 12(5), 0176109-0176120. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176109>
- Chmielewská, E. et Lesný, J. (2012). Selective ion exchange onto Slovakian natural zeolites in aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293(2), 535-543. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1692-3>
- Colella, C. et Wise, W. S. (2014). The IZA handbook of natural zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 4-10. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.028>
- Contin, M., Miho, L., Pellegrini, E., Gjoka, F. et Shkurta, E. (2019). Effects of natural zeolites on ryegrass growth and bioavailability of Cd, Ni, Pb, and Zn in an Albanian contaminated soil. *Journal of Soils and Sediments*, 19(12), 4052-4062. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02359-7>
- Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J. D., Liebau, F., Mandarino, J. A., Minato, H., Nickel, E. H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R. A., Tillmanns, E. et Vezzadini, G. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new Minerals and Mineral names. *Canadian Mineralogist*, 35(6), 1571-1606. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-13144257683&partnerID=40&md5=64d1ac1cf6bf843c934982800726a2f1>
- Dale, C., Laliberte, M., Oliphant, D. et Ekenberg, M. (2015). Wastewater treatment using MBBR in cold climates. Dans. Conference Proceedings of Mine Water Solutions in Extreme Environments, 12-15 april, Vancouver, Canada, Vancouver, Canada.
- Dayeh, V. R., Schirmer, K. et Bols, N. C. (2009). Ammonia-containing industrial effluents, lethal to rainbow trout, induce vacuolisation and neutral red uptake in the rainbow trout gill cell line, RTgill-W1. *Alternatives to Laboratory Animals*, 37(1), 77-87. <https://doi.org/10.1177/026119290903700111>

- Dessureault-Rompré, J. (2022). Soil nitrogen supply: Linking plant available n to ecosystem functions and productivity. *Nitrogen*, 3(3), 455-457. <https://doi.org/10.3390/nitrogen3030030>
- Diacono, M. et Montemurro, F. (2010). Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30(2), 401-422. <https://doi.org/10.1051/agro/2009040>
- Dodds, W. K. et Smith, V. H. (2016). Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *Inland Waters*, 6(2), 155-164. <https://doi.org/10.5268/IW-6.2.909>
- Edraki, M., Baumgartl, T., Manlapig, E., Bradshaw, D., Franks, D. M. et Moran, C. J. (2014). Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production*, 84, 411-420. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.079>
- Emerson, K., Russo, R. C., Lund, R. E. et Thurston, R. V. (1975). Aqueous ammonia equilibrium calculations: Effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 32(12), 2379-2383. <https://doi.org/10.1139/f75-274>
- Englert, A. H. et Rubio, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 75(1), 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.01.003>
- Eslami, M., Khorassani, R., Coltorti, M., Malferrari, D., Faccini, B., Ferretti, G., Di Giuseppe, D., Fotovat, A. et Halajnia, A. (2018). Leaching behaviour of a sandy soil amended with natural and NH_4^+ and K^+ saturated clinoptilolite and chabazite. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(8), 1142-1151. <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1414944>
- Eslami, M., Khorassani, R., Fotovat, A. et Halajnia, A. (2019). NH_4^+ - K^+ co-loaded clinoptilolite as a binary fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(1), 33-45. <https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1591617>
- Ethier, M.-P., Bussière, B., Aubertin, M., Maqsoud, A., Demers, I. et Broda, S. (2018). In situ evaluation of performance of reclamation measures implemented on abandoned reactive tailings disposal site. *Canadian Geotechnical Journal*, 55(12), 1742-1755. <https://doi.org/10.1139/cgj-2016-0699>
- Evanylo, G. K., Abaye, A. O., Dundas, C., Zipper, C. E., Lemus, R., Sukkariyah, B. et Rockett, J. (2005). Herbaceous vegetation productivity, persistence, and metals uptake on a biosolids-amended mine soil. *Journal of Environmental Quality*, 34(5), 1811-1819. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0329>
- Freney, J. R., Simpson, J. R. et Denmaed, O. T. (1983). Volatilization of ammonia. Dans J. Freney et J. Simpson (dir.), *Gaseous losses of nitrogen from plant-soil systems* (vol. 9, p. 1-32). Martinus Nijhoff. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-1662-8>
- Frosch, R. A. et Gallopoulos, N. E. (1989). Strategies for manufacturing. *Scientific American*, 261(3), 144-153.
- Gagnon, F. (2018). *Utilisation d'amendements organiques pour le reboisement du parc à résidus sans drainage minier acide de la mine Niobec* (publication n° 10826427) [M.Sc., Université du Québec à Chicoutimi (Canada)]. ProQuest Dissertations & Theses Global.

<https://www.proquest.com/dissertations-theses/utilisation-damendements-organiques-pour-le/docview/2051294007/se-2?accountid=14721>

- Gao, L., Zhang, C., Sun, Y. et Ma, C. (2019). Effect and mechanism of modification treatment on ammonium and phosphate removal by ferric-modified zeolite. *Environmental technology*, 40(15), 1959-1968. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1435729>
- Genty, T. (2009). *Peut-on traiter efficacement le drainage neutre contaminé à l'aide de techniques utilisant la sorption comme principal mécanisme de traitement?*
- Giroux, M., Deschênes, L. et Chassé, R. (2008). Les éléments traces métalliques (ÉTM). *Conservation des ressources*. https://irda.blob.core.windows.net/media/2185/giroux-et-al-2008_fiche_etm.pdf
- Githinji, L. J. M., Dane, J. H. et Walker, R. H. (2011). Physical and hydraulic properties of inorganic amendments and modeling their effects on water movement in sand-based root zones. *Irrigation Science*, 29(1), 65-77. <https://doi.org/10.1007/s00271-010-0218-4>
- Gouvernement du Québec (2012). *Directive 019 sur l'industrie minière*. http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/directive019.pdf
- Green, S. et Renault, S. (2008). Influence of papermill sludge on growth of *Medicago sativa*, *Festuca rubra* and *Agropyron trachycaulum* in gold mine tailings: a greenhouse study. *Environmental Pollution*, 151(3), 524-531. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.016>
- Guaya, D., Mendoza, A., Valderrama, C. s., Farran, A., Sauras-Yera, T. et Cortina, J. L. (2020). Use of nutrient-enriched zeolite (NEZ) from urban wastewaters in amended soils: Evaluation of plant availability of mineral elements. *Science of the Total Environment*, 727. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138646>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A. et Cortina, J. L. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1516-1525. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.030>
- Guittonny-Larchevêque, M., Meddeb, Y. et Barrette, D. (2016). Can graminoids used for mine tailings revegetation improve substrate structure? *Botany*, 94(11), 1053-1061. <https://doi.org/10.1139/cjb-2016-0015>
- Guittonny, M. (2021). Revegetation of mine sites. Dans B. Bussière et M. Guittonny (dir.), *Hard rock mine reclamation : From prediction to management of acid mine drainage* (p. 297-319). CRC Press.
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M. et Colín-Cruz, A. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 1227-1235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>
- Harris, M. E., Gardner, W. C., Pypker, T. et Naeth, M. A. (2021). Influence of a one-time biosolids application on elemental and nutrient concentrations on mine tailings. *Canadian Journal of Soil Science*, 101(4), 703-716. <https://doi.org/10.1139/cjss-2020-0022>
- Hoang, V., Delatolla, R., Abujamel, T., Mottawea, W., Gadbois, A., Laflamme, E. et Stintzi, A. (2014). Nitrifying moving bed biofilm reactor (MBBR) biofilm and biomass response to

- long term exposure to 1 °C. *Water Research*, 49, 215-224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.018>
- Holl, K. D. et Aide, T. M. (2011). When and where to actively restore ecosystems? *Forest Ecology and Management*, 261(10), 1558-1563. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2010.07.004>
- Hopkins, B. G. (2015). Phosphorus. Dans A. V. Barker et D. J. Pilbeam (dir.), *Handbook of plant nutrition* (2^e éd., p. 65-126). CRC Press.
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B. et Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 247-252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.156>
- Huang, Z. T. et Petrovic, A. M. (1994). Physical properties of sand as affected by clinoptilolite zeolite particle size and quantity. *Journal of Turfgrass Management*, 1(1), 1-15. https://doi.org/10.1300/J099v01n01_01
- Huo, H., Lin, H., Dong, Y., Cheng, H., Wang, H. et Cao, L. (2012). Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, 292-297. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.001>
- Hwang, T. et Neculita, C. M. (2013). In situ immobilization of heavy metals in severely weathered tailings amended with food waste-based compost and zeolite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(1). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1388-x>
- Inglezakis, V. J., Papadeas, C. D., Loizidou, M. D. et Grigoropoulou, H. P. (2001). Effects of pretreatment on physical and ion exchange properties of natural clinoptilolite. *Environmental technology*, 22(1), 75-82. <https://doi.org/10.1080/09593332208618308>
- Inglezakis, V. J. et Zorpas, A. A. (2012). *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers. <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=579893&lang=fr&site=ehost-live>
- Ippolito, J. A., Tarkalson, D. D. et Lehrsch, G. A. (2011). Zeolite soil application method affects inorganic nitrogen, moisture, and corn growth. *Soil Science*, 176(3), 136-142. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31820e4063>
- IUSS Working Group WRB. (2015). *World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H. et Vikman, M. (2015). Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(7), 703-748. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900238>
- Jha, V. K. et Hayashi, S. (2009). Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH₄⁺ retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.052>
- Kabata-Pendias, A. (2017). *Trace elements in soils and plants* (4th^e éd.). CRC Press.
- Khanna, P. (1981). Leaching of nitrogen from terrestrial ecosystems—patterns, mechanisms and ecosystem responses. Dans F. E. Clark et T. Rosswall (dir.), *Terrestrial Nitrogen Cycles:*

- Processes, ecosystem strategies, and management impacts* (vol. 33, p. 343-352). Swedish Natural Science Research Council. <https://www.jstor.org/stable/45128675>
- Kinnunen, P., Karhu, M., Yli-Rantala, E., Kivikytö-Reponen, P. et Mäkinen, J. (2022). A review of circular economy strategies for mine tailings. *Cleaner Engineering and Technology*, 8, 100499. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100499>
- Kuyucak, N. et Akcil, A. (2013). Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*, 50-51, 13-29. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>
- Kwakye-Awuah, B., Labik, L. K., Nkrumah, I. et Williams, C. (2014). Removal of ammonium ions by laboratory-synthesized zeolite linde type a adsorption from water samples affected by mining activities in Ghana. *Journal of Water and Health*, 12(1), 151-160. <https://doi.org/10.2166/wh.2013.093>
- Kwofie, I. A., Jogand, H., De Ladurantaye-Noël, M. et Dale, C. (2021). Removal of cyanide and other nitrogen-based compounds from gold mine effluents using moving bed biofilm reactor (MBBR). *Water*, 13(23), 3370. <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/23/3370>
- Lebedynets, M., Sprynskyy, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R. et Buszewski, B. (2004). Adsorption of ammonium ions onto a natural zeolite: Transcarpathian clinoptilolite. *Adsorption Science & Technology*, 22(9), 731-741. <https://doi.org/10.1260/0263617043026541>
- Lee, D.-S., Lim, S.-S., Park, H.-J., Yang, H. I., Park, S.-I., Kwak, J.-H. et Choi, W.-J. (2019). Fly ash and zeolite decrease metal uptake but do not improve rice growth in paddy soils contaminated with Cu and Zn. *Environment International*, 129, 551-564. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.032>
- Lessman, G. M. et Thom, W. O. (2000). Tall fescue. Dans C. R. Campbell (dir.), *Reference sufficiency ranges for plant analysis in the southern region of the United States* (p. 49-50). Southern Cooperative Series Bulletin No. 394. www.ncagr.gov/agronomi/saaesd/scsb394.pdf
- Li, Z., Zhang, Y. et Li, Y. (2013). Zeolite as slow-release fertilizer on spinach yields and quality in a greenhouse test. *Journal of Plant Nutrition*, 36(10), 1496-1505. <https://doi.org/10.1080/01904167.2013.790429>
- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C. h., Lee, D.-J. et Tay, J. H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, 103, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>
- Lindsay, M. B. J., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J. et Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157-177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Liu, Z.-Y. (1997). Nitrogen in the rhizosphere. Dans Z.-l. Zhu, Q.-x. Wen et J. R. Freney (dir.), *Nitrogen in Soils of China* (p. 215-237). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-5636-3>

- Lottermoser, B. G. (2010). Introduction to mine wastes. Dans *Mine Wastes*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8_1
- Ma, L.-S. (1997). Nitrogen management and environmental and crop quality. Dans Z.-l. Zhu, Q.-x. Wen et J. R. Freney (dir.), *Nitrogen in Soils of China* (p. 87-111). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-5636-3>
- Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S. S., Mousavi, S. F., Abbaspour, K. C. et Afyuni, M. (2011, 2011/02/01/). Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*, 51(3), 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.020>
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M. et Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment – How effective is their use. Dans W. Elshorbagy et R. K. Chowdhury (dir.), *Water treatment* (p. 81-112). InTech. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/50738>
- Matinde, E., Simate, G. et Ndlovu, S. (2018). Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 118(8), 825-844. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>
- Mazloomi, F. et Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 240-249. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.001>
- MELCC. (2005). *Guide sur l'utilisation de matières résiduelles fertilisantes (MRF) pour la restauration de la couverture végétale de lieux dégradés* (1^e éd.). https://www.environnement.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/vegetal/guide.pdf
- MELCC. (2009). *Code de pratiques écologiques pour les mines de métaux*. <https://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/documents/codes/mm/mm-fra.pdf>
- MEND. (2014). *Study to identify BATEA for the management and control of effluent quality from mines*. MEND Report 3.50.1, Hatch, Canada, 527p. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11052.92808>
- MERN. (2022). *Guide de préparation du plan de réaménagement et de restauration des sites miniers au Québec*. Gouvernement du Québec. <https://mrnf.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/choisir-secteur-minier-du-quebec.pdf>
- Mills, A. L. (2019). Qualitative and quantitative aspects of the modern nitrogen cycle. Dans C. J. Hurst (dir.), *Understanding Terrestrial Microbial Communities* (vol. 6, p. 31-63). Springer.
- Ministère de la Justice. (2023). *Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants* (publication n° DORS/2002-222). <http://laws-lois.justice.gc.ca>
- Mudder, T. I., Botz, M. M. et Smith, A. (2001). *Chemistry and treatment of cyanidation wastes* (2^e éd.). Mining Journal Books Limited.
- Mulligan, C. (2019). *Sustainable engineering: Principles and implementation*. Crc Press.
- Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3463-3470. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC34179/pdf/pq003463.pdf>

- Nakhli, S. A. A., Delkash, M., Bakhshayesh, B. E. et Kazemian, H. (2017). Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention. *Water, Air, & Soil Pollution : An International Journal of Environmental Pollution*, 228(12), 1-34. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3649-1>
- Neculita, C. M., Coudert, L. et Rosa, E. (2019). *Challenges and opportunities in mine water treatment in cold climate*. Geo-Environmental Engineering Concordia University, Montreal, Canada.
- Niu, Y. F., Chai, R. S., Jin, G. L., Wang, H., Tang, C. X. et Zhang, Y. S. (2013). Responses of root architecture development to low phosphorus availability: a review. *Annals of botany*, 112(2), 391-408. <https://doi.org/10.1093/aob/mcs285>
- Norton, J. M. et Stark, J. M. (2011). Chapter Fifteen - Regulation and measurement of nitrification in terrestrial systems. Dans M. G. Klotz (dir.), *Methods in Enzymology* (vol. 486, p. 343-368). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381294-0.00015-8>
- Ntanos, E., Kekelis, P., Assimakopoulou, A., Gasparatos, D., Denaxa, N.-K., Tsaforos, A. et Roussos, P. A. (2021). Amelioration effects against salinity stress in strawberry by bentonite-zeolite mixture, *Glycine Betaine*, and *Bacillus amyloliquefaciens* in terms of plant growth, nutrient content, soil properties, yield, and fruit quality characteristics. *Applied Sciences*, 11(19), 8796. <https://doi.org/10.3390/app11198796>
- Perrin, T. S. (1997). *A slow-release nitrogen fertilizer: Ammonium-loaded clinoptilolite* (publication n° 1385405) [M.S., Utah State University]. ProQuest Dissertations & Theses Global. <https://www.proquest.com/dissertations-theses/slow-release-nitrogen-fertilizer-ammonium-loaded/docview/304395312/>
- Perrin, T. S., Drost, D. T., Boettinger, J. L. et Norton, J. M. (1998). Ammonium-loaded clinoptilolite: a slow-release nitrogen fertilizer for sweet corn. *Journal of Plant Nutrition*, 21(3), 515-530. <https://doi.org/10.1080/01904169809365421>
- Pilbeam, D. J. (2015). Nitrogen. Dans A. V. Barker et D. J. Pilbeam (dir.), *Handbook of plant nutrition* (2^e éd., p. 17-64). CRC Press.
- Plank, C. O. (2000). Alfalfa. Dans C. R. Campbell (dir.), *Reference sufficiency ranges for plant analysis in the southern region of the United States* (p. 45-48). Southern Cooperative Series Bulletin No. 394. www.ncagr.gov/agronomi/saaesd/scsb394.pdf
- Plank, C. O. et Donohue, S. J. (2000). Small grain-barley, oats, rye, wheat. Dans C. R. Campbell (dir.), *Reference sufficiency ranges for plant analysis in the southern region of the United States* (p. 29-31). Southern Cooperative Series Bulletin No. 394. www.ncagr.gov/agronomi/saaesd/scsb394.pdf
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H. et Onus, A. N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, 12(1), 183-189.
- Rahmani, A. R., Mahvi, A. H., Mesdaghinia, A. R. et Nasser, S. (2004). Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(2), 125-133. <https://doi.org/10.1007/BF03325825>

- Rakotonimaro, T. V., Guittonny, M. et Neculita, C. M. (2018). Stabilization of hard rock mines tailings with organic amendments: Pore water quality control and revegetation - a review. *Desalination and Water Treatment*, 112, 53-71. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22395>
- Ramesh, K. et Reddy, D. D. (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. Dans D. L. Sparks (dir.), *Advances in Agronomy*, (vol. 113, p. 219-241). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386473-4.00004-X>
- Randall, D. J. et Tsui, T. K. N. (2002). Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin*, 45(1), 17-23. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00227-8)
- Rey, N. J., Demers, I., Bussière, B. et Mbonimpa, M. (2020). Laboratory study of low-sulfide tailings covers with elevated water table to prevent acid mine drainage. *Canadian Geotechnical Journal*, 57(12), 1998-2009. <https://doi.org/10.1139/cgj-2018-0875>
- Rey, V., Ríos, C. A., Vargas, L. Y. et Valente, T. M. (2021, January 1, 2021). Use of natural zeolite-rich tuff and siliceous sand for mine water treatment from abandoned gold mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106660. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106660>
- Robert, É. et Braghiroli, F. L. (2022). Development of a biochar-based substrate added with nitrogen from a mining effluent for the production of *Picea mariana* seedlings. *Clean Technologies*, 4(3), 770-784. <https://www.mdpi.com/2571-8797/4/3/47>
- Russo, R. C. (1985). Ammonia, nitrite, and nitrate. Dans G. M. Rand et S. R. Petrocelli (dir.), *Fundamentals of aquatic toxicology : Methods and applications* (p. 455-471). Washington ; Hemisphere Publishing Corporation.
- Sarioglu, M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, 41(1), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.008>
- Schoeman, J. J. (1986). Evaluation of a South African clinoptilolite for ammonia-nitrogen removal from an underground mine water. *Water SA*, 12(2), 73-82.
- Schwab, P., Zhu, D. et Banks, M. K. (2007). Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments. *Bioresource Technology*, 98(15), 2935-2941. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.012>
- Sigurdarson, J. J., Svane, S. et Karring, H. (2018). The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(2), 241-258. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9466-1>
- Singh, H. P., Mahajan, P., Kaur, S., Batish, D. R. et Kohli, R. K. (2013). Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environmental Chemistry Letters*, 11(3), 229-254. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0407-5>
- Skousen, J. G. et Zipper, C. E. (2010). Revegetation species and practices. *VCE publication*, 460-122. www.pubs.ext.vt.edu/460-122.
- Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J. et Buszewski, B. (2005). Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 408-415. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.058>

- Stambulska, U. Y., Bayliak, M. M. et Lushchak, V. I. (2018). Chromium(VI) toxicity in legume plants: Modulation effects of rhizobial symbiosis. *BioMed Research International*, 2018, 8031213. <https://doi.org/10.1155/2018/8031213>
- Stehouwer, R., Day, R. L. et Macneal, K. E. (2006). Nutrient and trace element leaching following mine reclamation with biosolids. *Journal of Environmental Quality*, 35(4), 1118-1126. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0134>
- Stein, L. Y. et Klotz, M. G. (2016). The nitrogen cycle. *Current Biology*, 26(3), R94-R98. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
- Tayebi-Khorami, M., Edraki, M., Corder, G. et Golev, A. (2019). Re-thinking mining waste through an integrative approach led by circular economy aspirations. *Minerals*, 9(5), 286. <https://doi.org/10.3390/min9050286>
- Tian, Y., Sun, W., Song, M., Zhao, Y., Wen, S., Cui, Y., Li, X. et Xu, X. (2021). Effects of grass-legume mixture on plant production and inorganic nitrogen acquisition. *Rhizosphere*, 20, 100447. <https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2021.100447>
- Tordoff, G. M., Baker, A. J. et Willis, A. J. (2000). Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41(1-2), 219-228. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00414-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00414-2)
- Ullrich, W. R. (2002). Salinity and Nitrogen Nutrition. Dans A. Läuchli et U. Lüttge (dir.), *Salinity: Environment - Plants - Molecules* (p. 229-248). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/0-306-48155-3_11
- US EPA. (2002). *National recommended water quality criteria: 2002* (publication n° EPA-822-R-02-047). www.epa.gov/waterscience/standards/wqcriteria.html.
- US EPA. (2013). *Aquatic life ambient water quality criteria for ammonia-freshwater 2013*. www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/aquatic-life-ambient-water-quality-criteria-for-ammonia-freshwater-2013.pdf
- Usman, M., Sanaullah, M., Ullah, A., Li, S. et Farooq, M. (2022). Nitrogen pollution originating from wastewater and agriculture: Advances in treatment and management. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 260(1), 9. <https://doi.org/10.1007/s44169-022-00010-0>
- Vassileva, P. et Voikova, D. (2009). Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 948-953. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.062>
- Wagner, R., Liu, L. et Grondin, L. (2002). *Toxicity treatment evaluation of mine final effluent—Using chemical and physical treatment methods* (publication n° 2002-12). <http://pdf.library.laurentian.ca/medb/conf/Sudbury03/ChemicalElements/161.pdf>
- Wahlström, M., Kaartinen, T., Mäkinen, J., Punkkinen, H., Häkkinen, A., Mamelkina, M., Tuunila, R., Lamberg, P., Gonzales, M. S. et Sandru, M. (2017). *Water conscious mining (WASCIUS)*. Nordisk Ministerråd. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.6027/TN2017-525>
- Walch-Liu, P., Neumann, G., Bangerth, F. et Engels, C. (2000). Rapid effects of nitrogen form on leaf morphogenesis in tobacco. *Journal of Experimental Botany*, 51(343), 227-237. <https://doi.org/10.1093/jexbot/51.343.227>

- Wang, S. et Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S. et Zhu, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 735-740. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.002>
- Wang, Z.-H. et Li, S.-X. (2019). Nitrate N loss by leaching and surface runoff in agricultural land: A global issue (a review). *Advances in agronomy*, 156, 159-217. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.01.007>
- Weatherley, L. R. et Miladinovic, N. D. (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38(20), 4305-4312. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.026>
- Wiggans, S. C. et Frey, K. J. (1955). Photoperiodism in oats. Dans. Proceedings of the Iowa Academy of Science. <https://scholarworks.uni.edu/pias/vol62/iss1/13>
- Wijesekara, H., Bolan, N. S., Vithanage, M., Xu, Y., Mandal, S., Brown, S. L., Hettiarachchi, G. M., Pierzynski, G. M., Huang, L., Ok, Y. S., Kirkham, M. B., Saint, C. P. et Surapaneni, A. (2016). Chapter two - Utilization of biowaste for mine spoil rehabilitation. *Advances in agronomy*, 138, 97-173. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.03.001>
- Zhao, C., Zhang, H., Song, C., Zhu, J.-K. et Shabala, S. (2020). Mechanisms of plant responses and adaptation to soil salinity. *The Innovation*, 1(1), 100017. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2020.100017>
- Zolfaghari, M., Magdouli, S., Tanabene, R., Komtchou, S. P., Martial, R. et Saffar, T. (2020). Pragmatic strategy for the removal of ammonia from gold mine effluents using a combination of electro-coagulation and zeolite cation exchange processes: A staged approach. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101512-101520. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101512>

ANNEXE A PROTOCOLES DE RECHERCHE

- ❖ A.1 Protocole de caractérisation des matériaux (effluents miniers, zéolite, biosolides, résidus miniers, et lixiviat)
- ❖ A.2 Protocole du traitement en batch de N-NH_3 présent dans des effluents synthétiques et réels par la clinoptilolite et récupération de la biomasse MBBR
- ❖ A.2 Protocole de récupération de la biomasse MBBR
- ❖ A.3 Protocole pour les essais de végétalisation sur les résidus miniers



Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et valorisation des solides résiduels contaminés

Partie expérimentale du projet de recherche :

A1. Protocole de caractérisation des matériaux (effluents miniers, zéolite, biosolides, résidus miniers, et lixiviat)

Présenté par

Ricot Saint-Aimé

Maîtrise

en génie minéral

sous la direction de Carmen M. Neculita

et la co-direction de Marie Guittonny

Hiver 2022

Plan

1. Objectif de travail

2. Étapes des travaux

Étape 1 : Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Étape 2 : Caractérisation des matériaux

Étape 3 : Mesures des paramètres

3. Mesure des paramètres physiques

3.1. Gravité spécifique (Gs)

3.2. Granulométrie

3.3. Humidité - Teneur en eau

3.4. Densité apparente (Bulk density)

4. Mesure des paramètres chimiques/électrochimiques

4.1. pH, ORP, et conductivité

4.2. N-NH₃

4.3. Métaux

4.4. Carbone total (Ctotal) et Soufre total (Stotal)

Protocole de caractérisation des matériaux (effluents miniers, zéolite, biosolides, et résidus miniers)

Objectif de travail

L'objectif de ce travail est de conduire une expérience en laboratoire afin de traiter l'azote ammoniacale (N-NH_3) issu des effluents miniers. L'objectif de base est de faire un essai batch afin d'évaluer la performance de la clinoptilolite à enlever le N-NH_3 des effluents miniers (synthétiques et réels) pour ensuite comparer l'effet de N-NH_3 sorbé sur la zéolite avec les biosolides et l'engrais dans la végétalisation des sites miniers. Les objectifs spécifiques sont de :

- Caractériser les effluents miniers avant et après le traitement
- Caractériser chaque matériau avant le traitement, et les mélanges après les essais de végétalisation

Étapes des travaux

Les étapes de préparation et d'exécution qui seront effectuées pour mener à bien les travaux sont les suivantes :

Étape 1 : Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Étape 2 : Caractérisation des matériaux

Étape 3 : Mesures des paramètres & Collecte des données

Étape 1 : Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

❖ Matériels

- | | |
|---|----------------------------|
| - Agitateur | |
| - Barreaux magnétiques | - Bêchers (100 mL, 300 mL) |
| - Fioles de 500 mL, 1000 mL | |
| - Flacons volumétrique 500 mL | - Pissette |
| - Plat magnétique | - Pot (Mason) de 1L |
| - Spatule, cuillère | - Étuve |
| - Balances de 0,01 g et de 0,0001g de précision (préalablement calibrées) | |

- Coupelles en plastique jetables (38/25 mm et 63,3/127mm)
- Entonnoir (60-80mm d'ouverture avec 3-10 mm d'embouts)
- Micropipette avec embouts (0,1µl- 10 mL)
- Papier filtre de 0,45µm (filtre Whatman (No. 42))
- Rubans de laboratoire à usage général
- Seringues jaugées en plastiques (volume 10 mL, 20 mL)

❖ Équipements/ appareils de mesure

- Spectromètre d'émission atomique (ICP-AES)

❖ Réactifs

- | | |
|--|--|
| - Acide sulfurique (H_2SO_4) | - Acide nitrique (HNO_3) |
| - Eau distillée | - Chlorure de sodium (NaCl) |
| - Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) | |
| - Hydroxyde de sodium (NaOH) | |

❖ Matériaux

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| - Effluents miniers | - Zéolite (Clinoptilolite) |
| - Biosolides | - Résidus miniers |
| - Mélanges | |
| - Engrais NPK | |

Étape 2 : Caractérisation des matériaux

Caractériser au besoin chaque matériau (solide ou liquide) pour les essais de traitement des eaux et/ou qui compose les mélanges dans le cadre des essais de végétalisation

Caractériser les solides :

A. Zéolite (clinoptilolite) : avant le traitement des eaux pour les essais batch avec effluent réel et synthétique et clinoptilolite saturée en ammonium provenant des essais batch

- Mesurer les paramètres physiques : CEC, Gs, granulométrie, densité apparente
- Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : pH, Eh, conductivité,

B. Résidus miniers : avant essais de végétalisation

- Mesurer les paramètres physiques : granulométrie, densité apparente,

C. Biosolides et résidus miniers : avant essais de végétalisation

- Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : pH, Eh, conductivité, N-NO₃, N-NH₃, NKT, P₂O₅, métaux, S_{total}, C_{total}

Caractériser les liquides :

A. Effluent minier réel :

- Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : pH, Eh, conductivité, anions et cations

B. Lixiviat provenant des essais de végétalisation

- Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : pH, Eh, conductivité, N-NO₃, N-NH₃, NKT, P₂O₅, anions et cations

C. Après les essais de végétalisation

- Mesurer les paramètres physiques :
 - Densité apparente, porosité, macroporosité

D. Caractériser les feuilles et tiges provenant des essais :

- Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : N-NH₃, NKT, P₂O₅, métaux, S_{total}, C_{total}

- Évaluer les paramètres de croissance :
 - Mesurer l'indice de surface foliaire (LAI)
 - Mesurer la densité de longueur de racines (RLD)

Étape 3 : Mesures des paramètres

3. Mesure des paramètres physiques

3.1 Gravité spécifique (Gs)

- Procéder au broyage d'un échantillon de zéolite entre 0,05 à 880µm
- Peser 30-40g de l'échantillon zéolite broyée et placer la dans un tube
- Placer un tube vide (témoin) et valider avec des étalons pour chaque série
- Placer le tube avec l'échantillon zéolite broyée dans l'appareil
- Procéder à l'analyse et mesure

3.2 Granulométrie

- Faire sécher les matériaux (résidus minier, zéolites) à l'étuve à 60 ± 5 °C pendant 72 heures
- Peser 500g
- Installer la colonne des tamis par ordre croissant en commençant avec les ouvertures de tamis les plus faibles en bas (No 4 > No 8 > No10 > No 50 > No 100 > No 200 ou 5mm > 2.5 mm...>80µm)
- Verser le matériau sur le tamis supérieur et agitez pendant à peu près 5 minutes.
- Peser des refus accumulés des tamis en commençant par le 1er tamis en haut.
- Calculer les différents pourcentages afin de tracer la courbe granulométrique

- Exemple de tableau à remplir pour le calcul

No tamis	Ouverture des tamis (mm)	Refus partiel (g)	Refus cumulé (g)	Refus cumulé (%)	Tamisa cumulé (%)
4	5	m_1	m_1	$R_1 = \left(\frac{m_1}{M}\right) \times 100$	$T_1 = 100 - R_1$
		m_2	$m_1 + m_2$	$R_2 = \left(\frac{m_2}{M}\right) \times 100$	$T_2 = 100 - R_2$
		m_3	$m_1 + m_2 + m_3$	$R_3 = \left(\frac{m_3}{M}\right) \times 100$	$T_3 = 100 - R_3$

3.3 Humidité - Teneur en eau

(Méthode D 2216-98 ; ASTM, 1995)

- Sélectionner et identifier une coupelle
- Placer la coupelle dans l'étuve pendant 15 min à $60 \pm 5^\circ \text{C}$
- Peser la coupelle et enregistrer la masse
- Laisser refroidir pendant 1h au dessiccateur
- Peser 20g d'échantillon et l'étaler sur toute la surface de la coupelle
- Placer la coupelle avec l'échantillon dans l'étuve au moins pendant 72 h à température $60 \pm 5^\circ \text{C}$
- Laisser refroidir pendant 30 min au dessiccateur puis déterminer la masse
- Remettre la coupelle avec l'échantillon pour 1h ou plus dans l'étuve. Le changement de poids doit être inférieur à 4% ou de 50 mg, sinon répéter le cycle suivant : sécher pendant 1 h ou plus, refroidir 30min au dessiccateur et peser

3.4 Densité apparente (Bulk density)

- A l'aide d'un pied à coulisse, mesurer le diamètre et la hauteur du cylindre pour obtenir le volume du cylindre qui sera utilisé pour calculer le volume de sol (résidu).
- Enfoncer le cylindre dans la chaudière contenant les résidus en suivant le même principe que si les mesures étaient effectuées sur le terrain pour prélever une masse de sol.
- Placer le cylindre dans une coupelle et enlever les excédents de sol pour avoir un volume correspondant aux dimensions du cylindre
- Placer la coupelle avec l'échantillon dans l'étuve au moins pendant 72 h à température 60 ± 5 °C.
- A l'aide d'un pied à coulisse, mesurer le diamètre et la hauteur du cylindre pour obtenir le volume du cylindre qui sera utilisé pour calculer le volume de sol (résidu)

4. Mesure des paramètres chimiques/électrochimiques

4.1 pH, ORP, et conductivité

- Calibrer le conductivimètre avec une étalon de calibration pour la mesure de conductivité 1413 $\mu\text{mhos/cm}$
- Calibrer le pH-mètre avec les solutions tampons (pH 4,0 ; 7,0 et 10,0)
- Calibrer l'électrode du potentiel avec solution de vérification d'oxydoréduction 420 mv
- Corriger le potentiel d'oxydo-réduction en ajoutant 204 à la mesure de l'électrode en platine

$E_h = \text{Mesure électrode platine} + 204$

Liquides

- Homogénéiser l'échantillon en le brassant délicatement pour éviter l'oxygénation.
- Transvider 100 mL d'échantillon dans un tube propre.
- Agiter l'échantillon à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Laisser la mesure se stabiliser.

- Enregistrer les données lorsque la mesure est stable
- Rincer à l'eau distillée les électrodes entre chaque mesure en commençant par la conductivité.

Solides

(Méthode 4972-95a ; ASTM, 1995). Cette méthode utilise un mélange solide : liquide de ratio 1 :10

- Sécher à l'air le matériau à analyser
- Peser 1g de du matériau dans un bécher
- Transférer le matériau pesé dans un bécher de 100 mL
- Ajouter 10 mL d'eau déminéralisée
- Bien homogénéiser le mélange solide-liquide et laisser reposer pendant 1 h
- Centrifuger pendant 5 minutes à 12000 rpm
- Placer l'électrode de conductivité dans le surnageant et mesurer la conductivité avec le conductivimètre
- Enregistrer les données lorsque la mesure est stable
- Rincer à l'eau distillée l'électrode, entre deux lectures de conductivité pour des solutions différentes
- À la fin, nettoyer l'électrode du conductivimètre
- Procéder de la même manière avec la mesure du pH et d'ORP et les remettre dans leur solution de conditionnement

4.2 N-NH₃

Méthode – Dosage de l'ammoniac par électrode sélective

Pour calibrer l'électrode de l'ammoniac :

- Préparer une série d'étalons d'azote ammoniacal selon les concentrations (50, 30, 15, 0.5 ppm), à partir d'une solution-mère étalon 1000 mg N/l commerciale
- Ajouter environ 0,5 mL afin d'ajuster le pH à 12 avec la solution d'ajustement pour analyse d'ammoniaque
- Préparer une solution rinçage d'environ 1 mg N/l et ajouter 0,5 mL de solution d'ajustement
- Placer 50 mL d'échantillon dans un bécher de 150 mL
- Démarrer l'agitation de l'échantillon.
- Mesurer l'ammoniaque immédiatement.
- Rincer l'électrode entre chaque mesure en commençant par la une solution rinçage puis tremper consécutivement dans deux autres béchers contenant de l'eau déionisée

4.3 Métaux

Préparation des échantillons pour analyse ICP par la méthode de digestion acide assistée par micro-ondes suivie de la détermination des métaux par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), [EPA 3051]

- Digestion pour les échantillons solides (biosolides, résidus, feuilles)
 - Broyer le matériau à la pulvérisette pour atteindre la granulométrie nécessaire
 - Peser un échantillon adéquat pour analyse

Cette méthode est destinée aux échantillons de taille $200\ \mu\text{m} < D_{90} < 10\ \text{mm}$. Les méthodes citées dans le titre nécessitent une granulométrie 80 % passant $200\ \mu\text{m}$. Les échantillons satisfaisant déjà ce critère ne sont que séchés et homogénéisés. Pour les solides, une digestion doit être effectuée avant l'analyse ICP

Cette méthode est destinée aux échantillons de taille $200\ \mu\text{m} < D_{90} < 10\ \text{mm}$. Elle est applicable la taille de particule de 80% passant doit être $200\ \mu\text{m}$. Les échantillons répondant déjà à ce critère sont seulement séchés et homogénéisés. Pour les solides, une digestion doit être effectuée avant l'analyse ICP

4.4 Carbone total (C_{total}) et Soufre total (S_{total})

(Méthode MA. 310 - CS 1.0 du CEAEQ B 5310 ; APHA, 2005)

- Préparer l'échantillon (résidus minier, biosolides, feuilles)
- Broyer l'échantillon 0,149 mm (maillage n°100)
- Peser 5g d'échantillon et mettre dans un creuset en céramique
- Peser des étalons avec 0,9g de tungstène, 0,6g de fer et environ 130 mg d'échantillon standard ou étalon certifié (dont on connaît exactement le pourcentage en soufre et en carbone à basse teneur et à haute teneur) mis ensemble dans un creuset en céramique
- Calibrer le four à induction avec ces étalons pour au moins 2 fois jusqu'à avoir une erreur de moins de 5%
- Insérer l'échantillon préalablement préparé dans le four Leco calibré à haute température (680°C)
- Analyser l'échantillon plusieurs fois (2 fois en moyenne) jusqu'à obtenir deux valeurs qui ne diffèrent pas l'une de l'autre de plus de 5% et enregistrer les valeurs à chaque fois

Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et valorisation des solides résiduels
contaminés en végétalisation

Partie expérimentale du projet de recherche :

A.2 Protocole du traitement en batch de N-NH₃ présent dans des effluents
synthétiques et réels par la clinoptilolite

Présenté par

Ricot Saint-Aimé

Maîtrise

en génie minéral

sous la direction de Carmen M. Neculita

et la co-direction de Marie Guittonny

Hiver 2022

Sommaire

Objectif de travail

Étapes des travaux

Étape 1 : acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Étape 2 : préconditionnement de la zéolite

Étape 3 : préparation de l'effluent synthétique

Étape 5 : mesures des paramètres et caractérisations

Étape 6 : collecte des données

Références

Protocole du traitement en batch de N-NH₃ provenant des effluents synthétiques et réels par la clinoptilolite

- Objectif de travail

L'objectif de ce travail est de conduire une expérience en laboratoire afin de traiter l'azote ammoniacal (N-NH₃) présent dans des effluents miniers. L'objectif de base est de faire une série d'essais en mode batch afin d'évaluer la performance de la clinoptilolite à enlever le N-NH₃ des effluents miniers (synthétiques et réels).

- Étapes des travaux

Les étapes de préparation et d'exécution qui seront effectuées pour mener à bien les travaux sont les suivantes :

Étape 1 : Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Étape 2 : Conditionnement de la zéolite

Étape 3 : Préparation de l'effluent synthétique

Étape 4 : Montage des essais

Étape 5 : Mesures des paramètres et caractérisations

Étape 6 : Collecte des données

Étape 1 : Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Tableau A1 : Matériels, réactifs et matériaux

Description	
Matériels	
- Agitateur	- Barreaux magnétiques
- Balances de 0,01 g et de 0,000 1 g de précision (préalablement calibrées)	- Bêchers (100 mL, 300 mL, 500 mL, 1000 mL)
- Entonnoir (60-80 mm d'ouverture avec 3-10 mm d'embouts)	- Coupelles en plastique jetables (38/25 mm et 63,3/127 mm)

Description

- | | |
|---|---|
| - Flacons volumétrique 500 mL | - Plat magnétique |
| - Micropipette avec embouts (0,1µL-10 mL) | - Fioles de 500 mL, 1000 mL |
| - Papier filtre de 0,45µm (filtre whatman (no. 42)) | - Rubans de laboratoire à usage général |
| - Pissette | - Pot (mason) de 1 L |
| - Seringues jaugées en plastiques (volume 10 mL, 20 mL) | - Spatule, cuillère |

Réactifs

- | | |
|--|--|
| - Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) | - Chlorure de sodium (NaCl) |
| - Hydroxyde de sodium (NaOH) | |

Matériaux

- Zéolite (Clinoptilolite)

Étape 2 : Conditionnement de la zéolite

1. Prélever 10 g de zéolite à conditionner
2. Placer l'échantillon dans un récipient avec 100 mL d'une solution de 2 mol/L de NaCl (adapté de Inglezakis et al., 2001)
3. Agiter vigoureusement à 150 rpm à température constante de 20 °C pendant 24 h
4. Laver l'échantillon avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'aucune présence d'ions chlorure ne soit indiquée dans la solution de lavage en utilisant un test au AgNO_3 (Gutiérrez-Segura et al., 2009)
5. Sécher à température ambiante.

Étape 3 : Préparation de l'effluent synthétique

Préparation de l'effluent synthétique sans ajout de salinité (NaCl)

- Préparer l'effluent synthétique selon la concentration en N recherchée,
- Par exemple pour obtenir une concentration en N-NH₃ de 50 mg/L en utilisant le chlorure d'ammonium
- Mettre 250 mL d'eau distillée dans une fiole de 1000 mL préalablement rincée à l'eau distillée
- Peser alors 157,04 g de NH₄Cl
- Dissoudre la masse donnée de chlorure d'ammonium pour avoir la concentration à obtenir dans la solution
- Compléter le volume de la solution à 1 L
- Ajuster le pH, au besoin avec du NaOH (0,1 M)
- Répéter ces étapes pour une autre concentration en N-NH₃ désirée

Préparation de l'effluent synthétique avec ajout de salinité (NaCl)

- Préparer l'effluent synthétique selon la concentration en N recherchée,
- Par exemple pour obtenir une concentration en N-NH₃ de 300 mg/L en utilisant le chlorure d'ammonium
- Mettre 250 mL d'eau distillée dans une fiole de 1000 mL préalablement rincée à l'eau distillée
- Peser 0,95 g de NH₄Cl
- Peser 30 g de NaCl
- Dissoudre la masse donnée de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium pour avoir la concentration à obtenir dans la solution
- Compléter le volume de la solution à 1 L
- Ajuster le pH, au besoin avec quelques gouttes de NaOH (0,1 M)

- Répéter ces étapes pour une autre concentration en N-NH₃ désirée

Étape 4 : Montage des essais (adapté de Gao et al., 2018; Huang et al., 2010; Mazloomi et Jalali, 2016)

Peser 16 g de zéolite (clinoptilolite conditionnée) et mettre dans un bécher de 1L

- Ajouter 500 mL d'effluent synthétique dans le récipient contenant la clinoptilolite conditionnée
- 1 contenant avec l'effluent synthétique est monté et 2 sont des duplicatas
- Agiter à 150 rpm
- Ajuster le pH avec quelques gouttes de NaOH (0,1 M)
- Maintenir le pH à 7 et la température à un niveau constant de 20±1 °C pendant toute la durée de l'expérience
- Répéter l'opération à chaque fois sans oublier d'étiqueter chaque récipient jusqu'au traitement de la quantité d'effluent nécessaire
-

Étape 5 : Mesures des paramètres et caractérisations

- Dupliquer les essais en batch pour chaque type d'effluent minier
- A la fin de l'essai, filtrer l'effluent traité contenant le N-NH₃ sur un filtre Whatman (No. 42) pour enlever la zéolite
- Analyser l'effluent avant et après traitement en prélevant un volume approprié pour chaque analyse selon la fréquence des analyses qui est indiquée
 - Paramètres électrochimiques et chimiques à mesurer: pH, Eh, CE, N-NH₃, métaux totaux

Étape 6 : Collecte des données

- Calculer le rendement d'enlèvement de N-NH₃

$$\text{Rendement d'enlèvement (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

C₀ : Concentration initiale en N-NH₃ (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre en N-NH₃ (mg/L)

- Calculer la quantité d'ammonium adsorbée (q_e en mg/g)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V$$

V : volume d'effluent (L)

m : masse de zéolite (g)

- Utiliser les équations de Freundlich et Langmuir pour ajuster les données de sorption

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{Freundlich})$$

k_F : Constant de Freundlich indiquant la capacité d'adsorption de la zéolite (mg/g)

n : paramètre empirique lié à l'intensité de la sorption

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{M k_L} + \frac{C_e}{M} \quad (\text{Langmuir})$$

k_L : Constant de Langmuir (L/mg)

M : capacité d'adsorption maximum de la zéolite (mg/g)

32 g de zeolite → 1 L

544 g de zeolite → 17 L (volume d'effluent / chaudière de 17 L à traiter)

- **Traiter environ 34 L d’effluent (à raison de 32 g de zéolite pour 1 L d’effluent) afin d’ajuster les quantités ci-dessus pour avoir au moins 1 kg de zéolite pour les essais de végétalisation et les analyses après le traitement des effluents.**

Références

1. Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M. et Colín-Cruz, A. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 1227-1235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>
2. Huang, H., Xiao, X., Yan, B. et Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 247-252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.156>
3. Inglezakis, V. J., Papadeas, C. D., Loizidou, M. D. et Grigoropoulou, H. P. (2001). Effects of pretreatment on physical and ion exchange properties of natural clinoptilolite. *Environmental technology*, 22(1), 75-82. <https://doi.org/10.1080/09593332208618308>
4. Mazloomi, F. et Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 240-249. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.001>



Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et valorisation des solides résiduels
contaminés en végétalisation

Partie expérimentale du projet de recherche :

A.3 Protocole derécupération de la biomasse MBBR

Présenté par

Ricot Saint-Aimé

Maîtrise

en génie minéral

sous la direction de Carmen M. Neculita

et la co-direction de Marie Guittonny

Hiver 2022

Protocole de récupération de la biomasse MBBR

- Objectif de travail

L'objectif de ce travail est de conduire une expérience en laboratoire afin de récupérer de la biomasse issue d'effluents miniers traités biologiquement par MBRR. L'objectif de base est de faire la filtration puis le séchage d'un effluent chargé en matières solides avec des concentrations en solide de l'ordre de 1 %, soit 10 g/L de biomasse.

Matériel

- Unité de filtration par succion
- Pissette
- Filtre 0,7 μm pour l'unité de filtration
- Balance analytique (0,01 g)

Étapes des travaux (adapté de Moore et al., 2022)

Les étapes de préparation et d'exécution qui seront effectuées pour mener à bien les travaux de récupération de la biomasse MBBR de sont les suivantes:

Étape 1 : Déshydratation mécanique

- Réaliser la déshydratation la biomasse MBBR par filtration sous vide en plaçant l'eau des chaudières dans l'unité de filtration avec un filtre 0,7 μm préalablement pesé.
- Peser les biosolides après filtration afin d'avoir la masse humide.
- Conserver à 4°C entre 1 et 14 jours au besoin avant séchage.

Étape 2 : Séchage

- Sécher les biosolides à l'air (sous hotte) à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durant 2 semaines jusqu'à atteindre une masse constante.

Étape 3: Broyage

- Broyer les biosolides séchées afin qu'elles passent le tamis de 2 mm (305x40 mm, ou 2 mm maille).
- Broyer environ 10 à 15g à la pulvérisette pour la caractérisation.

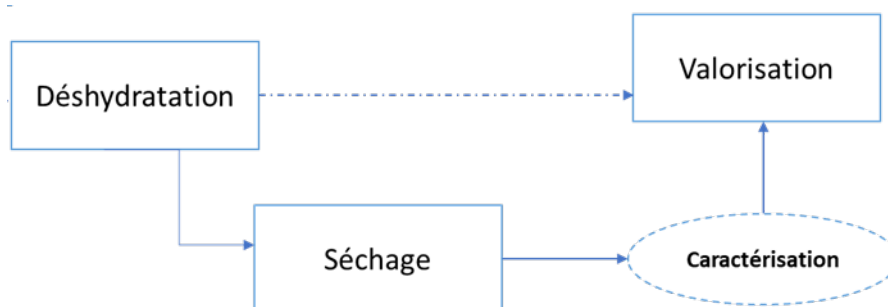
Étape 4 : Détermination de la teneur en eau

- Prélever un échantillon et le faire sécher au four à 60°C pendant 72 heures.
- Peser la masse après séchage.

Étape 5 : Caractérisation

Voir le protocole d'analyse et de caractérisation des matériaux (A.1) afin de procéder à la caractérisation de la biomasse MBBR pour :

- | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1. pH | 2. Carbone total (C_{total}) | 3. Soufre (S_{total}) |
| 4. Azote total (N_{total}) | 5. $N-NH_4$ | 6. Métaux traces |



- Schéma du processus de récupération de la biomasse MBBR

Reference

Moore, A., Smith, E., Bary, A. et Sullivan, D. M. (2022). Biosolids processing effect on sulfur plant availability. Soil Science Society of America Journal. <https://doi.org/10.1002/saj2.20379>



Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers et valorisation des solides résiduels
contaminés en végétalisation en végétalisation

Partie expérimentale du projet de recherche :

A.4 Protocole pour les essais de végétalisation sur les résidus miniers

Présenté par

Ricot Saint-Aimé

Maîtrise

en génie minéral

sous la direction de Carmen M. Neculita

et la co-direction de Marie Guittonny

Hiver 2022

Sommaire

I. Objectif de travail

II. Étapes des travaux

- Étape 1: Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires
- Étape 2: Mesure des paramètres et caractérisation de chaque matériau et des mélanges avant les essais de végétalisation
- Étape 3: Constitution des mélanges pour les différents traitements des résidus Goldex
- Étape 4: Dispositif RCBD et caractérisation des mélanges
- Étape 5: Constitution du mélange B
- Étape 6: Acclimatation, semis et arrosage
- Étape 7: Évaluation de la contamination des eaux de surface
- Étape 8: Évaluation de la croissance des plantes et leur teneur en éléments minéraux

I. Objectif de travail

Les objectifs de ce travail en laboratoire sont de :

1. Comparer comme amendement dans la végétalisation afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques d'un résidu minier non générateur d'acide (Goldex) :
 - i. une zéolite naturelle (clinoptilolite) saturée en ammonium provenant d'un effluent synthétique,
 - ii. une zéolite naturelle (clinoptilolite) saturée en ammonium provenant d'un effluent réel,
 - iii. de la biomasse MBBR issue du traitement biologique de l'azote ammoniacal des effluents miniers
 - iv. un engrais commercial (NPK)
 - v. une terre végétale (commerciale)
2. Étudier le potentiel de contamination résiduelle de l'eau de surface des résidus amendés, et des plantes, par la zéolite saturée en ammonium et la biomasse MBBR.

II. Étapes des travaux

Les étapes de préparation et d'exécution qui seront effectuées pour mener à bien les travaux sont les suivantes :

Étape 1 : Acquisition des matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Tableau A2 : Matériels, réactifs et matériaux nécessaires

Matériels

- | | |
|---|---|
| - Balances de 0,01 g et de 0,000 1 g de précision (préalablement calibrées) | - Seringues jaugées en plastiques (volume 10 mL, 20 mL) |
| - Pots (1,3 L) | - Agitateur, |
| - Lampe de croissance pour plantes | - Barreaux magnétiques |
| - Micropipette avec embouts (0,1 µl- 10 mL) | - Bécher |
| - Plat magnétique | - Pissette |

Matériaux

- Résidus miniers
- Engrais NPK
- Semences (mélange B)
- Biomasse MBBR
- Zéolite naturelle (Clinoptilolite) saturée en ammonium

Étape 2: Mesure des paramètres et caractérisation de chaque matériau et des mélanges avant les essais de végétalisation

- Caractériser les matériaux (Voir protocole d'analyse et de caractérisation des matériaux (A.1))
 - Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : pH de la pâte, Eh, C/S, métaux totaux, N total, total P
 - Mesurer les paramètres physiques : CEC, Gs, Ss, teneur en eau
 - Mesurer les paramètres hydrauliques : porosité, perméabilité/conductivité hydraulique
- Analyser les eaux de surface pendant et après les essais de végétalisation
 - Mesurer les paramètres chimiques/électrochimiques : acidité, alcalinité, pH, Eh, métaux totaux, N-NH₃, nitrites, nitrates, sulfates, phosphates, chlorures, bromures
- Déterminer la teneur en éléments minéraux et évaluation de la croissance des plantes

Étape 3 : Constitution des mélanges pour les différents traitements des résidus Goldex

- Calculer la quantité d'amendement ou fertilisant à apporter par pot en utilisant les équation (1) et (2)

$$\text{Dose d'amendement} = \frac{\text{Dose cible}}{\text{Concentration } N_{\text{total}}} \quad (1)$$

$$\text{Quantité d'amendement} = \frac{\text{Dose amendement}}{10 \times \text{Surface du pot}} \quad (2)$$

- Dose d'amendement (kg/ha)
- Dose cible ou dose de N total visée (kg/ha)
- Concentration N_{total} : Concentration de N total dans l'amendement ou de fertilisant (%)
- Quantité d'amendement (g/pot)
- Surface du pot (m²)

- Utiliser les matériaux suivants : Clinoptilolite saturée en N-NH₃ provenant d'un effluent synthétique (N-ZS), biomasse MBBR, Engrais (NPK), Clinoptilolite saturée en N-NH₃ provenant d'un effluent réel (NZR), et Control (aucun ajout)
- Constituer les mélanges (traitement des résidus miniers) selon le tableau
- Mixer le mélange constitué dans un bac pour bien homogénéiser
- Mixer chaque mélange constitué dans un bac pour bien homogénéiser (un bac par mélange)
- Remplir les pots pour chaque mélange/ traitement

Tableau A3 : Constitution des mélanges pour les différents traitements

Matériaux (amendement ou de fertilisant)	Dose de N total visée (kg/ha)	Quantité de d'amendement ou de fertilisant (g/pot)	Quantité de résidus miniers (g)	Quantité du mélange de résidus miniers avec ou sans amendement (kg)
ZNS	100	60,6	1339,4	1,4
ZNR		60,6	1339,4	
Biomasse MBBR		0,92	1399.1	
Engrais commercial (en azote)		1,78	1398.22	
Résidus miniers	0	0	1400	

Étape 4 : Dispositif RCBD et caractérisation des mélanges

- Identifier les pots pour les différents traitements et blocs
- Placer les pots selon le dispositif RCBD
- Choisir 4 blocs pour les différents traitements et caractériser les mélanges
- Déterminer : pH, Eh, conductivité, métaux totaux, N-NH₃, Nitrates, Total N, Total P, S/C

Nombre d'échantillons : 4 blocs* 6 pots par bloc = 24 échantillons

(Voir protocole d'analyse et de caractérisation des matériaux)

Étape 5 : Constitution du mélange B

- Préparez un mélange B selon le tableau en utilisant une balance de précision pour peser les différentes semences pour avoir un taux d'ensemencement du mélange B de 200 kg/ha
- Placez-les dans des coupelles en plastique identifiées par semence

Tableau A4 : Constitution du mélange B

Nom des espèces	% massique du mélange B	Masse de semence (mg)/pot
Avoine (<i>Avena sativa</i>)	50	108,2
Mélilot blanc (<i>Melilotus albus</i>)	20	43,3
Fétuque (<i>Festuca rubra</i>), Pâturin des prés (<i>Poa pratensis</i> L.) Ray-grass (<i>Lolium perenne</i>)	30	64,9

Étape 6 : Acclimatation, semis et arrosage

- Laisser les mélanges/traitements pendant une période d'acclimatation de 7 jours
- Arroser tous les jours avec 10 mL par pot
- Après la période d'acclimatation, prendre chaque semence et faire un semis à la main dans les pots
- Continuer à arroser tous les jours avec 10 mL par pot

Étape 7 : Évaluation de la contamination des eaux de surface

Pour atteindre l'objectif 2 de ces essais qui est d'étudier le potentiel de contamination résiduelle de l'eau interstitielle des résidus miniers amendés et des plantes, par la zéolite naturelle saturée en ammonium et les biomasses MBBR, des analyses des eaux de surface ont été réalisées pendant et après les essais de végétalisation.

1. Réaliser trois (3) des essais d'évaluation de la contamination des eaux de surface au jour 14, jour 28, et jour 90 (à la fin de l'essai) sur les différents traitements

- Choisir 3 blocs pour les différents traitements pour réaliser les 3 essais d'évaluation de la contamination des eaux de surface
- Arroser le pot lentement à l'aide du cylindre jusqu'à dépasser la capacité au champ
- Récupérer dans un plat l'excédent d'eau d'arrosage du pot
- Procéder rapidement à l'analyse des paramètres pouvant être variés
- Laisser les blocs choisis à une humidité similaire aux autres blocs (ex. 80 %)
- Reprendre les arrosages comme pour les autres blocs
- Suivre les mêmes étapes pour chaque essai

Nombre d'échantillons : 3 blocs* 6 pots par bloc* 3 essais de lixiviation = 54 échantillons

2. Réaliser les analyses suivantes sur le lixiviat des trois essais

- | | | |
|-----------------------|-------------------|---------|
| - Alcalinité | pH, Conductivité, | Eh |
| - N-NH ₃ , | Total N, | Total P |
| - Métaux totaux | | |

(Voir protocole d'analyse et de caractérisation des matériaux)

Étape 8 : Évaluation de la croissance des plantes et leur teneur en éléments minéraux

Après les essais de végétalisation

1. Choisir les pots dans les 4 blocs pour les différents traitements où les mélanges ont été initialement caractérisés
2. Faire une évaluation de la croissance des plantes en mesurant :
 - a) **L'indice de surface foliaire (LAI)**
 - Trier des parties aériennes des différentes espèces ou groupes d'espèces de morphologie similaire (par ex. combiner les Poacées) prélevées sur chaque échantillon (pot) d'un même traitement.
 - Utiliser le LI3100 Area meter pour scanner la surface foliaire de chaque espèce ou groupe d'espèces de morphologie similaire
 - Sécher à l'étuve entre 60 et 100 °C jusqu'à masse constante puis peser pesée pour déterminer la masse foliaire sèche

- Considérer la somme des surfaces foliaires de chaque espèce ou groupe d'espèces de morphologie similaire / surface par échantillon et ramener les valeurs trouvées au mètre carré afin de calculer le LAI global par traitement

b) La densité de longueur de racines (RLD)

1. Laver les résidus miniers après traitement pour chaque échantillon et extraire les racines.
2. Scanner les racines.
3. Analyser les scans avec Winrhizo pour obtenir les traits racinaires : longueur et volume des racines dans chaque échantillon; entrer les volumes calculés pour chaque pot.
4. Calculer le RLD pour chaque échantillon (pot) en divisant la longueur totale de racine par le volume de sol dans le pot.

c) La teneur en métaux et composés inorganiques

- Mesurer dans les feuilles et tiges en réalisant les analyses suivantes : Total N, total P, et métaux totaux

(Voir protocole d'analyse et de caractérisation des matériaux)

Nombre d'échantillons : 3 blocs* 3 espèces* 6 pots par bloc = 36 échantillons

ANNEXE B VIABILITÉ DES SEMENCES

Tests de viabilité des semences, semis et arrosage

1. Tests de germination pour évaluer la viabilité des semences pour chaque espèce (durée : 1-2 semaine)

- Identifier une d'une boîte de pétri pour chacune des semences à tester ainsi que la date de mise en test
- Disposer une ou deux couches de papier buvard au fond de la boîte de pétri
- Humidifier la/les couche(s) de papier avec une pipette en faisant attention de ne pas la (les) détremper
- Vérifier l'humidité en retournant la boîte car l'eau ne doit pas s'écouler, sous risque de pourriture des semences.
- Placer les semences à tester, de manière homogène sur le papier en laissant au moins un espace de 3 fois tailles de la graine
- Placer la boîte de pétri dans un environnement chaud, humide à l'obscurité avec un couvercle transparent pour garder l'humidité et créer un microclimat.
- Placer à une température entre 18°C et 23°C
- Hydrater le papier absorbant tous les jours environ ou quand le papier commence à se dessécher en évitant le détremper.
- Compter les plantules en les enlevant, tous les 3-4 jours selon l'avancée de la germination.
- Calculer le taux de germination

$$\text{Taux de germination (\%)} = \frac{\text{Nombre de semences germées} \times 100}{\text{Nombre de semences testées}}$$

Référence

[http://www.agrobioperigord.fr/upload/biodiv/web \[FICHE\]GERMI.pdf](http://www.agrobioperigord.fr/upload/biodiv/web [FICHE]GERMI.pdf)

Table B.1 Résultats des tests de germination

Tests de germination réalisés du 13 au 27 juin 2022				
Espèces	Nombre de graines		Taux de germination (%)	Moyenne
	semées	germées		
A. sativa	20	20	100	93,3
	20	18	90	
	20	18	90	
<i>M. albus</i>	20	19	95	81,7
	20	16	80	
	20	14	70	
Mélange de Poacées	20	16	80	83,3
	20	16	80	
	20	18	90	

ANNEXE C ILLUSTRATIONS ET PHOTOS PRISES DURANT LES ESSAIS



Figure C.1 Production de zéolite riche en N

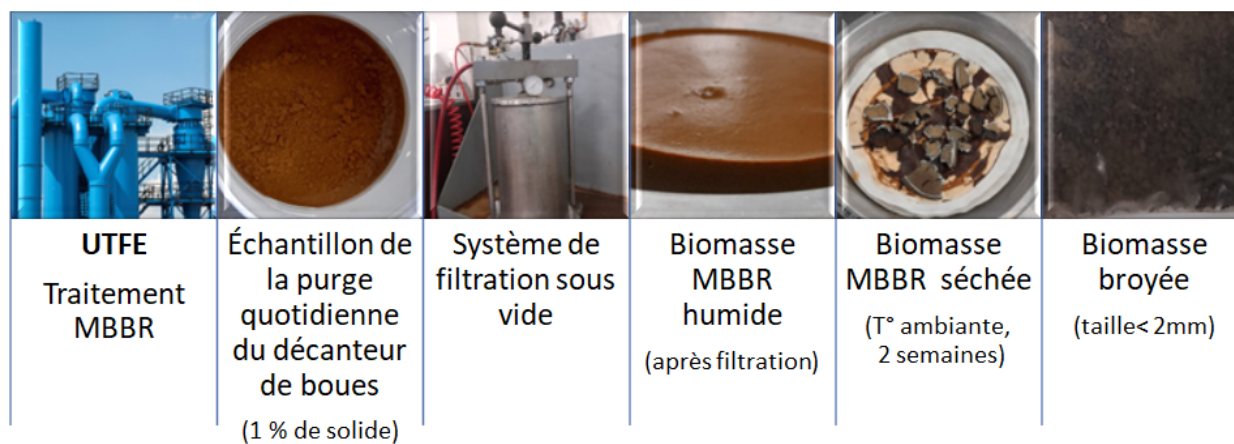


Figure C.2 Production de biomasse MBBR



(10 blocs x 6 traitements)

Figure C.3 Photo du dispositif en blocs complets aléatoires (RCBD)



Figure C.4 Croissance du mélange de Poaceae et légumineuse à 45 jours

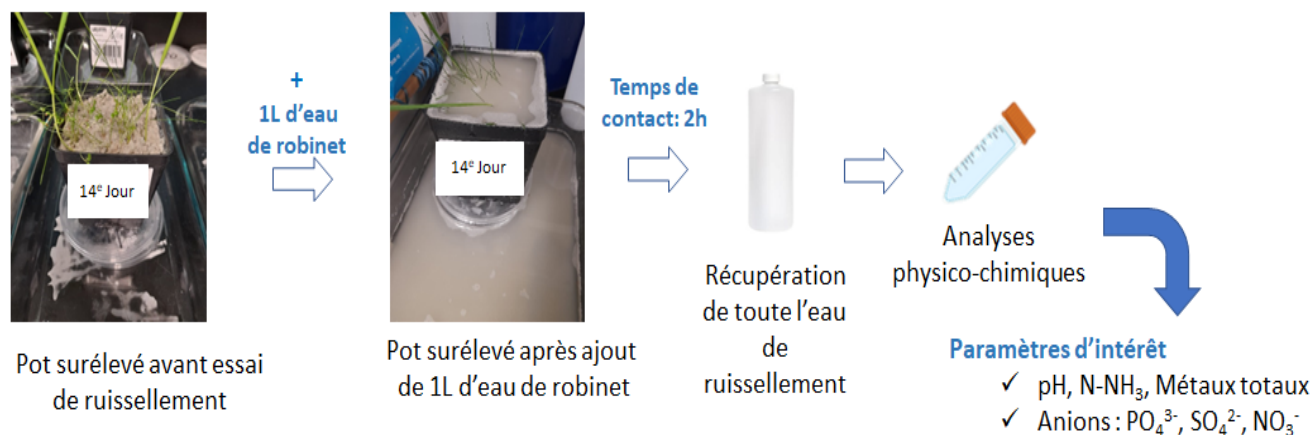
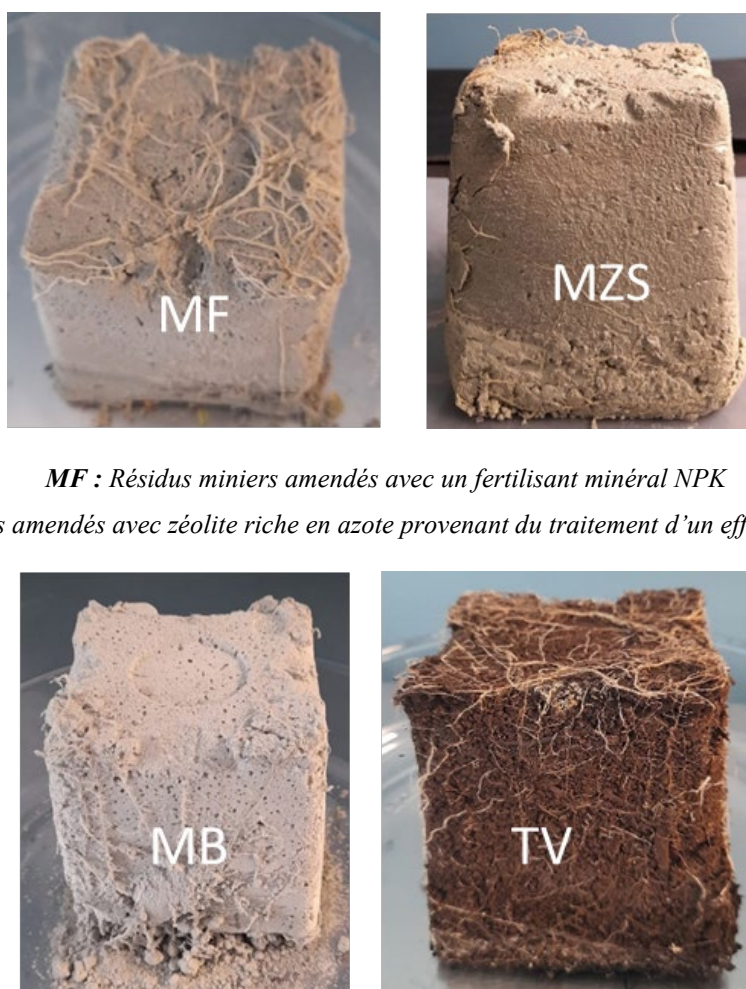


Figure C.5 Évaluation de la qualité de l'eau de ruissellement au 14^e jour



MB : Résidus miniers amendés avec de la biomasse MBBR

TV : Terre végétale commerciale

Figure C.6 Échantillons de sol et racines

ANNEXE D CONCENTRATIONS FOLIAIRES EN NUTRIMENTS ET ÉLÉMENTS TRACES

Tableau D.1 Concentrations moyennes foliaires en nutriments et éléments traces par espèce à la fin de l'expérience

Plantes	Traitements	P (g/kg)	K (g/kg)	Mg (g/kg)	Ca (g/kg)	Al (mg/kg)	Hg (µg/kg)	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)
<i>A. sativa</i>	MT	0,9 (0,2) a	27,4 (1,2) a	1,7 (0,3) ab	4,6 (1) a	235,5 (93,5) c	13,5 (3,6) b	55,9 (23,1) c	6,1 (4,3) a	0,5 (0,2) b	4,6 (1,8) c
	MZS	0,6 (0,1) b	22,1 (1,2) a	1,3 (0,2) a	3,4 (0,8) a	108,8 (19) ab	7,8 (1,4) a	22,3 (10,8) abc	2,9 (1,9) a	0,1 (0,1) a	1,9 (0,8) abc
	MZR	0,6 (0,1) b	26,4 (3,4) a	1,6 (0,2) a	4,1 (1,5) a	156,9 (56,2) bc	8,7 (2,5) ab	38,6 (16,1) bc	5,3 (2,2) a	0,3 (0,14) ab	3,7 (1,6) bc
	MB	1,5 (0,1) a	29,3 (3,3) ab	2,1 (0,1) ab	5,2 (0,4) a	91,6 (8,9) ab	11 (0,4) ab	13,2 (1,9) ab	5,5 (3,9) a	0,1 (0,01) a	1,5 (0,4) ab
	MF	1,5 (0,2) b	25,1 (5,7) a	2,4 (0,2) bc	5,4 (0,4) a	104,4 (7,6) ab	8,3 (0,2) ab	24,5 (2,7) abc	1,8 (1,3) a	0,2 (0,01) a	2,1 (0,3) abc
	TV	2,9 (0,1) b	36,3 (0,8) b	1,6 (0,2) c	4,4 (0,1) a	24,9 (6) a	7,1 (1) a	2,1 (0,4) a	5,3 (1,2) a	0,1 (0,01) a	0,3 (0,3) a
<i>M. albus</i>	MB	1 (0,1) a	15,5 (1,5) b	3,6 (0,1) ab	12 (0,4) a	105,2 (4,9) a	3,9 (0,5) a	5,4 (1,4) a	3,7 (1,9) a	<0,070	0,6 (0,1) a
	MF	2 (0,3) b	9,6 (0,2) a	4,3 (0,4) b	18,5 (2,1) a	79 (26,2) a	4,5 (0,6) a	5,5 (1,5) a	1,9 (0,2) a	0,1 (0) a	0,6 (0,2) a
	TV	1,9 (0,4) b	24 (1) c	2,9 (0,6) a	14,3 (1,7) b	68,8 (47,2) a	4,1 (0,3) a	5,1 (0,9) a	9,6 (0,9) b	0,3 (0,4) ab	0,4 (0,1) a
Mélange de Poacées	MZS	0,6 (0,02) a	24,4 (3,2) a	1,5 (0,2) a	6,2 (1,1) a	246,6 (99,8) a	10,7 (1,2) a	3,4 (0,1) ab	13,3 (1,3) a	<0,07	2,6 (1,1) a
	MZR	0,7 (0,04) b	26,7 (3,4) a	1,9 (0,5) ab	7,6 (2,3) a	347,6 (349,8) a	11,4 (1) a	3,5 (0,9) ab	12,6 (1,6) a	<0,07	1,6 (0,4) a
	MB	1,4 (0,3) b	29,4 (1,7) ab	2,2 (0,2) ab	6,6 (0,2) a	267,6 (164) a	9,7 (1,2) a	5,1 (1,1) b	9,6 (2,4) a	<0,07	3,6 (1,7) a
	MF	1 (0,1) a	22,8 (2,3) a	2,5 (0,3) b	7,6 (0,5) a	87,4 (24,8) a	8,7 (0,6) a	2,3 (0,9) a	8,5 (1,5) a	<0,07	1,3 (0,5) a
	TV	3 (0,2) b	34,9 (3,5) b	1,8 (0,2) ab	5,8 (0,4) a	113,6 (91,6) a	10,7 (1,7) a	2,6 (0,4) a	40 (6,4) b	0,1 (0,01)	1,3 (0,5) a

Les résultats sont exprimés sous forme de moyenne avec l'écart-type entre parenthèses (n = 3).

MZS : Résidus miniers amendés avec zéolite riche en azote provenant du traitement d'un effluent synthétique

MZR : Résidus miniers amendés avec zéolite riche en azote provenant du traitement d'un effluent réel

MF : Résidus miniers amendés avec un fertilisant minéral NPK

MB : Résidus miniers amendés avec de la biomasse MBBR

MT : Résidus miniers non amendés

TV : Terre végétale commerciale

Table D.1 Concentrations foliaires des nutriments et éléments traces par espèce à la fin de l'expérience (suite)

Plantes	Traitements	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (g/kg)	Mo (mg/kg)	Na (g/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Se (mg/kg)	Zn (mg/kg)
<i>A. sativa</i>	MT	31,3 (27,4) a	67,4 (30,1) b	3,6 (2,6) ab	62,9 (13,6) a	6 (1,5) a	1,3 (0,5) a	34,8 (19) a	9,2 (5,5) b	0,8 (0,1) a	90,8 (36,9) bc
	MZS	15,5 (19,8) a	20,3 (4,2) a	1,6 (1,2) a	131,9 (31,6) b	7,5 (2,5) ab	11 (2,9) c	18,9 (11,8) a	2,1 (1) a	0,9 (0,1) a	41,9 (23) ab
	MZR	7,2 (5,1) a	34,9 (19,1) ab	3,2 (2,4) ab	108,5 (16) b	6,7 (1,4) a	8 (1,9) bc	19,5 (7) a	1,4 (0,8) a	0,8 (0,04) a	80,5 (19,4) a
	MB	68,8 (74,4) a	38,9 (15,2) ab	7,2 (0,8) b	134,9 (6,8) b	14,2 (2,6) c	2,9 (1,2) a	48,1 (49,5) a	1,6 (0,7) a	5,9 (0,7) b	117,2 (20,3) c
	MF	0,9 (0,1) a	14,4 (1,4) a	0,3 (0,01) a	62,7 (9) a	12,5 (2,6) bc	4,6 (1) ab	10,7 (0,9) a	1 (0,3) a	0,9 (0,1) a	16,3 (4,1) a
	TV	0,6 (0,1) a	13,7 (6) a	0,1 (0,01) a	29,1 (9,8) a	4,1 (0,7) a	0,7 (0,5) a	1 (0,1) a	< 0,84	1 (0,2) a	40 (10,6) ab
<i>M. albus</i>	MB	0,5 (0,1) a	18,4 (0,6) a	0,2 (0) a	31,7 (1,7) b	36,7 (3,6) b	0,5 (0,2) a	2,5 (0,4) a	< 0,84	3,1 (2,1) a	43,5 (21,3) a
	MF	0,4 (0,1) a	12 (1,4) a	0,2 (0,05) a	41,4 (6,2) b	14,1 (2,1) a	0,9 (0,6) a	2,9 (0,7) a	< 0,84	1,1 (0,1) a	35,7 (15,4) a
	TV	0,4 (0,4) a	14,5 (5) a	0,1 (0,1) a	20 (4) a	11,1 (10,2) a	0,4 (0,5) a	2 (0,6) a	< 0,84	1 (0,2) a	63,1 (13,9) a
Mélange de Poacées	MZS	128,3 (109,9) a	46,2 (20,9) a	24,2 (6,5) a	331,2 (44,6) b	12,4 (2,2) ab	5,7 (3) c	66,5 (67) a	1 (0,1) a	1,1 (0,3) a	51,2 (29,4) a
	MZR	37,7 (8,4) a	55,3 (11,9) a	17,6 (4,8) a	253,4 (31,4) ab	6,9 (3,9) a	4,3 (1,3) bc	16,9 (0,2) a	1,1 (0,5) a	1 (0,2) a	42,5 (7,2) a
	MB	256,2 (228,2) a	45,7 (9,3) a	23,5 (11,2) a	261,6 (79,5) ab	21,3 (9,7) ab	0,6 (0) ab	82,9 (69,9) a	1,1 (0,3) a	4,9 (0,8) b	36,2 (12,7) a
	MF	59,8 (36,9) a	26,7 (4,2) a	13,4 (7,6) a	140,5 (51,5) a	6,6 (0,8) a	0,6 (0,3) ab	26,7 (24,7) a	< 0,84	1 (0,1) a	34,8 (7,9) a
	TV	81,8 (88,9) a	31,1 (4,3) a	10,5 (3,1) a	132,9 (14,9) a	5,8 (2,1) a	0,4 (0,2) a	44,6 (54,9) a	< 0,84	1 (0,1) a	42,3 (6,4) a

Les résultats sont exprimés sous forme de moyenne avec l'écart-type entre parenthèses (n = 3).

MZS : Résidus miniers amendés avec zéolite riche en azote provenant du traitement d'un effluent synthétique

MZR : Résidus miniers amendés avec zéolite riche en azote provenant du traitement d'un effluent réel

MF : Résidus miniers amendés avec un fertilisant minéral NPK

MB : Résidus miniers amendés avec de la biomasse MBBR

MT : Résidus miniers non amendés

TV : Terre végétale commerciale